

Nanomagnetit-bentonit vizes közegű diszperz rendszereinek zeta-potenciáljának vizsgálata

Investigation of Zeta Potential of Water Based Nanomagnetite-Bentonite Dispersions

PINTÉR-MÓRICZ Á.¹, ZÁKÁNYINÉ MÉSZÁROS R.²

¹Miskolci Egyetem, Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet, pinter@afki.hu

²Miskolci Egyetem, Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet, zmr@afki.hu

Absztrakt. Napjaink tudományos, ipari kihívásai között jelentős szerepet kap a különböző típusú nanoanyagok stabilitásának kérdésköre, melynek kapcsán ezen anyagok és azok elegyeinek diszperz részecskék felületi, elektromos felületi tulajdonságaira és aggregálódásának mértékére gyakorolt hatásának vizsgálata kulcsfontosságú. A bentonitot és különböző nanoanyagokkal képzett kompozitját gyakran alkalmazzák például a környezetvédelemben szennyvíztisztításra, mivel a nagy fajlagos felületük miatt kiváló szorpciós tulajdonságokkal bírnak. A bentonit fúróiszap adalékanyagként történő alkalmazására vonatkozóan számos publikáció fellelhető a szakirodalomban. Használatával csökkenthető a fluidumvesztés a fúrás során, növeli a fluidum filtrációját, javítja a reológiai tulajdonságokat és a formációkárosodás is csökkenthető. A kutatások során célszerű lehet különböző típusú nanorészecskék és azok elegyeinek zeta-potenciáljának vizsgálata és elemzése különböző pH értékeknél és sótartalomnál. Kísérleteink során laboratóriumi eljárás során szintetizált nanomagnetit (NM), kationcserélt mádi bentonit (Be), valamint ezen nanorészecskék elegyeinek elektromos felületi tulajdonságait vizsgáltuk. Vizsgáltunk különböző összetételű elegyeket (9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9) különböző töménységű (0.1 M – 0.0001 M) kálium-klorid oldatban. A meghatározott zeta-potenciál értékek segítségével kiválóan jellemezhető a felületen történő részecskemegkötődés, azaz a felületi töltések változása. A fenti rendszerek viselkedését a teljes pH tartományban figyelemmel követtük, amely során a kolloidikai stabilitás szempontjából értékes adatokat nyertünk. A stabilitás kapcsán gyakorlati szempontból többféle kíváncsi felmerülhet, vannak olyan alkalmazási területek, ahol a kolloidikai szempontból stabil rendszer előnyös, bizonyos esetekben pedig a stabil rendszer megszüntetése a cél. Az általunk végzett vizsgálatok a stabilitás és annak jellemzése szempontjából kiemelt jelentőséggel bírnak [1].

Abstract. The stability of different type nanomaterials play an important role among recent scientific and industrial challenges, including the examination of the effect of polymers, surfactants and their mixture on surface and electric surface properties and aggregation extent of dispersed particles, which are of utmost importance. Bentonite and its composite with different nanomaterials are frequently used for instance in environmental protection for wastewater treatment, since due to their great specific surface area they have excellent sorption properties. There are several publications in the literature for the application of bentonite in drilling muds. By using them the fluid loss can be decreased during the drilling process, the filtration of the fluid can be increased, it also improves the rheological properties and the formation damage can also be mitigated. During research the investigation and the analysis of the zeta-potential of nanoparticles and their composites at different pH and salt content can be an interesting topic. During our experiments the electric surface properties of nanomagnetite synthesized in laboratory (NM), cation exchanged bentonite from Mád (Be) and the composite particles of these particles were investigated. Hybrid particles

of different compositions (9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9) were analyzed at different potassium chloride concentrations (0.1 – 0.0001 M). The surface adsorption on the surface, i.e. the change in the surface charge can be traced well by analyzing the obtained zeta-potential values. The behavior of such systems was observed in the full pH interval, thus, valuable data were obtained regarding the colloidal stability. As for the stability, different requirements may emerge in practice, there are application fields where the colloidally stable system is advantageous, on the other hand, in some cases, ceasing the stable system is the goal. Our investigations are of high importance in terms of stability and its characterization [1].

Kulcsszavak: nanomagnetit, bentonit, zeta-potenciál.

1. Bevezetés (Nanomagnetit-bentonit elegyek stabilitása)

A nanomagnetit (NM), az agyagásványok és a nanomagnetittel módosított agyagásványok használata a környezetvédelemben és különféle mérnöki szakterületeken egyre jelentősebbé vált az elmúlt évtizedekben. Ezeknek a tanulmányoknak a többsége bentonit alkalmazásáról tesz említést, amely nagyrészt montmorillonitból áll [2-6].

A magnetittel módosított bentonit egy lehetséges nehézfém-szorbensként használható, ezáltal szennyvíztisztításban történő alkalmazása válik lehetővé. A magnetittel történő bevonás növeli az adszorpciós kapacitást, utána pedig a közegtől való szeparáció könnyen megoldható [7]. Az ólom és a kadmium ionok hatékonyan eltávolíthatók vizes oldatukból magnetit-bentonit nanokompozit alkalmazásával. Langmuir és Freundlich típusú izotermákkal igazolták, hogy valóban nőtt az adszorpciós képesség. Lehetséges ily módon ivóvízből higany és arzén (V) eltávolítása is [8]. A magnetit-bentonit nanokompozitok (esetleg maga a nanomagnetit is) hatékonyan bizonyultak arzén (III) ionok vizes oldatból való eltávolítását tekintve is [9-10]. Más szerzők különféle, nagy fajlagos felületű magnetit-agyagásvány kompozitokat állítottak elő, melyeket szintén különböző szennyezőanyagok (akár gáz fázisban lévő szennyezők) eltávolítására használhatók [11]. Folyékony modell üzemanyagokból szerves kén eltávolítására vonatkozóan is végeztek kísérleteket magnetittel módosított felületű bentonittal [12].

A bentonitot gyakran használják pl. fűrőiszap adalékanyagként, több tanulmányban publikálták, hogy a használatukkal csökkenthető a fűrés során a fluidumveszteség [13-15], növekedhet a fluidum filtrációja [13], javulnak a reológiai tulajdonságok [16] és a formációkárosodás is mérsékelhető [15].

A nanomagnetittel való bevonás módosíthatja a bentonit részecskék felületének elektromos töltését, ezáltal változhatnak annak elektrokinetikai tulajdonságai, beleértve a zeta-potenciált és ezáltal a kolloidikai stabilitást is, amely befolyásolhatja a fűrőiszapok alkalmazhatósági spektrumát is. Ezáltal a nanomagnetit-bentonit kompozitok kolloidikai stabilitásának vizsgálata az olajipar számára is hasznos információkkal szolgálhat [12-16].

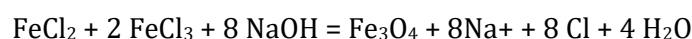
A magnetittel bevont montmorillonit hibrid részecskéknek egyedülálló mágneses tulajdonságaik vannak [17]. Az ütköző részecskék adhézióját hatékonyan megelőzhetjük a részecske felületének bevonásával, mert az adszorpciós rétegek képződése megakadályozza a részecskék aggregációját [18]. Ez lehet elektrosztatikus (megfelelő ionerősségnél és a nulla töltésponttól kellőképp távol eső pH értékeknél az elektromos kettős rétegek átfedéseként létrejövő taszítás eredményeképp az aggregáció

akadályozott), sztérikus vagy kombinált (poliionos vegyületek, pl. többértékű savak a magnetit töltéloszlását meg tudja változtatni, amely következtében az aggregáció majdnem a teljes pH tartományban gátolt). Új kompozit anyagok is szintetizálhatók, pl. magnetit részecskék agyagásványhoz való kötésével, amely során a létrejövő rendszerben az aggregáció szintén akadályozott. Két módszer áll rendelkezésre az ilyen kompozitok elkészítésére: az egyik az ellentétesen töltött montmorillonit és magnetit részecskék heterokoagulációja megfelelő körülmények között, a másik pedig a heterogén nukleáció eredményeképp megvalósuló magnetit precipitálás a montmorillonit lamellák felületén [2, 18]. A montmorillonit lamellák felületi töltése állandó, míg a magnetit részecskék felületi töltése erősen pH függő. A magnetit és a montmorillonit heterokoagulációja megfelelő pH mellett történhet (a magnetit nulla töltéspontja – ami 7,9 – alatt; de leginkább 4-es pH érték környékén, ahol a nettó felületi töltéstöbblet kellőképp nagy) és egy heterokoagulációs küszöbnek megfelelő (0,01 M) elektrolit koncentráció felett, ahol kolloidkailag stabilizált rendszerről beszélhetünk. Heterogén nukleáció esetében a vasionok felgyülemlenek a felületen a vas (II)- és a vas (III)-sók hidrolízisének eredményeképp, amely a montmorillonit töltéshiányos pontjain megvalósuló adszorpciónak köszönhető [2].

Mindezek és korábbi publikációink [19] alapján a nanomagnetit-agyagásvány hibrid részecskék szintézise, stabilizációja, elektromos felületi tulajdonságai ismertnek tekinthetők, azonban érdemes az eddigi tudományos ismereteket kiegészíteni további kolloidkémiai kísérletekkel, hogy még szerteágazóbban megismerjük ezen kompozit részecskék kolloidkémiai, azaz elektromos felületi tulajdonságait. A kutatásunk célja tehát az volt, hogy megvizsgáljuk, kolloidkémiailag hogyan viselkednek a nanomagnetit-bentonit hibrid részecskék különböző közegben (különböző ionerősség mellett, különböző nanomagnetit-bentonit arányt alkalmazva, különböző pH-nál). Jelen tanulmányban az elvégzett zeta-potenciál mérések eredményeit részletezzük és értékeljük, amely alapján bemutatjuk a nanomagnetit-bentonit kompozit részecskék elektromos felületi tulajdonságairól nyert új ismeretanyagunkat.

2. Anyagok és módszerek

A nanomagnetit szintézisére általánosan használt módszer vas (II)- és vas (III)-sók savas lúgos hidrolízise [2]. A nanomagnetit előállítása a következőképp történt [20]: vas (II)- és vas(III)-klorid oldatot készítettünk, átszűrtük 1 µm-es szűrőn és 15 percig ultrahangos keverőben kezeltük. Az oldatot összemértük, elegyítettük, ebből 0,2 mL-t 200mL desztillált vízzel és 0.14 mg zselatinnal egy 500 mL-es mérőlombikba öntöttük. Az oldatot mechanikus (nem mágneses) keverővel kevertük argon atmoszférában. 2 M-os nátrium-hidroxid hozzáadásával értük el a fekete magnetit csapadék képződését. Állandó keverés mellett adtuk ezután hozzá a 199.8 mL vas-klorid oldatot, argon átbuborékolatása mellett. Ezt követően cseppenként adagoltuk a 2 M NaOH-ot, amíg vöröses-barna csapadék nem képződött a lombik oldalán. Ezt követően az egész NaOH oldatot hozzáadtuk a lombikhoz, hogy fekete csapadékot nyerjük. Ezt követően tovább kevertük és buborékolattuk a rendszert 15 percig. Ennek eredményeképp fekete magnetit részecskék szuszpenzióját nyertük. A nettó kémiai reakció a következő volt:

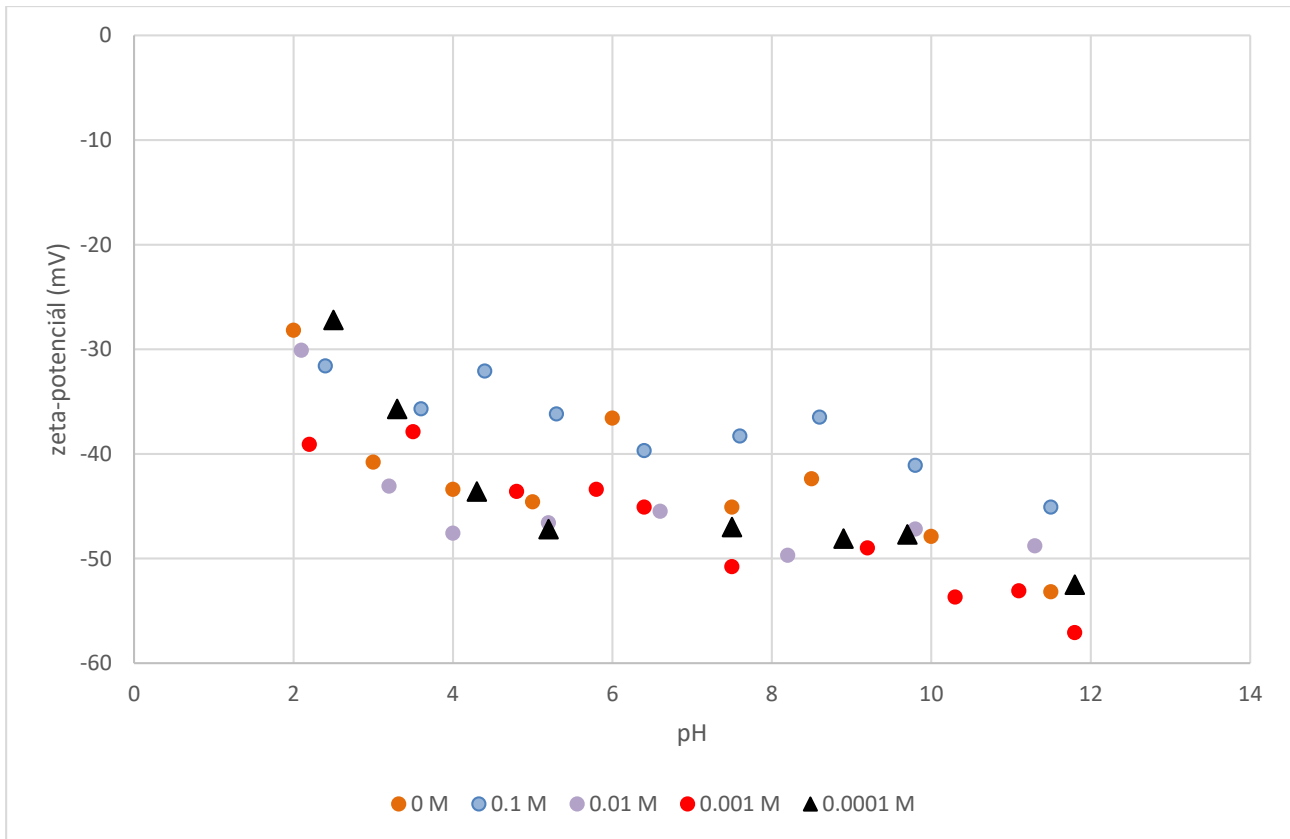


A bentonit szuszpenzió előkészítése során természetes mádi bentonitból indultunk ki, melyet őröltünk, mostunk, majd szedimentációs módszerrel frakcionáltunk. A szedimentáció során 1 hétig stabilnak bizonyult frakció átmérője 440 nm (ZetaSizer), ennél nagyobb aggregátumok is látszanak SEM felvételeken. A mintákat sósavas kezeléssel tisztítottuk, majd többször átmostuk 2x desztillált vízzel. Ezt követően az ásvány nátrium monoionos formáját készítettük el ötszöri 1 mol/L NaCl oldatos kezeléssel, majd ezt követően 1 hétig dializáltuk desztillált vízzel (amit gyakran cseréltünk), amíg el nem értük az állandó elektromos vezetőképesség értéket (0.015 mS/cm). Az ilyen módon előállított bentonit szuszpenzió koncentrációja 0.14 g/L volt.

A részecskék átlagos hidrodinamikai részecskeméretét és zeta-potenciálját a dinamikus fényszórás (DLS) módszerével, ZetaSizer Nano ZS (Malvern) készülék használatával határoztuk meg, 173 °-os szög mellett visszaszórás üzemmódban (back scattering mode). A részecskék D_m átlagos átmérőjét a fényszórás intenzitásának átlagértékeiből számítottuk ki a műszerhez tartozó program segítségével. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük el, jellemzően 6-15 V/cm elektromos mező gradiens tartományban. Az itt közölt zeta-potenciál értékek 3-6, azonos szuszpenzió végzett párhuzamos mérés átlagértékeit jelentik. Az elektroforetikus mobilitás értékek zeta-potenciállal történő átszámítása a műszerhez tartozó program segítségével történt, a Smoluchowski képlet használatával. Ennek megfelelően az itt bemutatott elektrokinetikai potenciál értékek úgy mondhatjuk effektív zeta-potenciál értékeknek felelnek meg, melyet úgy kaphatunk meg, hogy az elektroforetikus mobilitást megszorozzuk a közeg viszkozitásának és permittivitásának arányával. Ezt a procedúrát széles körben elfogadják az irodalomban, összehasonlítás céljára megfelelő, azaz alkalmas arra, hogy segítségével különféle tényezőknek/ változóknak a zeta-potenciálra gyakorolt hatását nyomom kövessük [20].

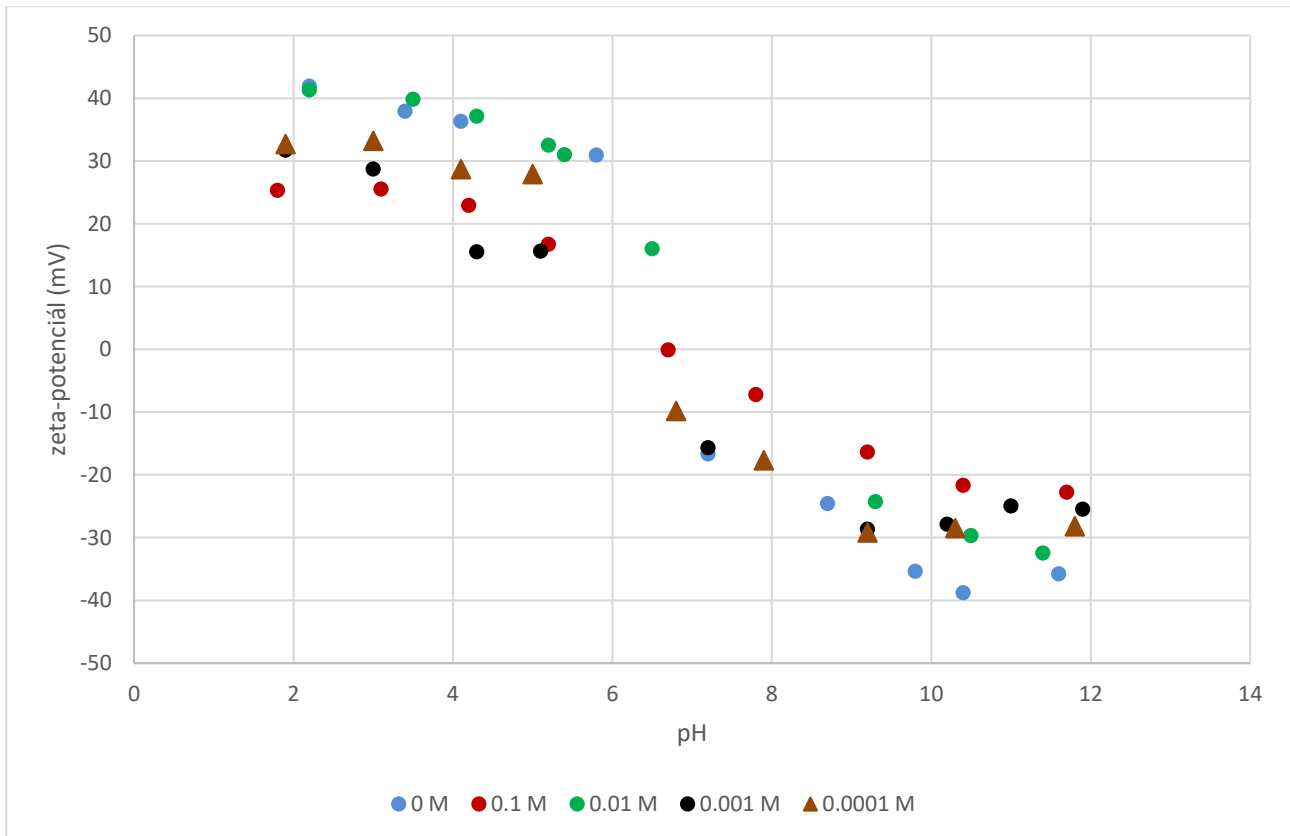
3. Eredmények

A vizsgálatok első szakaszában a bentonit és a magnetit szuszpenzió stabilitását vizsgáltuk különböző sótartalom és pH mellett külön-külön, így a kísérletek későbbi fázisaiban lehetővé vált az elkészített nanoanyag elegyek vizsgálata. A bentonit részecskék minden sótartalom mellett, minden vizsgált pH tartományban nagyfokú kolloidikai stabilitást, azaz nagy abszolút értékű (negatív) zeta-potenciált mutatnak. Nagyobb KCl-tartalom (0.1 M) mellett csökken valamelyest ez az érték, melynek oka a kettősréteg zsugorodása lehet a nagyobb ionerősség következtében. Erősen savas pH mellett a pozitív hidrogénionok okozhatnak 5-10 mV stabilitáscsökkenést (1. ábra), de ez sem tekinthető jelentős mértékűnek.



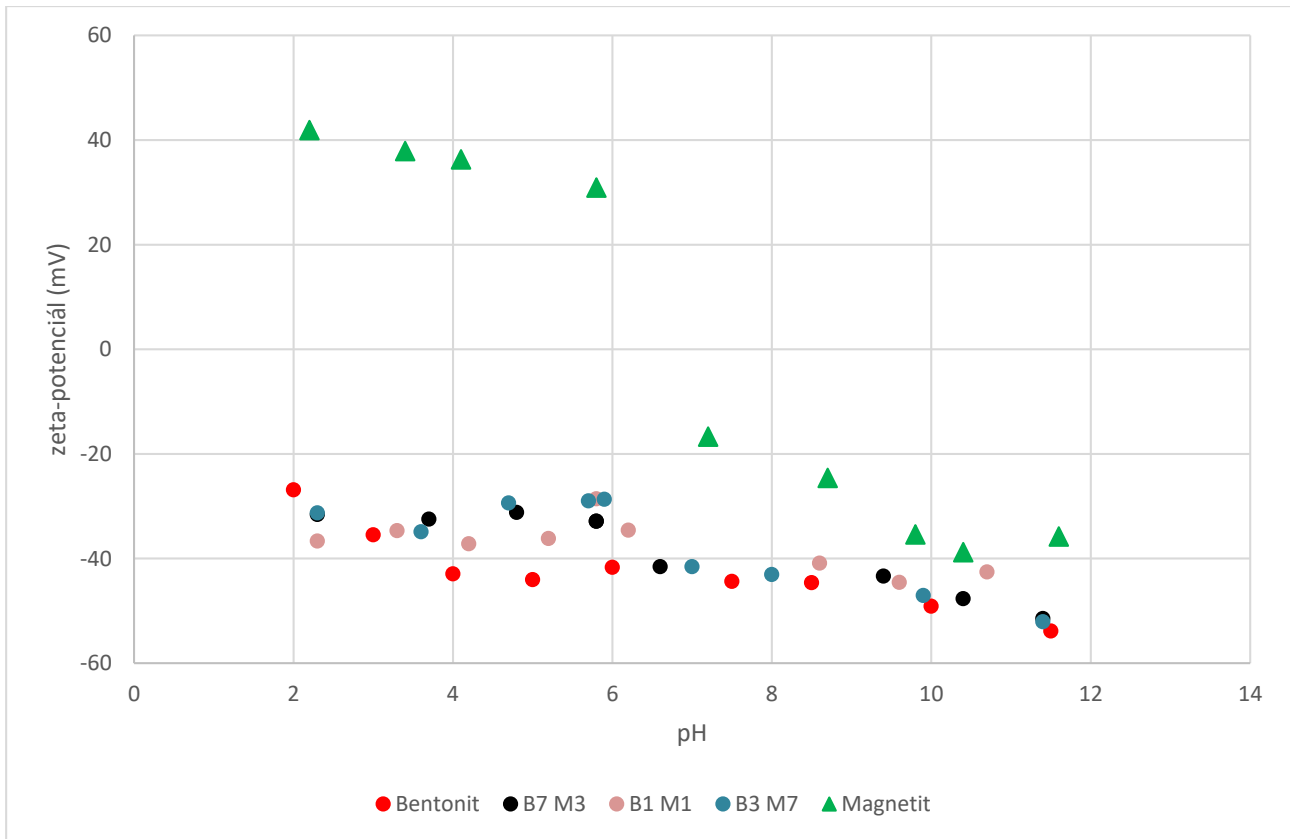
1. ábra: Bentonit szuszpenzió zeta-potenciál értékeinek változása különböző pH értékek esetén

A nanomagnetit részecskék önmagukban jellemzően pozitív felületi töltéssel rendelkező részecskék. Zeta-potenciáljuk pozitív savas és semleges közeli tartományban is. Semleges és különösen lúgos pH esetén azonban megfigyelhető az ún. áttöltődés jelensége, azaz a zeta potenciál negatív értéket vesz fel. Semleges körüli pH-nál a rendszer kolloidikai szempontból nem stabilis, míg savas és erősen lúgos tartományban igen. A sótartalom a pH-hoz képest kevésbé befolyásolja a rendszer viselkedését: a zeta-potenciál görbe csak 0.1 M koncentrációnál laposodik el az EKR zsugorodásának megfelelően. A különböző koncentrációjú KCl oldatokban a magnetit részecskék izoelektromos pontja 6-8 pH tartományban oszlik el a következő ábra szerint.



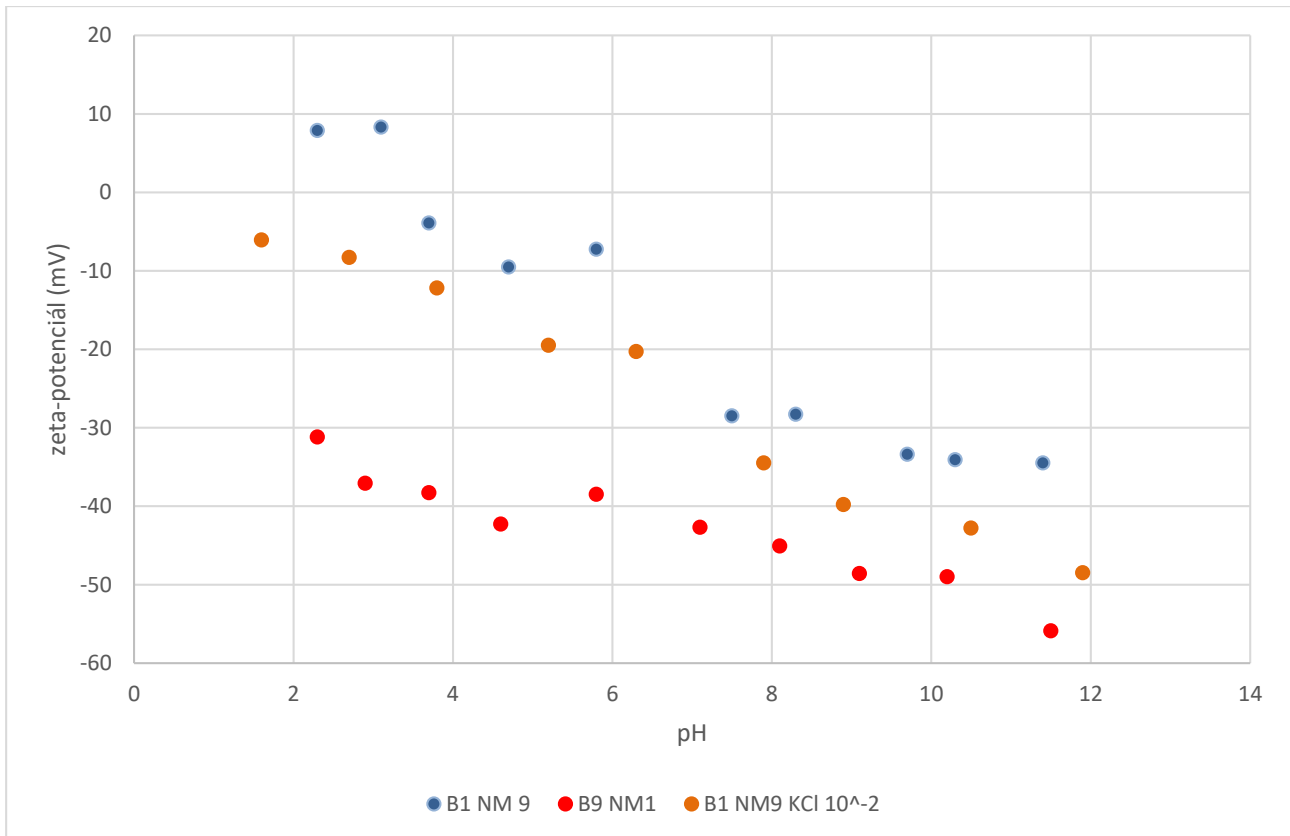
2. ábra: Magnetit szuszpenzió zeta-potenciál értékeinek változása különböző pH értékek esetén

Különböző arányú magnetit-bentonit elegyeket vizsgáltunk hozzáadott sótartalom nélkül, melyet az alábbi ábrán mutatunk be. Megfigyelhető volt, hogy kis mennyiségű bentonit is képes a magnetit részecskét stabilizálni, aminek oka, hogy sokkal nagyobb a felületi töltéssűrűsége, mint a magnetitnek. Még a B3-M7 aránynál sem volt megfigyelhető az áttöltődés, csak a tiszta magnetit bizonyult pozitívnak savas tartományban. A 6-7 pH tartományban a magnetit izoelektromos pontjának megfelelően enyhe zeta-potenciál esés volt megfigyelhető.



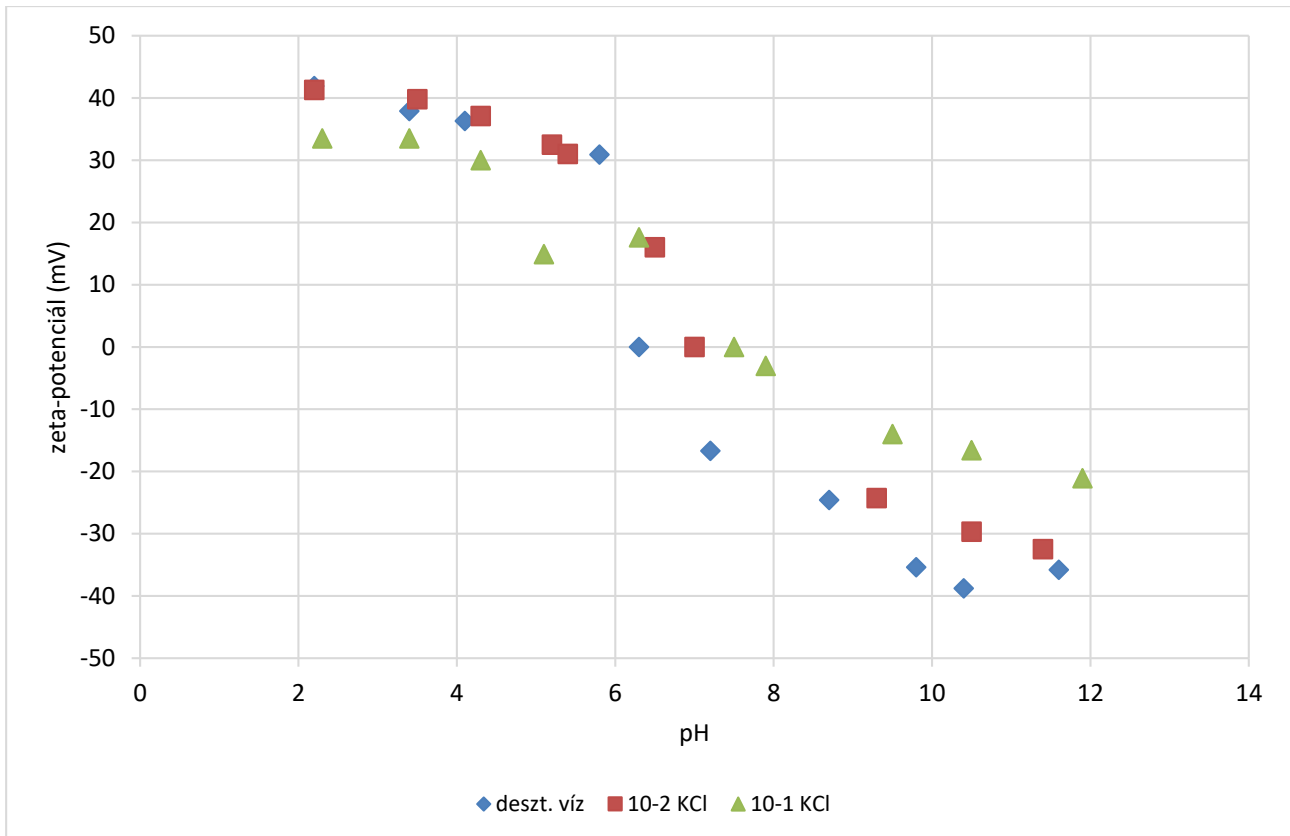
3. ábra: Magnetit-bentonit elegyek, a zeta-potenciál változása a pH függvényében

Ezt követően érdemesnek mutatkozott megvizsgálni azt az esetet, mikor a rendszerben 9 rész magnetit és 1 rész bentonit található. Ekkor már látszik, hogy van elegendő pozitív töltésünk a negatív kompenzálásához, a rendszer csak erősen lúgos tartományban stabil. 0.01 M KCl adagolása minden esetben csökkentette a zeta-potenciál értékét (erősen savas tartományban sem volt már áttöltés), a lúgos tartományban pedig alacsonyabb pH-nál stabilizálódott a rendszer.



4. ábra: Bentonit-magnetit szuszpenzió elegyek, a zeta-potenciál változása a pH függvényében

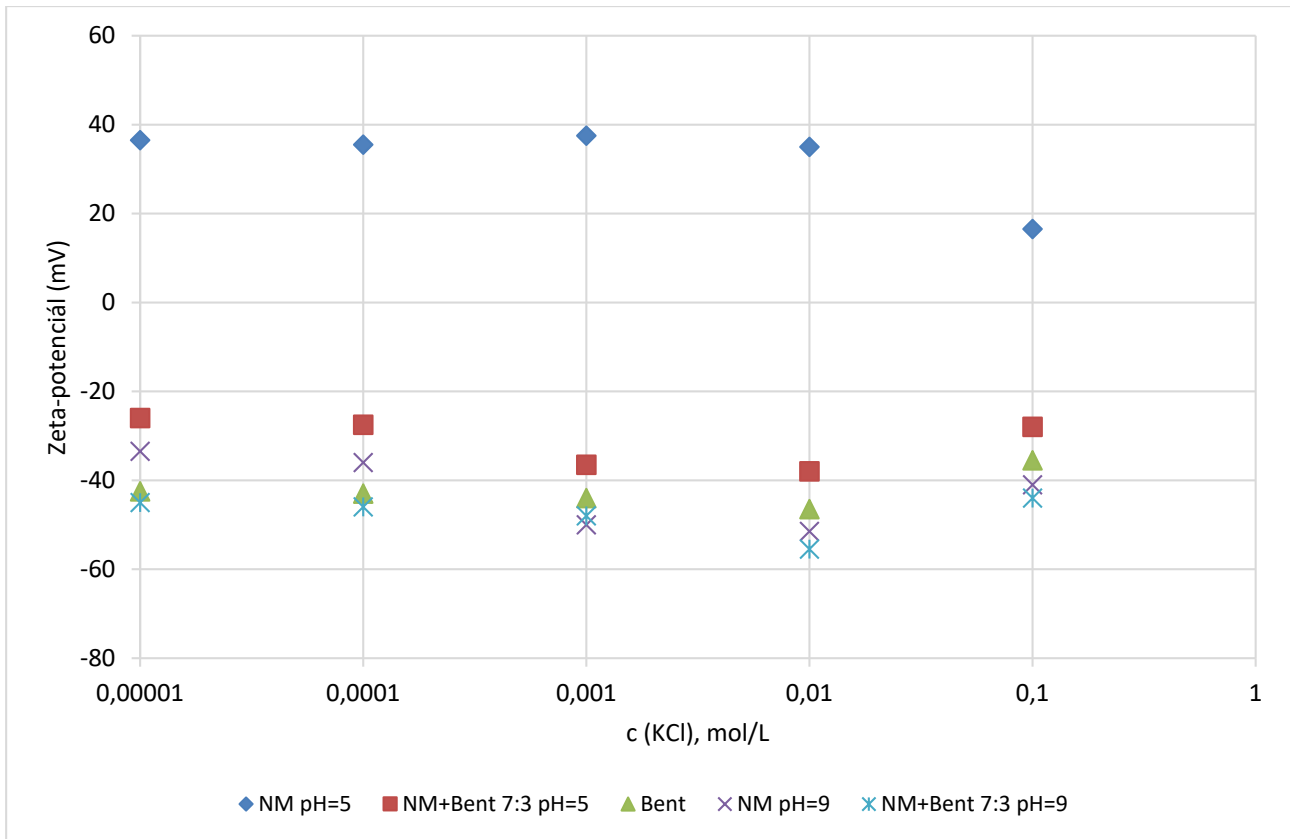
Az 5. ábrán megfigyelhetjük a nanomagnetit szuszpenziók izoelektromos pontjának eltolódását a kálium-klorid tartalom hatására. Nagyobb pH-nál a felületi $-OH$ csoportok disszociációja nagyobb mértékű, nagyobb zeta-potenciált eredményezvén. A magasabb pH értéknél jelentkező izoelektromos pont oka az anionon preferenciális adszorpciója. A kloridionoknak nagy az affinitása a vas (II), vas (III) ionok irányába. Így a magasabb kálium-klorid tartalom esetében ez a hatás kifejezettebb. Az erősen lúgos tartományban megfigyelhető enyhe zeta-potenciál emelkedés az $-OH$ ionok többletéből eredő elektromos kettősréteg-kompresszió eredménye.



5. ábra Nanomagnetit szuszpenziók izoelektromos pontja különböző ionerősség (KCl koncentráció) mellett

Vizsgáltuk a magnetit-bentonit elegyek zeta-potenciál görbéinek lefutását különböző sótartalom mellett. A trendek hasonlóan mutatkoznak minden esetben. A magnetit mindenhol áttölt savas pH-nál, csak lúgos erősen lúgos tartományban stabilizálódik újra. Minél alacsonyabb a sótartalom, ez a stabilizálódás annál kisebb pH-nál következik be (a sótartalom hatása tehát ismét hozza a fentebb már írt EKR zsugorításra visszavezethető trendet). Látható, hogy a magas sótartalom (0.1 M) itt is destabilizáló hatású. A többi elegy kolloidikailag minden pH és sótartalom mellett stabilis. Érdekes megfigyelés, hogy minden esetben a 0.01-0.001 M sótartalom valamivel kifejezettebb stabilitást (negatívabb zeta-potenciált) mutatott, mint a 0.0001 M KCl adagolása esetén megfigyelhető érték. A leginkább stabilis a tisztán bentonitot tartalmazó szuszpenzió volt, az elegyek között kisebb különbség adódott csak. Összességében elmondható, hogy ilyen arányú elegyeknél valamennyi esetben -20 mV-nál negatívabb az oldat, az erősen savas tartományban mértük a relatíve legkevésbé stabil értékeket (6. ábra).

Szintén a 6. ábrán foglaltuk össze a nanomagnetit, a bentonit és a 7:3 arányú nanomagnetit-bentonit elegyek zeta-potenciál görbéit 5-ös és 9-es pH értéknél, különböző sótartalomnál. Látható, hogy a nanomagnetit savas pH esetén pozitív zeta-potenciállal bír, majd az erős sótartalom (0.01 M KCl) hatására destabilizálódik. A többi esetben a rendszer stabil, bár bizonyos mértékű stabilitás-csökkenés ezekben az esetekben is megfigyelhető magas sótartalomnál (-38 mV-ról -28 mV-ra változott a zeta-potenciál, amely még mindig stabilnak tekinthető, ld. 6. ábra). 9-es pH-nál már a magnetit is áttölt, az összes mért pH érték negatív.



6. ábra Mért zeta-potenciál értékek a KCl-tartalom függvényében különböző nanomagnetit-bentonit kompozitok esetén

4. Összefoglalás

A kísérletek első szakaszában vizsgált különálló magnetit és bentonit szuszpenziók esetében megállapítottuk, hogy a hozzáadott KCl koncentrációjának emelése és a pH változtatása a bentonit stabilitását nem vagy alig változtatja meg. Kiseb stabilitás csökkenés csak jelentősebb KCl koncentrációk alkalmazása esetében volt megfigyelhető, melynek oka a nagy ionerősség következtében fellépő EKR zsugorodására volt visszavezethető. A magnetit szuszpenzió esetében a pH változtatásának hatására az eredendően pozitív zeta-potenciállal rendelkező részecskék áttöltődése volt megfigyelhető. Az izoelektromos pont tipikusan 6-8 pH érték között jelentkezett különböző KCl sótartalmú oldatok esetében.

A két különálló szuszpenzió különböző arányú elegyeinek vizsgálata során kimutattuk, hogy az elkészített elegyek zeta-potenciál értékei, a bentonit-hoz hasonlóképp alakulnak a pH változtatása mellett. Ennek tükrében kijelenthető, hogy a kialakult elegyekben döntően a bentonit felületi tulajdonságai érvényesülnek, a magnetit izoelektromos pontjánál mindössze enyhe csökkenés volt megfigyelhető a görbék lefutásában. Mindennek oka visszavezethető arra, hogy a bentonit töltéssűrűsége vélhetően jóval nagyobb, mint a magnetit részecskéké, mindezen túl, feltételezhető, hogy az egymáshoz kapcsolódó bentonit-magnetit részecskék olyan szerkezeti formát vesznek föl, melyben a bentonit felületi jellemzői sokkal inkább érvényesülni tudnak, mint a magnetité, erre vonatkozóan azonban további vizsgálatokat célszerű végezni. A KCl rendszerhez történő hozzáadagolása, ezekben az

esetekben is zeta-potenciál csökkentő hatást fejtett ki. Az erősen lúgos tartományban megfigyelhető enyhe zeta-potenciál emelkedés az -OH ionok többletéből eredő elektromos kettősréteg-kompresszió eredménye lehet.

Megfigyeltük továbbá, hogy a zeta-potenciál abszolút (negatív) értékei a sótartalom függvényében $c \sim 10^{-2}$ - 10^{-3} mol/L koncentráció tartományban maximumot mutatnak, amely jól egyezik korábbi megállapításunkkal, azaz megfigyelhető volt az a trend, amit alkálifém-kloridok liotróp sorának zeta-potenciál vizsgálatakor is [21]. Eszerint a zeta-potenciál görbék lefutásán a legkisebb ionerősségnél megfigyelhető maximum oka az, hogy az elektromos kettős réteg külső elektromos térben polarizálódik. Ezen polarizáció indukált dipólusmomentumok megjelenésével jár, amely ellentétes orientációjú a külső tér irányához képest. Az indukált dipólusmomentumok nagysága arányos az elektromos tér erősségével, valamint a részecske sugarának köbével [22-23]. A sótartalom, azaz az elektrolit koncentráció csökkenésével az elektromos kettősréteg kiterjedése és deformációja nő, mindemellett a mérőműszer által generált térerősség is növekszik, ezeknek megfelelően a dipólusmomentum is nő. Ennek hatására a részecskék nagyobb mértékben fékeződnek. Ezzel magyarázható a 6. ábra bal oldalán megfigyelhető zeta-potenciál csökkenés: az ionerősség növekedtével az elektromos kettősréteg zsugorodása túlkompensálja a polarizációs hatást. Érdemes megjegyezni, hogy a zeta-potenciál – koncentráció függvények akkor mutatnak maximumot, ha az elektroforetikus mozgékonytágot a Smoluchowski vagy Hückel-féle összefüggések szerint számoljuk át zeta-potenciállá, azaz az elektromos kettősréteg diffúz részének polarizációját elhanyagolhatónak tekintjük [16-17, 21].

Összességében elmondhatjuk, hogy a híg oldatokban kapott eredmények alapján a továbbiakban, a nagykoncentrációjú bentonit szuszpenziók nanoanyagokkal történő elegyítésének vizsgálatait célszerűnek tartjuk, mivel a fúróiszapok esetében napjainkban az ilyen jellegű elegyek alkalmazása egyre inkább elterjedt a fúróiszapok hatásának intenzifikálása érdekében.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a Miskolci Egyetemen működő Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet GINOP-2.3.2-15-2016-00010 jelű „Földi energiaforrások hasznosításához kapcsolódó hatékonyság növelő mérnöki eljárások fejlesztése” projektjének részeként – a Széchenyi 2020 program keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Strukturális és Beruházási Alapok társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Pintér-Móricz, Á., Zákányiné Mészáros, R. (2020): *Nanomagnetit-bentonit kompozitok zeta-potenciáljának vizsgálata*. Műszaki- és Gazdaságtudományi Konferencia az Északkelet-Magyarországi Régióban, Debrecen, 2020. Konferencia kiadvány, ISBN 978-963-7064-41-8, pp. 20
- [2] Tombácz, E., Majzik, A., Horváth, Zs., Illés, E. (2006): *'Magnetite in aqueous medium: Coating its surface and surface coated with it'*. Romanian Reports in Physics, Vol. 58, No. 3, pp. 281–286.

- [3] Tombácz, E., Szekeres, M. (2004): '*Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*', Applied Clay Science, Vol. 27., Issues 1-2, pp. 75-94.
- [4] Pusch, R. (2015): '*Bentonite Clay. Environmental Properties and Applications*', CRC Press, 2015.
- [5] Huang, Y., Wang, L (2016): '*Experimental studies on nanomaterials for soil improvement*': a review, Environmental Earth Sciences, Heidelberg, Vol. 75, Issue 6, pp. 1-10.
- [6] Pandey, S. (2017): '*A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment*', Journal of Molecular Liquids, Vol. 241, pp. 1091-1113.
- [7] Veres, J., Danková, Z. (2009): '*Study of the treated and magnetically modified bentonite as possible sorbents of heavy metals*'. Acta Montanistica Slovaca, Vol. 14 (2), pp. 152-155
- [8] Lam, P.V., Duong, N.B., Trang, Q.T.T., Tuan, V.A. (2018): '*Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions using Fe₃O₄/Bentonite nanocomposite*'. Vietnam Journal of Chemistry, 56 (5), pp. 617-622
- [9] Türk, T., Alp, I., Deveci, H. (2010): '*Adsorptive removal of arsenite from water using nanomagnetite*'. Desalination and water treatment 24 (1-3), pp. 302-307
- [10] Masindi, V., Gitari, M.W., Tutu, H., De Beer, M. (2014): '*Application of magnesite–bentonite clay composite as an alternative technology for removal of arsenic from industrial effluents*'. Toxicological & Environmental Chemistry. Vol. 96, Issue 10., pp. 1435-1451
- [11] Szabó, T., Bakandritsos, A., Tzitzios, V., Papp, Sz., Kőrösi, L., Galbács, G., Musabekov, K., Bolatova, D., Petridis, D., Dékány, I. (2007): '*Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles*'. Nanotechnology Vol. 18, 285602 (9pp)
- [12] Pedram-Rad, T., Es'haghi, Z., Ahmadpour, A.: (2019) '*Adsorptive desulfurization of model gasoline by using modified bentonite*'. Journal of Sulfur Chemistry, Vol. 40 (2), pp. 149-165
- [13] Barry, M.M., Jung, Y., Lee, J-K., Phuoc, T.X., Chyu, M.K. (2015): '*Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids*'. Journal of Petroleum Science and Engineering 127 (2015), pp. 338-346
- [14] Vryzas, Z., Mahmoud, O., Nasr-El-Din, H., Zaspalis, V., Kelessidis, V.C.: '*Incorporation of Fe₃O₄ nanoparticles as drilling fluid additives for improved drilling operations*'. Proceedings of the 35th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, ASME 2016, 2016.06.19-24., Busan, Dél-Korea.
- [15] Barati, R. (2015): '*Application of nanoparticles as fluid loss control additives for hydraulic fracturing of tight and ultra-tight hydrocarbon-bearing formations*'. Journal of Natural Gas Science and Engineering 27, pp. 1321-1327
- [16] O. Mahmoud, H.A. Nasr-El-Din, Z. Vryzas, V.C. Kelessidis (2016): '*Nanoparticle-Based Drilling Fluids for Minimizing Formation Damage in HP/HT Applications*'. SPE-178949-MS

- [17] J. Szalai, A., Kaptay, G., Bárány, S. (2020): '*Electrokinetic Potential and Size Distribution of Magnetite Nanoparticles Stabilized by Poly(vinyl Pyrrolidone)*', *Kolloidnyi Zhurnal / Colloid Journal of The Russian Academy of Science*, Vol. 81, pp. 773-778.
- [18] Hunter, R.J. (1987): '*Foundations of Colloid Science, Vol. I*'. Clarendon Press, Oxford. (könyv)
- [19] Mészáros, R., Jobbik, A., Varga, Gy., Bárány, S. (2019): '*Electrosurface properties of Na-bentonite particles in electrolytes and surfactants solution*'. *Applied Clay Science*, Vol. 178, 105127
- [20] J. Szalai, A., Manivannan, N., Kaptay, G. (2019): '*Super-paramagnetic magnetite nanoparticles obtained by different synthesis and separation methods stabilized by biocompatible coatings*'. *Colloids and Surfaces A*, Vol. 568, pp. 113–122.
- [21] Manilo, M., Mészáros, R., Lebovka, Ny., Bárány, S. (2020): '*Liofil és liofób kolloidok diszperziók elektromos felületi tulajdonságai: a liotróp sorok érvényessége. 1. Elektrokinetikai potenciál*', *Magyar Kémiai Folyóirat*, 126. évf., 1. szám, pp. 27-34.
- [22] Bárány, S. (1998): '*Complex electrosurface investigations of dispersed microphases*'. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 75., pp. 45-78.
- [23] Dukhin, S. (1993): '*Non-equilibrium electric surface phenomena*'. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 44., pp. 1-134.