



بررسی تجربی pH نانوسیالات اکسید فلزی بر پایه آب و ارائه معادلاتی بر مبنای مقادیر تجربی حاصله

بهرروز راعی^{۱*}، افسانه احمدی بهبهانی^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۲۶، بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۰۷

چکیده

تعیین دقیق خواص ترموفیزیکی نانوسیال و پارامترهای موثر بر آنها از اهمیت ویژه‌ای در صنعتی کردن نانوسیال برخوردار است. یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر خواصی مانند ویسکوزیته و ضریب هدایت حرارتی، pH نانوسیال می باشد. در این تحقیق سطوح pH سه نانوسیال اکسید فلزی شامل اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی در محدوده دمایی بین ۳۰۳ تا ۳۳۳ کلون و محدوده غلظتی بین ۰/۱ تا ۱ درصد حجمی اندازه‌گیری شدند. جهت حصول دقت بیشتر، اندازه‌گیری‌های pH برای هر نمونه دو بار انجام و مقدار میانگین جهت مقدار pH نهایی ثبت گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما در حدود ۱۰ درصد، مقادیر pH نانوسیالات اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی به ترتیب به میزان ۳۷، ۱۱ و ۹ درصد کاهش یافت. همچنین افزودن نانوذره اکسید آلومینیوم به آب مقطر خاصیت اسیدی ولی افزودن نانوذرات اکسید منیزیم و اکسید روی به آب مقطر خاصیت بازی به سوسپانسیون داده است. در انتها با استفاده از نتایج تجربی بدست آمده برای سه نانوسیال اکسید فلزی، معادله‌ای برای پیش بینی pH به عنوان تابعی از غلظت و دما پیشنهاد گردید.

عهدہ‌دار مکاتبات: behrouz_624@yahoo.com

کلمات کلیدی: نانوسیال، پایداری، اکسید فلزی، غلظت

۱- مقدمه

در اندازه و مقیاس نانو، اتم‌های سطحی به شدت افزایش پیدا کرده و اهمیت می یابند. وقتی که مواد نانو تحت تاثیر دمای محیط قرار می گیرند، اتم‌های سطح ذرات نانو نسبت به اتم‌های داخلی از پایداری کمتری برخوردار می‌شوند و این ناپایداری سطحی ذره علت اصلی توده‌ای شدن^۱ ذرات می‌باشد. برای اینکه بتوان درباره نانوسیالات تحقیق کرد تهیه این نوع سیالات به صورت پایدار عامل مهمی در شروع کار است چون پایداری نانوسیال به شدت بر خواص ترموفیزیکی آن تاثیر می‌گذارد [۱، ۲]. پایداری نانوسیالات از چندین جنبه مورد توجه است. اول پایداری جنبشی: نانوذرات پراکنده شده در نانوسیالات دارای حرکات براونی^۲

¹ Agglomeration

² Brownian motion

نحوه استناد به این مقاله: بهروز راعی، افسانه احمدی بهبهانی. بررسی تجربی pH نانوسیالات اکسید فلزی بر پایه آب و ارائه معادلاتی بر مبنای مقادیر تجربی حاصله. مهندسی مکانیک تبدیل انرژی. ۱۴۰۱؛ ۹ (۵): ۳۷-۵۲.

DOR: [20.1001.1.20089813.1401.9.5.1.0](https://doi.org/10.20089813.1401.9.5.1.0)

۵۲

قوی هستند. حرکت نانوذرات می‌تواند رسوب ناشی از میدان گرانش را خنثی کند. دوم پایداری پراکندگی: به سبب تجمع نانوذرات، پراکندگی نانوذرات در سیال ممکن است به مرور زمان رو به زوال بگذارد. سوم پایداری شیمیایی: هیچ واکنش شیمیایی نباید نه بین نانوذرات و نه بین نانوذرات و سیال پایه رخ دهد. چهارم پایداری ترمودینامیکی: نانوسیال‌ها سیستم‌های پراکندگی چندین فازی با انرژی سطحی زیاد هستند، بنابراین ترمودینامیکی غیر پایدارند. البته این مشکل را می‌توان با انتخاب درست نانوذرات و سیال پایه بر اساس محیط عملیاتی برطرف کرد. بنابراین می‌توان گفت دو پدیده‌ی مشکل آفرین در تهیه نانوسیالات تجمع^۱ و رسوب‌گذاری می‌باشند که با استفاده از نانوذرات کوچکتر و همزمان جلوگیری از تجمع نانوذرات کوچک (پراکندگی بهتر) قابل حل است [۳]. در کل سه روش برای پراکندگی نانوذرات در سیالات پایه وجود دارد. اولین روش پراکندگی، تغییر دادن مقدار pH سیال است، پایداری نانوسیال به طور مستقیم به وسیله پتانسیل زتا^۲ تحت تاثیر قرار می‌گیرد که به مقدار pH سیال پایه مرتبط است. دومین روش، اصلاح کردن سطح نانوذرات به وسیله استفاده از ماده فعال سطحی است. سومین روش پراکندگی به وسیله امواج فراصوت است که می‌تواند نوسان‌های حبابی تولید کرده و به اثرات پراکندگی ختم شود [۱].

مقدار جذب و دفع بین ذرات توسط پتانسیل زتا مشخص می‌شود. پتانسیل زتا مقیاس پایداری پراکندگی است. مقادیر بالای (قدرمطلق) پتانسیل زتا پایداری بیشتر سوسپانسیون را نشان داده و مقادیر کم آن ناپایداری آن را نشان می‌دهد که به تجمع نانوذرات ختم می‌شود. پایداری نانوسیال به طور مستقیم به وسیله پتانسیل زتا تحت تاثیر قرار می‌گیرد که به مقدار pH سیال پایه مرتبط است [۴]. وقتی نانوذرات در آب پخش می‌شوند، رفتار کلی برهم کنش آب-ذره به خواص سطحی ذره بر می‌گردد. در مورد هر ذره یک pH معین تحت عنوان pH نقطه ایزوالکتریک^۳ (مقدار pH که در آن سطح ذره بار الکتریکی ندارد) وجود دارد. در این مقدار pH نیروهای دافعه بین ذرات صفر بوده و در نتیجه ذرات به هم می‌چسبند. بنابراین وقتی pH نزدیک یا مساوی pH نقطه ایزوالکتریک باشد، سوسپانسیون ناپایدار است. با افزایش اختلاف pH نسبت به این نقطه نیروهای آب پوشی بین ذرات افزایش می‌یابند، مقدار پتانسیل زتا سطح نانوذرات زیاد شده در نتیجه تحرک نانوذرات در سوسپانسیون افزایش یافته و موجب پایداری بیشتر نانوذرات می‌شود [۵].

در کتاب راهنمای ناولا [۶] به طور مفصل تشریح شده است که چگونه نیروی اصطکاک و اصطکاک موجود در نانو سیالات آبی به مقادیر pH آن‌ها بستگی دارد. بسته به درجه یونیزاسیون، نیروهای الکترواستاتیک بین نانوذرات باردار معلق در سیالات بوجود می‌آیند. بنابراین، pH یک نانوسیال باید برای ارزیابی تاثیر آن بر اصطکاک سیال که مربوط به ویسکوزیته و رفتار رئولوژیکی نانو سیال است، شناخته شود. همچنین ناولا با داده‌های تجربی نشان داده است که زوایای تماس نانو سیال به pH آن بستگی دارد و دوباره بر این نکته تاکید می‌کند که شناخت دقیق pH نانو سیال بسیار مهم است. در ادامه مروری بر مطالعات پیشین درباره اثر pH بر خواص ترموفیزیکی نانوسیالات با تاکید بر ضریب هدایت حرارتی و ویسکوزیته ارائه شده است.

لی و همکاران [۷] با مطالعه تجربی بر روی نانوسیال مس-آب نشان دادند که ضریب هدایت حرارتی نانو سیال به طور گسترده‌ای با تغییر pH تغییر می‌نماید. ضریب هدایت حرارتی این نانوسیال با افزایش pH از مقدار ۲ افزایش یافته و به مقدار بیشینه خود در pH حدود ۹ می‌رسد، سپس کاهش یافته تا مقدار pH به مقدار ۱۲ رسید. بنابراین، مقدار بهینه‌ای از pH وجود دارد که بیشترین ضریب هدایت حرارتی را تضمین می‌نماید. آنها همچنین نشان دادند که پتانسیل زتا نانوسیال مس - آب با غلظت ۰/۰۵

¹ Aggregation

² Zeta potential

³ Isoelectric point

درصد وزنی به طور پیوسته از pH برابر با ۲ کاهش می‌یابد و به کم‌ترین مقدار خود در pH حدود ۹ می‌رسد و سپس به تدریج تا pH برابر با ۱۲ افزایش می‌یابد. از آنجایی که پتانسیل زتا، نیروی الکترواستاتیک دافعه بین ذرات باردار را تعیین می‌کند، این نشان می‌دهد که تعیین pH برای ارزیابی پایداری پراکندگی نانوسیال ضروری است.

در تحقیقی دیگر لی و همکاران [۸] رفتار پراکندگی و پایداری نانوسیال مس بر پایه آب را مورد مطالعه قرار داده‌اند. آزمایش‌ها نشان داد که در pH برابر با ۹/۵، پتانسیل زتا سوسپانسیون بیشینه است، بنابراین نیروهای دافعه قوی برای فراهم کردن بهترین پایداری سوسپانسیون پودر مس ایجاد می‌نماید. آنها همچنین دریافتند که در pH کم‌تر از ۲، پتانسیل زتا سطح ذره، کمینه است، پس نیروی دافعه الکترواستاتیکی برای غلبه بر نیروی جاذبه بین ذرات کافی نیست. بنابراین، در مقادیر pH پایین‌تر، پایداری نانوسیال به دلیل تجمع ذرات که منجر به ته‌نشینی و رسوب می‌شود، ضعیف است. وانگ و همکاران [۱] با استفاده از سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) به عنوان پراکنده ساز، نانوذرات CuO و Al_2O_3 را در سیال پایه آب با اندازه ذرات مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند. مطالعات آنها نشان داد که pH نانوسیال تحت تاثیر اندازه ذرات قرار دارد. نتایج آنها نشان داد که در pH بهینه، نانو سیالات بهترین رفتار پایداری را داشته و در آن حالت ضریب هدایت حرارتی نانو سیال بیش‌ترین مقدار خود را خواهد داشت. از آنجایی که ضریب انتقال حرارت جابجایی نانوسیال به طور مستقیم (از طریق عدد ناسلت) با ضریب هدایت حرارتی آن متناسب است لذا بهینه‌سازی ضریب هدایت حرارتی در یک pH معین برای افزایش نرخ انتقال حرارت جذاب و مهم خواهد بود. ژو و همکاران [۲] رفتار پایداری و ضریب هدایت حرارتی نانوسیال اکسید آلومینیوم - آب را مورد مطالعه قرار دادند. آزمایش‌ها در محدوده pH ۲ تا ۱۲ انجام شد. نتایج آنها نشان داد که پایداری و ضریب هدایت حرارتی به شدت به مقدار pH نانوسیال بستگی دارد. در مقدار pH حدود ۸، مقدار مطلق پتانسیل زتا بیش‌ترین مقدار را داشت که به این مفهوم است که نیروی دافعه الکترواستاتیک بین ذرات در قوی‌ترین حالت ممکن خود قرار گرفته اند. بنابراین، این مقدار pH توسط آنها برای رسیدن به بیشینه ضریب هدایت حرارتی برای این نانوسیال پیشنهاد گردید.

وامکن و همکاران [۹] دو نانوسیال شامل اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیوم بر پایه آب را در غلظت ۳ درصد وزنی به طور جداگانه مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که pH بر پتانسیل زتا، توزیع اندازه ذرات، ویسکوزیته و ضریب هدایت حرارتی نانوسیالات تاثیر می‌گذارد. تقریباً ۲۰٪ افزایش ضریب انتقال حرارت هدایتی در نزدیکی نقطه ایزوالکتریک ثبت شد. همچنین pH نقطه ایزوالکتریک، حدود ۶/۱ برای نانو سیال اکسید زیرکونیوم و حدود ۴ برای نانو سیال اکسید تیتانیوم گزارش گردید. هوانگ و همکاران [۱۰] نانوذره اکسید آلومینیوم با قطر (۵۰ - ۱۵ نانومتر) و نانوذره مس با قطر (۶۰ - ۲۵ نانومتر) در سیال پایه آب را مورد مطالعه قرار دادند. آنها از سورفکتانت (پراکنده ساز) سدیم دودسیل بنزن سولفونات^۱ با غلظت ۰/۱ درصد وزنی برای تهیه نانوسیال استفاده کردند. غلظت نانوسیالات مورد مطالعه نیز ۰/۱ درصد وزنی انتخاب شد. آنها پتانسیل زتا و میزان جذب نانوسیالات را اندازه‌گیری کردند. برای نانوسیال اکسید آلومینیوم، pH در محدوده ۸/۹ - ۷/۵ بیش‌ترین مقدار مطلق پتانسیل زتا و در نتیجه پراکندگی و پایداری خوب نانوذرات را نشان داد. تیموفیوا و همکاران [۱۱] نانوذرات اکسید آلومینیوم را در سیال پایه دوتایی (۵۰ درصد حجمی آب - ۵۰ درصد حجمی اتیلن گلیکول) مطالعه نمودند. نتایج آنها نشان داد که با تنظیم pH این سوسپانسیون، ویسکوزیته نانوسیال می‌تواند تا ۳۱٪ کاهش یابد بدون اینکه بر ضریب هدایت حرارتی آن تاثیر بگذارد. عمر و همکاران [۱۲] به منظور افزایش پایداری نانوسیال های اکسید آلومینیوم و اکسید مس از هیدروکسید آلومینیوم، هیدروکسید سدیم و اسید استیک به عنوان اصلاح کننده بار سطحی استفاده نمودند. پایش پایداری نانوذرات معلق با استفاده از

¹ SDBS

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ انجام شد. نتایج نشان داد که نانوسیال اکسید آلومینیوم در منطقه اسیدی و در pH برابر ۴/۹ پایدار گردید. در حالیکه نانوسیال اکسید مس پایداری ضعیفی از خود نشان داد. کاکوئا و همکاران [۱۳] اثر نوع سورفکتانت و غلظت آنها بر پایداری نانوسیال اکسید آلومینیوم بر پایه آب در غلظت ۰/۱ درصد وزنی در مقادیر pH مختلف را مورد ارزیابی قرار دادند. آنها از پتانسیل زتا و قطر هیدرودینامیکی نانوسیال به عنوان شاخص‌های پایش پایداری استفاده نموده اند. دو سورفکتانت شامل (ستیل تری متیل آمونیوم بروماید، CTAB و سدیم دودسیل بنزن سولفونات، SDBS) در غلظت‌های مختلف بوده و مقادیر pH با اضافه کردن اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم در دامنه (۱۲ - ۲) تغییر کرد. نتایج، اهمیت مقدار غلظت میسل بحرانی^۳ را در پایداری نانو سیال با دافعه الکترواستاتیک بین نانو ذرات نشان داد و همچنین نتایج نمایان کرده است که SDBS در غلظت ۰/۰۶۴ درصد وزنی (غلظت بحرانی میسل) بهترین شرایط پایداری را با توجه به مقادیر پتانسیل زتا، صرف نظر از مقدار pH سوسپانسیون، ارائه می‌دهد. کوناکانچی و همکاران [۱۴] تاثیر دما، غلظت حجمی و اندازه نانوذره بر pH سه نانوسیال شامل اکسید آلومینیوم، اکسید روی و دی اکسید سیلیکون در سیال پایه دوتایی (۶۰ درصد وزنی پروپیلن گلیکول - ۴۰ درصد وزنی آب) را مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار داده‌اند. نتایج آنها نشان داد که که pH نانوسیالات با افزایش دما کاهش و با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد. مشاهدات آنها نشان داد که pH نانوسیال با اندازه ذرات بزرگتر، بیشتر است. آنها همچنین معادلاتی برای پیش بینی pH سه نانوسیال مذکور ارائه نمودند. جی و همکاران [۱۵] رفتار پراکندگی و پایداری نانوذرات گاما آلومینا در سیال پایه آب یون زدایی شده را در انواع سورفکتانت و مقادیر مختلف pH مورد بررسی قرار داده اند. سه سورفکتانت شامل (Tween 60 غیر یونی، ستیل تری متیل آمونیوم برماید کاتیونی (CTAB) و سدیم دودسیل بنزن سولفونات آنیونی (SDBS)) به عنوان عوامل افزودنی برای بهبود کیفیت پایداری نانوسیال انتخاب شدند. نتایج نشان داد که پراکندگی و پایداری نانوسیال گاما آلومینا به شدت به نوع و مقدار سورفکتانت و مقدار مطلق پتانسیل زتا بستگی دارد. همچنین رفتار پایداری نانوسیال مذکور با سورفکتانت‌های مختلف در pH های گوناگون توسط روش اندازه‌گیری پتانسیل زتا بررسی گردید. نتایج نشان داد که که وقتی مقدار pH کم‌تر از نقطه بار صفر^۴ باشد، نانوذرات گاما آلومینا دارای بار مثبت بوده و نیروی دافعه الکترواستاتیک بین ذرات برای جلوگیری از جذب و برخورد بین ذرات کافی است. همچنین در این حالت نانوسیال دارای مقدار پتانسیل زتای بالایی است.

مروری بر مطالعات پیشین نشان می‌دهد که سطح pH در نانوسیالات نقش مهمی را در پایداری و خواص ترموفیزیکی مانند ویسکوزیته و ضریب هدایت حرارتی ایفا می‌نماید. اما مقادیر محدودی داده در مورد سطح pH نانوسیالات گزارش شده است. تا جایکه بررسی شد هیچ رابطه تئوری و تجربی کلی در زمینه پیش بینی مقادیر pH نانوسیالات مختلف ارائه نشده بطوریکه فقط یک مطالعه تجربی در این زمینه انجام و معادلاتی برای پیش بینی فقط تعداد محدودی نانوسیالات ارائه گردیده است. هدف از مطالعه حاضر، اندازه‌گیری سطح pH نانوسیالات اکسید فلزی و توسعه روابط تجربی برای پیش‌بینی آنها بوده است. سه نوع نانوذره اکسید فلزی اکسید آلومینیوم (گاما)، اکسید منیزیم و اکسید روی و سیال پایه هم آب مقطر انتخاب شد. در این تحقیق فاکتورهای موثر بر pH نانوسیالات، غلظت و دما می‌باشند.

¹ SEM

² TEM

³ Critical Micelle Concentration

⁴ Point of zero charge (PZC)

۲. قسمت تجربی و روش انجام کار

۱,۲ تهیه مواد

در این مطالعه از سه نانوسیال اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی و در سیال پایه آب مقطر استفاده شد. سه نانوذره از شرکت معتبر (US Research Nanomaterials, Inc.) خریداری گردیده و مشخصات نانوذرات در جدول ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ تصاویر TEM سه نوع نانوذره را نشان می دهد.

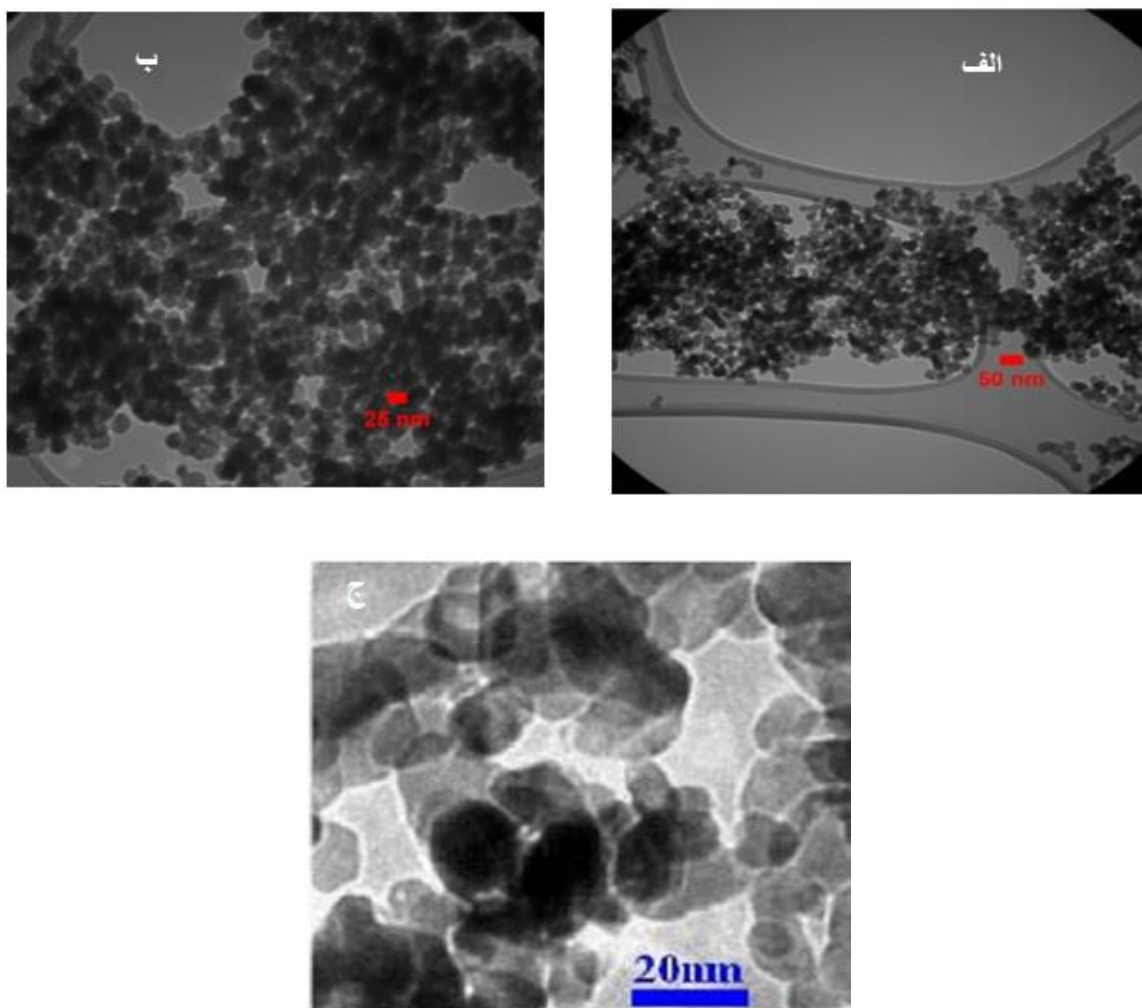
جدول ۱- خواص نانوذرات مورد استفاده

نانوذره	قطر متوسط ذرات nm	خلوص %	دانسیته Kg/m ³	سطح ویژه m ² /g	ریخت شناسی
اکسید آلومینیوم	۲۰	+۹۹	۳۸۹۰	>۱۳۸	تقریباً کروی
اکسید منیزیم	۲۰	+۹۸	۳۵۸۰	>۶۰	چند وجهی
اکسید روی	۱۰-۳۰	+۹۹	۵۶۰۶	۲۰-۶۰	تقریباً کروی

۲,۲ تهیه و پایداری نانوسیالات

تهیه نانوسیال اولین مرحله کلیدی در مطالعات آزمایشگاهی استفاده از نانوذرات در کاربردهای مختلف می باشد. در حال حاضر دو روش یک مرحله ای و دو مرحله ای برای تهیه نانوسیال وجود دارد. از آنجاییکه نانوذرات به صورت تجاری در دسترس می باشد بسیاری از محققان از روش دو مرحله ای برای تهیه نانوسیال استفاده می نمایند. در تحقیق حاضر از روش دو مرحله ای برای تهیه نانوسیال استفاده شده است. در این روش چالش بزرگ، تهیه نانوسیال پایدار است. در مطالعه حاضر غلظت نانوسیالات (۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۵ و ۱ درصد حجمی) و دما (۳۰۳-۳۱۳-۳۲۳ و ۳۳۳) کلون انتخاب گردید. با توجه به اینکه پایداری و قیمت بالای نانوذرات از مهمترین چالش های حال حاضر کاربردی کردن نانو سیالات می باشد لذا از غلظتهای مذکور (نسبتاً کم) برای محدوده غلظت استفاده شد. روش کار بدین صورت است که ابتدا میزان مشخصی از نانوذره در ترازوی دیجیتالی وزن شده (دقت تا سه رقم اعشار) سپس داخل آب مقطر به عنوان سیال پایه ریخته می شود. بعد از یک ساعت عملیات همزدن مغناطیسی، سوسپانسیون ها در دستگاه اولتراسونیک با مشخصات (BANDELIN Company) - با توان ۲۴۰ کیلووات و فرکانس ۳۵ کیلوهرتز) قرار می گیرند. این موضوع باید مورد توجه قرار گیرد که به دلیل جلوگیری از تغییرات احتمالی خواص ترموفیزیکی نانوسیال، هیچ گونه ماده افزودنی مانند سورفکتانت یا پراکنده ساز برای تهیه هیچ کدام از نانوسیالات استفاده نشد [۱۶، ۱۷]. برای تهیه نانوسیال اکسید آلومینیوم- آب، مدت زمان استفاده از دستگاه اولتراسونیک ۳ ساعت انتخاب شد. برای رصد پایداری نانوسیالات تهیه شده از روش عکسبرداری مداوم استفاده گردیده است. نتایج حاصل از رصد پایداری نانوسیال مذکور نشان داد که در حالت ایستا حداقل به مدت ۲۴ ساعت پایدار بوده است. روش مذکور در مراجع [۱۸-۲۲] مورد استفاده قرار گرفته است. برای تهیه نانوسیال اکسید منیزیم- آب مدت زمان استفاده از دستگاه اولتراسونیک ۵ ساعت انتخاب شد. نتایج حاصل از رصد پایداری نانوسیال مذکور نشان می دهد که در حالت ایستا حداقل به مدت ۷۲ ساعت پایدار بوده است. در مرجع [۲۳] نیز روش مذکور مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات پیشین نشان می دهد که بیشتر محققان برای تهیه نانوسیال اکسید روی - آب از افزودن سورفکتانت برای پایداری استفاده نموده اند [۲۴-۲۶]. اما در این تحقیق همانطور که قبلاً ذکر شد فرض بر این شد که از هیچگونه ماده افزودنی به نانوسیالات استفاده نگردد لاجرم آزمایش های مختلفی برای تهیه نانوسیال اکسید روی - آب پایدار شده با استفاده از اولتراسونیک انجام شد و در نهایت (با توجه به محدودیتهای موجود)، مدت زمان ۷ ساعت برای استفاده از دستگاه اولتراسونیک انتخاب و پیشنهاد گردید. رصد پایداری با روش عکسبرداری مداوم نشان می دهد که حدود ۳ ساعت نانوسیال اکسید روی - آب در حالات ایستا پایدار می باشد و بعد از این مدت، ذرات کوچک رسوب در ظرف دیده شده است. شکل ۲

پایداری نانوسیال را ۳ ساعت بعد از اولتراسونیک نشان می دهد. ذکر این نکته ضروری است که این میزان پایداری نانوسیال اکسید روی - آب برای انجام آزمایشهای مربوط به اندازه گیری pH کفایت می نماید زیرا زمان انجام آزمونهای مذکور حداکثر یک ساعت است. بنابراین فرض اینکه در طی انجام آزمایشهای اندازه گیری pH، نانوسیال اکسید روی - آب، سوسپانسیونی پایدار بوده، منطقی خواهد بود.



شکل ۱ - عکس TEM نانوذرات استفاده شده (الف) اکسید آلومینیوم (ب) اکسید منیزیم (ج) اکسید روی



شکل ۲. پایداری نانوسیال اکسید روی - آب، ۳ ساعت بعد از اولتراسونیک

۳.۲ سامانه آزمایشگاهی

قسمت اصلی سامانه آزمایشگاهی اندازه‌گیری pH نانوسیالات شامل یک دستگاه pH متر (مدل ۳۳۱۰ pH) است [۲۷]. ردیاب‌های pH و دما برای خوانش صحیح در عمق حدود ۵ سانتی‌متری از نانوسیال غوطه‌ور شده‌اند. وقتی که که ردیاب‌ها در ستون نانوسیال غوطه‌ور می‌گردند، مقادیر pH و دمای نانوسیال برحسب درجه سلسیوس اندازه‌گیری می‌شوند. برای اندازه‌گیری‌های بالاتر از دمای اتاق نانوسیال با افزایش تقریبی ۱۰ درجه سلسیوس در سطوح دمایی مختلف تا ۶۰ درجه سلسیوس، حرارت توسط گرمکن تامین می‌گردد. زمان لازم برای هر افزایش ۱۰ درجه سلسیوس نمونه‌ها حدود ۴ تا ۵ دقیقه بود. ظرف حاوی نانوسیال با یک لایه سیلیکونی پوشانده شده‌است تا هر گونه خروج بخار از ظرف به حداقل برسد. زمان حرارت‌دهی در فرایند آزمایش‌ها کوتاه بوده و لایه سیلیکونی می‌تواند از تغییر ملموس در غلظت نانو سیال جلوگیری نماید. گرمکن مورد استفاده مجهز به یک همزن مغناطیسی (با قابلیت تنظیم در دوره‌های مختلف) برای کمک به پراکنده کردن یکنواخت نانوذرات می‌باشد. وقتی که pH در حال اندازه‌گیری است همزن از ظرف جدا شده تا اثرات آن بر خوانش‌ها حذف گردد. صحت^۲ pH متر [۲۷]، برابر با $\pm 0.002\%$ مقادیر خوانش هاست. همچنین این pH متر قابلیت اندازه‌گیری سطوح pH را در دامنه بین -۲ تا ۲۰ با امکان تنظیم در ۳ سطح دقت^۳ را دارا می‌باشد. محدوده دمایی قابل استفاده دستگاه بین -۵ تا ۱۰۵ درجه سلسیوس می‌باشد [۲۷].

آزمایش‌های محک^۴ pH متر و ردیاب‌ها با استفاده از مایعات کالیبراسیون شرکت سازنده و طبق دستورالعمل انجام شد. شرکت سازنده توصیه می‌نماید که تجهیزات را با محلول بافر آزمایش نموده تا اطمینان حاصل شود که کلیه تجهیزات کالیبره هستند. با پیروی از دستورالعمل‌ها، مقادیر pH مایع کالیبراسیون در دماهای مختلف اندازه‌گیری شد. مقایسه نتایج نشان داد که اختلاف بین مقادیر اندازه‌گیری شده با مقادیر گزارش شده توسط شرکت سازنده، ناچیز است. بنابراین اعتبارسنجی فرآیند اندازه‌گیری سامانه مورد تایید قرار گرفت. با این تایید، مقادیر pH سه نانوسیال در غلظت‌ها و دماهای مختلف اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری حداقل دو بار انجام شد تا تکرارپذیری آن تایید گردد. در نهایت مقدار میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده به عنوان مقدار تجربی نهایی ثبت شد.

۳. نتایج و بحث

¹ Probe

² Accuracy

³ Resolution

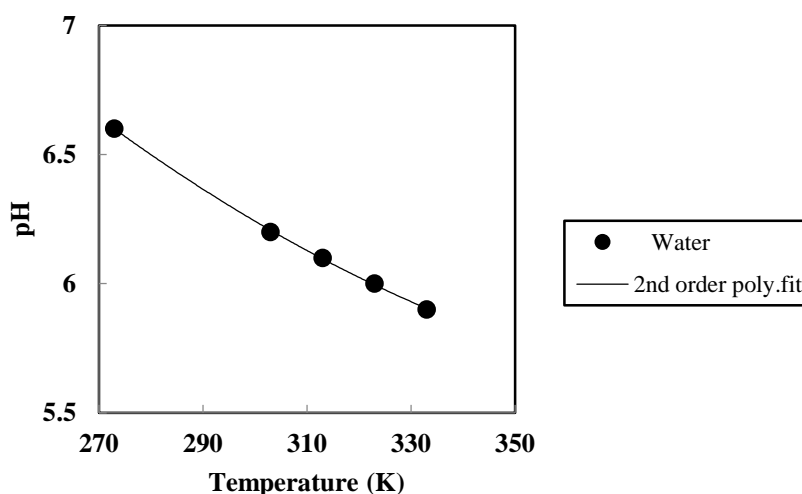
⁴ Benchmark

۱,۳ داده های سیال پایه

در مطالعه حاضر از آب مقطر به عنوان سیال پایه برای تهیه نانوسیالات مختلف استفاده شد. ابتدا pH سیال پایه در حالتی که میزان غلظت نانوذرات صفر است اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری در شکل ۳ نشان داده شده است. معادله چند جمله ای مرتبه ۲ زیر، داده ها را به خوبی برازش می نماید:

$$pH = 5 \times 10^{-5}T^2 - 0.04171T + 14.28110 \text{ with } R^2 = 0.99 \quad (1)$$

در این معادله T دما بر حسب کلونین و R^2 ضریب همبستگی^۱ می باشد. معادله (۱) در محدوده دمایی بین ۲۷۳ تا ۳۳۳ کلونین کاربرد دارد.



شکل ۳. مقادیر pH سیال پایه آب به صورت تابعی از دما

این معادله توسط pH_{bf0} در دمای $T_0=273K$ بدون بعد می شود.

$$\frac{PHbf}{PHbf0} = -1.92850 \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 + 1.75995 \left(\frac{T}{T_0}\right) + 6.59998 \text{ with } R^2 = 0.99 \quad (2)$$

معادله (۲) در محدوده دمایی بین ۲۷۳ تا ۳۳۳ کلونین کاربرد دارد. مقادیر pH سیال پایه نشان می دهد که در محدوده اسیدی قرار دارد.

۲,۳ نانوسیال اکسید آلومینیوم

شکل ۴ pH نانوسیال اکسید آلومینیوم به صورت تابعی از دما در غلظت های مختلف (۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۰/۰۵، ۰/۰۱) را نشان می دهد. مشابه تغییرات نشان داده شده pH برای سیال پایه، pH نانوسیال اکسید آلومینیوم نیز با افزایش دما کاهش یافته است و روند این کاهش از معادله چند جمله ای درجه دوم پیروی می نماید. دلیل آن را احتمالاً بتوان بدین صورت تفسیر کرد که با افزایش دما درجه تفکیک یونی آب به تدریج افزایش می یابد. در نتیجه یون هیدروکسید (OH^-) جذب اکسید فلزی

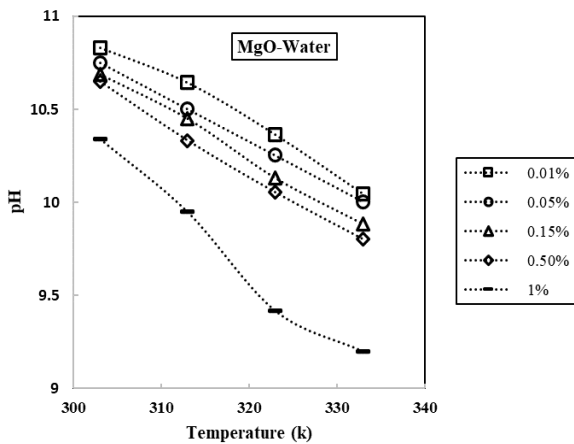
¹ Regression Coefficient

شده و غلظت H^+ (یون هیدرونیوم) افزایش یافته و بنابراین سطح pH نانوسیال کاهش می‌یابد. معادله ۳ چندجمله‌ای مرتبه دوم نانوسیال اکسید آلومینیوم در غلظت ۰/۱۵٪ نشان داده شده‌است:

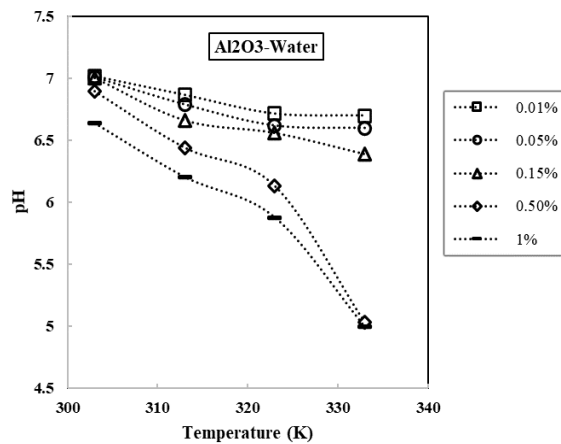
$$pH = 4.2 \times 10^{-4}T^2 - 0.28960T + 55.71448 \quad \text{with } R^2 = 0.98 \quad (3)$$

معادله (۳) در محدوده دمایی بین ۲۷۳ تا ۳۳۳ کلوین کاربرد دارد.

همچنین شکل ۴ نشان می‌دهد که pH نانوسیال اکسید آلومینیوم با افزایش غلظت کاهش یافته و افزودن نانوذره اکسید آلومینیوم خاصیت اسیدی به سیال پایه داده است. با افزایش غلظت اکسید آلومینیوم در سیال پایه (آب مقطر)، میزان بیشتری از یون‌های هیدروکسید حاصل از تفکیک آب توسط اکسید آلومینیوم جذب سطحی شده و در نتیجه میزان یون هیدرونیوم در سیال پایه افزایش می‌یابد که این موضوع باعث کاهش بیشتر سطح pH نانوسیال اکسید آلومینیوم-آب می‌گردد. احتمالاً علت جذب آنیون هیدروکسید حاصل از تفکیک یونی آب توسط اکسید آلومینیوم، پتانسیل یونی بالای کاتیون‌های آلومینیوم باشد. بیشترین درصد کاهش pH نانوسیال در دمای ۳۳۳ کلوین مشاهده گردید بطوریکه با افزایش غلظت اکسید آلومینیوم از ۰/۰۱٪ به غلظت‌های ۰/۰۵٪، ۰/۱۵٪، ۰/۵٪، ۱٪ و ۰/۱٪ میزان کاهش به ترتیب ۳٪، ۶٪، ۲۶٪ و ۲۷٪ بوده است. از طرفی، بیشترین درصد کاهش pH با افزایش دما در غلظت ۰/۵٪ مشاهده شد بطوریکه با افزایش دما از ۳۰۳ تا ۳۳۳ کلوین، مقدار ۳۷ درصد کاهش مشاهده گردید. نتایج مذکور در تطابق با نتایج کوناکانچی و همکاران [۱۴] می‌باشد که نشان دادند که pH نانوسیال اکسید آلومینیوم در سیال پایه دوتایی آب- پروپیلن گلیکول با افزایش دما و غلظت، کاهش می‌یابد.



شکل ۵. مقایسه pH نانوسیال MgO به صورت تابعی از دما در غلظت‌های مختلف



شکل ۴. مقایسه pH نانوسیال Al₂O₃ به صورت تابعی از دما در غلظت‌های مختلف

۳،۳ نانوسیال اکسید منیزیم

شکل ۵ pH نانوسیال اکسید منیزیم به صورت تابعی از دما در غلظت‌های مختلف (۰/۰۱٪، ۰/۰۵٪، ۰/۱۵٪، ۰/۵٪، ۱٪) را نشان می‌دهد. این نانوسیال همانند نانوسیال اکسید آلومینیوم با افزایش دما کاهش می‌یابد و روند این کاهش از معادله چند جمله‌ای درجه دوم پیروی می‌کند. به عنوان نمونه معادله ۴ چندجمله‌ای مرتبه دوم نانوسیال اکسید منیزیم در غلظت ۰/۱۵٪ نشان داده شده‌است:

$$pH = -2 \times 10^{-5}T^2 - 0.014620T + 16.96364 \quad \text{with } R^2 = 0.99 \quad (4)$$

معادله (۴) در محدوده دمایی بین ۲۷۳ تا ۳۳۳ کلوین کاربرد دارد.

همانطور که در شکل ۴ برای نانو سیال اکسید آلومینیوم مشاهده شده است، pH نانوسیال اکسید منیزیم نیز با افزایش غلظت، کاهش یافته است. احتمالاً دلیل آن این باشد که با افزایش غلظت اکسید منیزیم در آب مقطر، میزان بیشتری از یون‌های هیدروکسید حاصل از تفکیک آب توسط اکسید منیزیم جذب شده و در نتیجه میزان یون هیدرونیوم در سیال پایه افزایش می‌یابد که این موضوع باعث کاهش بیشتر سطح pH نانوسیال اکسید منیزیم- آب گردیده است. همچنین نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که اضافه کردن نانوذرات اکسید منیزیم، خاصیت قلیایی شدیدی به سیال پایه داده است.

pH نانوسیال اکسید منیزیم با افزایش غلظت کاهش می‌یابد. بیش‌ترین درصد کاهش pH نانوسیال اکسید منیزیم در دمای ۳۲۳ کلوین مشاهده شد بطوریکه با افزایش غلظت از ۰/۰۱٪ به غلظت‌های ۰/۰۵٪، ۰/۱۵٪، ۰/۵٪ و ۱٪ میزان کاهش به ترتیب ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۹٪ می‌باشد. همچنین pH نانوسیال اکسید منیزیم با افزایش دما کاهش یافته است. بیش‌ترین درصد کاهش pH با افزایش دما در غلظت ۱٪ مشاهده شد بطوریکه با افزایش دما از ۳۰۳ تا ۳۳۳ کلوین، به میزان ۱۱ درصد کاهش مشاهده گردید.

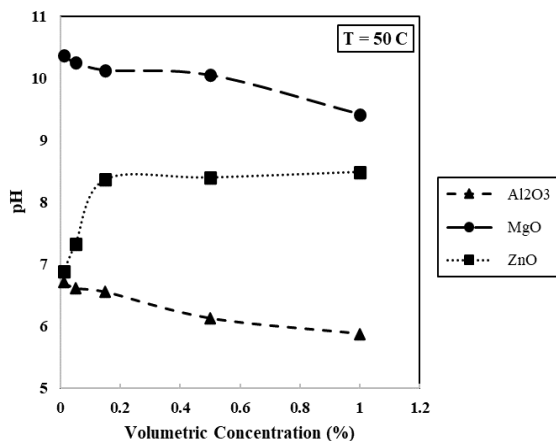
۴,۳ نانوسیال اکسید روی

شکل ۶ pH نانوسیال اکسید روی به صورت تابعی از دما در غلظت‌های مختلف (۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۵، ۱٪) را نشان می‌دهد. pH این نانوسیال همانند نانوسیال اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم با افزایش دما کاهش می‌یابد و روند این کاهش از معادله چند جمله‌ای درجه دوم پیروی می‌نماید. به عنوان نمونه معادله ۵، چندجمله‌ای مرتبه دوم نانوسیال اکسید روی در غلظت ۰/۱۵٪ نشان داده شده است:

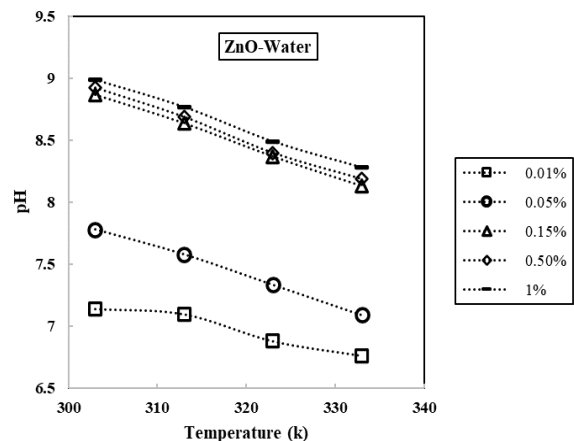
$$pH = -2 \times 10^{-5}T^2 - 0.010560T + 14.13893 \quad \text{with } R^2 = 0.99 \quad (5)$$

معادله (۵) در محدوده دمایی بین ۲۷۳ تا ۳۲۳ کلوین کاربرد دارد. برعکس نتایج بدست آمده برای نانو سیالات اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم، مشاهده شده است که pH نانوسیال اکسید روی با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. همانطور که گفته شد با افزایش غلظت اکسیدهای آلومینیوم و منیزیم در آب مقطر، میزان بیشتری از یون‌های هیدروکسید حاصل از تفکیک آب توسط اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم جذب سطحی شده و در نتیجه میزان یون هیدرونیوم در سیال پایه افزایش می‌یابد که این موضوع باعث کاهش بیشتر سطح pH نانوسیالات اکسید آلومینیوم- آب و اکسید منیزیم- آب می‌گردد. احتمالاً علت جذب آنیون هیدروکسید حاصل از تفکیک یونی آب توسط اکسیدهای آلومینیوم و منیزیم، پتانسیل یونی بالای کاتیون‌های آلومینیوم و منیزیم مربوط باشد. ولی در مورد اکسید روی شرایط چنین نیست چون شعاع یونی روی نسبت به دو مورد دیگر بزرگ‌تر است پس مثل دو ترکیب دیگر عمل نمی‌نماید.

بیش‌ترین درصد افزایش pH نانوسیال اکسید روی با غلظت در دمای ۳۰۳ کلوین مشاهده شد بطوریکه با افزایش غلظت از ۰/۰۱٪ به غلظت‌های ۰/۰۵٪، ۰/۱۵٪، ۰/۵٪ و ۱٪ میزان افزایش به ترتیب ۹٪، ۲۴٪، ۲۵٪ و ۲۶٪ حاصل شد. pH نانوسیال اکسید روی نیز مشابه دو نانوسیال دیگر با افزایش دما کاهش یافته است. بیش‌ترین درصد کاهش pH با افزایش دما در غلظت ۰/۰۵٪ مشاهده شد. بطوریکه با افزایش دما از ۳۰۳ تا ۳۳۳ کلوین، میزان کاهش ۹٪ بوده است.



شکل ۷. تغییرات pH نانوسیال ها براساس غلظت در دمای ۳۲۳ کلوین



شکل ۶. مقایسه pH نانوسیال ZnO به صورت تابعی از دما در غلظت های مختلف

۵.۳ وابستگی غلظت

شکل ۷ روند تغییرات pH سه نانوسیال اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی بر پایه آب مقطر را در دامنه غلظتی ۰/۰۱ تا ۱ درصد حجمی در دمای ثابت ۳۲۳ کلوین نشان می دهد. یک چند جمله ای مرتبه دوم می تواند نتایج تجربی pH نانوسیالات را نسبت به کسر حجمی ϕ برازش نماید. به عنوان مثال برای نانوسیال اکسید آلومینیوم معادله درجه دوم زیر پیشنهاد می گردد:

$$pH_{nf} = -0.61617\phi^2 - 1.46512\phi + 6.72514 \text{ with } R^2 = 0.9941 \quad (6)$$

معادله ۶ در محدوده غلظت بین ۰/۰۱ تا ۱ درصد حجمی کارایی دارد.

نتایج شکل ۷ نشان می دهد که با افزایش غلظت در دمای ثابت، مقدار pH نانوسیال اکسید روی افزایش می یابد این تغییرات از غلظت ۰/۰۱ تا ۰/۱۵ درصد حجمی با شیب تندی بوده ولی از غلظت ۰/۱۵٪ تاثیر آن چندان ملموس نبوده و روندی تقریباً ثابت پیدا می نماید. احتمالاً دلیل آن را بتوان به تجمع نانوذرات و در نتیجه تجمع و رسوب در غلظتهای بیشتر نانوذره اکسید روی نسبت داد. در حالیکه برای نانوسیال آلومینیوم و اکسید منیزیم مقدار pH با افزایش غلظت روندی کاهشی دارد.

۶.۳ پیشنهاد معادله ای برای پیش بینی pH نانوسیالات اکسید فلزی

در ادامه این پژوهش با استفاده از مقادیر pH بدست آمده از طریق تجربی و با استفاده از نرم افزار Design-Expert (نسخه ۱۰) رابطه ای برای تخمین نانوسیالات اکسید فلزی پیشنهاد گردید. از تجزیه و تحلیل نتایج تجربی بدست آمده در شکل های ۴ تا ۷ مشخص شده است که سطح pH نانوسیالات وابسته به دما و غلظت حجمی می باشد. به منظور تعیین اثر هر یک از پارامترها روی pH، تجزیه و تحلیل زیر با انجام تغییرات هر یک از پارامترها به طور مستقل انجام شد. برای بدست آوردن معادلات بی بعد، pH نانوسیال (pH_{nf}) توسط pH سیال پایه (pH_{bf}) یعنی معادله ۲ بی بعد گردید.

۱.۶.۳ تاثیر فاکتور دما

سطوح pH نانوسیالات (pH_{nf}) در شکل های ۴، ۵ و ۶ با استفاده از pH سیال پایه (pH_{bf}) بی بعد شده سپس در غلظت ثابت بر حسب دمای بی بعد $\left(\frac{T}{T_0}\right)$ رسم می گردد. نتایج نشان داد که پارامتر $\left(\frac{pH_{nf}}{pH_{bf}}\right)$ از یک معادله چند جمله ای مرتبه دوم نسبت به پارامتر $\left(\frac{T}{T_0}\right)$ تبعیت می نماید. تجزیه و تحلیل دقیق داده های سیال پایه (معادله ۲) نیز تایید می نماید که تغییرات (pH_{nf})

(نسبت به پارامتر دمای بی بعد $\left(\frac{T}{T_0}\right)$ از معادله چند جمله‌ای مرتبه دوم پیروی می‌نماید. روند مشابهی برای ۳ نانوسیال نیز دیده شد. بنابراین بهترین معادله همبستگی برای $\left(\frac{pH_{nf}}{pH_{bf}}\right)$ بعنوان تابعی از $\left(\frac{T}{T_0}\right)$ به صورت معادله ای زیر پیشنهاد می‌گردد:

$$\frac{pH_{nf}}{pH_{bf}} = a_1 \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 + a_2 \left(\frac{T}{T_0}\right) + a_3 \quad (7)$$

۲,۶,۳ تاثیر فاکتور غلظت

شکل ۷ و معادله ۶ نشان می‌دهد که pH نانوسیال (pH_{nf}) بر حسب غلظت (φ) در دمای ثابت از معادله درجه دوم تبعیت می‌نماید. بنابراین طبیعت معادله به فرمت زیر پیشنهاد می‌گردد:

$$\frac{pH_{nf}}{pH_{bf}} = b_1 \varphi^2 + b_2 \varphi + b_3 \quad (8)$$

۳,۶,۳ ادغام معادلات

بر اساس تجزیه و تحلیل جداگانه تاثیر هر یک از فاکتورها، رابطه‌ای طبق فرمت زیر برای محاسبه pH پیشنهاد می‌شود:

$$\frac{pH_{nf}}{pH_{bf}} = \left[a_1 \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 + a_2 \left(\frac{T}{T_0}\right) + a_3 \right] [b_1 \varphi^2 + b_2 \varphi + b_3] \quad (9)$$

سپس با استفاده از نرم افزار Design-Expert (نسخه ۱۰) ضرایب مجهول همبستگی معادله ۹ برای نانوسیالات مختلف بر اساس داده‌های تجربی بدست آمد. نتایج تحلیل آماری انجام شده برای بدست آوردن ضرایب همبستگی در جدول شماره ۲ نشان داده شده‌است. رابطه شماره ۹ و جدول شماره ۲ برای دامنه دمایی بین ۲۷۳ تا ۳۳۳ و دامنه غلظتی بین ۰/۰۱ تا ۱ درصد حجمی معتبر می‌باشند.

پارامترهای همبستگی از جمله R^2 (ضریب همبستگی)، خطای نسبی متوسط مطلق^۱، خطای میانگین مربعات^۲ [۲۸] توسط معادلات ذیل بدست می‌آیند:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (P_{iexp} - P_{ipred})^2}{\sum_i (\bar{P} - P_{iexp})^2} \quad (10)$$

$$AARD\% = \frac{100}{n} \sum_i \frac{|P_{iexp} - P_{ipred}|}{P_{iexp}} \quad (11)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_i (|P_{iexp} - P_{ipred}|)^2 \quad (12)$$

که P نشان دهنده پارامتر اندازه‌گیری شده (میزان pH)، n تعداد داده‌های تجربی و زیرنویس‌های pred و exp به ترتیب نشان دهنده داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده می‌باشند.

در جدول شماره ۲ مقادیر ضرایب همبستگی برای پیش‌بینی pH بسیار نزدیک به یک بوده و از طرفی خطای نسبی متوسط مطلق و خطای میانگین مربعات مقادیر بسیار کوچکی هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که معادلات پیشنهادی از قابلیت

¹ Average Absolute Relative Deviation

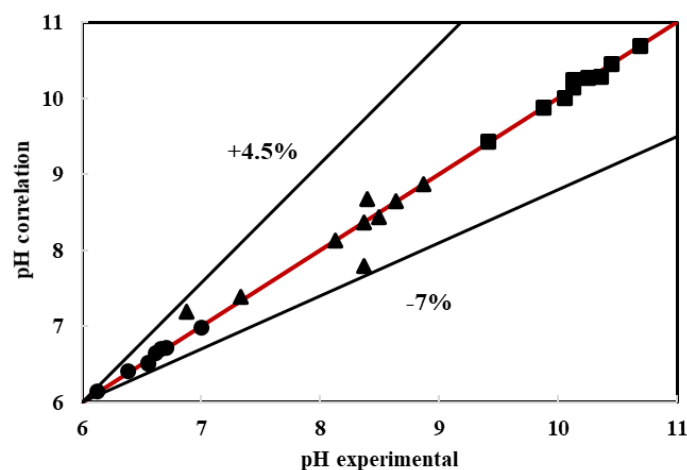
² Mean Square Error

خوبی برای پیش‌بینی برخوردار می‌باشند. همچنین معادلات پیشنهادی برای پیش‌بینی pH نانوسیالات اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم نسبت به نانوسیال اکسید روی از دقت بالاتری برخوردارند.

جدول ۲. ضرایب همبستگی برای معادله pH (معادله ۹) برای نانوسیالات مختلف

Regression constants	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO
a ₁	25.57447	-16.24043	-14.50638
a ₂	-64.29115	30.13848	26.80501
a ₃	46.76072	-2.80885	-3.06338
b ₁	0.61617	-0.57132	-3.52927
b ₂	-1.46512	-0.28837	4.18495
b ₃	6.72514	10.28832	7.14872
R ²	0.97	0.98	0.9
MSE	3.7*10 ⁻³	4.9*10 ⁻³	2.6*10 ⁻¹
AARD%	0.4	0.3	1.7

مقایسه مقادیر pH پیش‌بینی شده توسط معادله ۹ و مقادیر تجربی برای سه نانوسیال (در دمای ۳۲۳ کلوین و غلظت ۰/۱۵٪) در شکل شماره ۸ نشان داده شده است. خط مرکزی (قرمز رنگ) نشان دهنده تطابق کامل بین داده‌های پیش‌بینی و تجربی است. نتایج شکل نشان می‌دهد که دامنه پیش‌بینی معادلات پیشنهادی بین (۴/۵٪ + و ۰/۷٪ -) مقادیر تجربی است.



شکل ۸. مقایسه مقدار pH آزمایشگاهی و pH بدست آمده از معادلات سه نانوسیال در دمای ۳۲۳ کلوین و غلظت ۰/۱۵٪

۴. نتیجه گیری

مقدار pH سه نانوسیال اکسید فلزی شامل اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی در سیال پایه آب مقطر در غلظت و دماهای مختلف اندازه‌گیری شد. مقادیر pH وابستگی نسبتاً شدید به دما را نشان داد. با افزایش دما در حدود ۱۰ درصد، مقادیر pH نانوسیالات اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی به ترتیب به میزان ۳۷، ۱۱ و ۹ درصد کاهش یافته‌است. افزودن نانوذره اکسید آلومینیوم به آب مقطر خاصیت اسیدی ولی با افزودن نانوذرات اکسید منیزیم و اکسید روی به آب مقطر خاصیت بازی به سوسپانسیون داده است. نتایج رصد پایداری با استفاده از روش اولتراسونیک سه نوع نانوسیال نشان داد که این روش به خوبی می‌تواند اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم را پایدار نگه دارد ولی پایداری نانوسیال اکسید روی - آب با این روش چندان مناسب نبوده و پیشنهاد می‌گردد از افزودن سورفکتانت برای پایداری آن استفاده گردد. با استفاده از نتایج تجربی بدست آمده برای سه نانوسیال اکسید فلزی، معادله ای برای پیش‌بینی pH نانوسیالات در دامنه غلظت بین ۰/۱ تا ۱ درصد حجمی و دامنه دمایی بین ۳۰۳ تا ۳۳۳ کلوین پیشنهاد گردید. خطای نسبی متوسط مطلق معادلات برای پیش‌بینی pH اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید روی به ترتیب ۰/۳، ۰/۴ و ۱/۷ درصد بدست آمد که نشان دهنده تطابق خوب نتایج حاصل از معادلات

با داده‌های تجربی است. واضح است که به دلیل تفاوت در خاصیت کریستالی و شیمیایی نانوذرات مورد بررسی، رابطه ارائه شده قابل استفاده برای دیگر نانوذرات نباشد. اما می‌تواند جز اولین معادلات برای تخمین pH نانوسیالات باشد. با تحقیقات بیشتر رابطه مذکور می‌تواند بهبود پیدا کرده و بطوریکه برای دیگر نانوذرات اکسید فلزی هم قابل استفاده باشد.

زیرنویس	فهرست نمادها
bf: base fluid	φ: کسر حجمی
nf: nanofluid	T: دما

مراجع:

۱. Wang, X.-j. and D.-s. Zhu, *Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids*. Chemical Physics Letters, 2009. **470**(1-3): p. 107-111.
۲. Zhu, D., et al., *Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al₂O₃-H₂O nanofluids*. Current Applied Physics, 2009. **9**(1): p. 131-139.
۳. Sabatini, D.M., *Leading edge nanotechnology research developments*. 2007: Nova Publishers.
۴. Venkataraman, M., *The effect of colloidal stability on the heat transfer characteristics of nanosilica dispersed fluids*. 2005.
۵. Wong, K.V. and M.J. Castillo, *Heat transfer mechanisms and clustering in nanofluids*. Advances in Mechanical Engineering, 2010. **2**: p. 795478.
۶. Nalwa, H.S., *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology, five-volume set*. 1999: Academic Press.
۷. Li, X., et al., *Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H₂O nanofluids*. Thermochimica Acta, 2008. **469**(1-2): p. 98-103.
۸. Li, X., D. Zhu, and X. Wang, *Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions*. Journal of colloid and interface science, 2007. **310**(2): p. 456-463.
۹. Wamkam, C.T., et al., *Effects of pH on heat transfer nanofluids containing ZrO₂ and TiO₂ nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(2): p. 024305.
۱۰. Huang, J., et al. *Influence of pH on the stability characteristics of nanofluids*. in *2009 Symposium on Photonics and Optoelectronics*. 2009. IEEE.
۱۱. Timofeeva, E.V., J.L. Routbort, and D. Singh, *Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids*. Journal of applied physics, 2009. **106**(1): p. 014304.
۱۲. Umar, S., et al. *Investigation of the effect of pH adjustment on the stability of nanofluid*. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing LLC.
۱۳. Cacia, K., et al., *Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **583**: p. 123960.
۱۴. Konakanchi, H., et al., *Measurements of pH of three nanofluids and development of new correlations*. Heat transfer engineering, 2015. **36**(1): p. 81-90.
۱۵. Ji, J., et al., *Effect of surfactants and pH values on stability of γ-Al₂O₃ nanofluids*. Chemical Physics Letters, 2021. **781**: p. 138996.
۱۶. Liu, Z.-H. and L. Liao, *Forced convective flow and heat transfer characteristics of aqueous drag-reducing fluid with carbon nanotubes added*. International Journal of Thermal Sciences, 2010. **49**(12): p. 2331-2338.
۱۷. Nasiri, A., et al., *Effect of CNT structures on thermal conductivity and stability of nanofluid*. International Journal of heat and Mass transfer, 2012. **55**(5-6): p. 1529-1535.
۱۸. Raei, B., et al., *Experimental study on the heat transfer and flow properties of γ-Al₂O₃/water nanofluid in a double-tube heat exchanger*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017. **127**(3): p. 2561-2575.

۱۹. Raei, B., et al., *Experimental investigation on the heat transfer performance and pressure drop characteristics of γ -Al₂O₃/water nanofluid in a double tube counter flow heat exchanger*. Challenges in Nano and Micro Scale Science and Technology, 2016. **5**(1): p. 64-75.
۲۰. Raei, B., *Statistical analysis of nanofluid heat transfer in a heat exchanger using Taguchi method*. Journal of Heat and Mass Transfer Research, 2021. **8**(1): p. 29-38.
۲۱. Raei, B., S. Peyghambarzadeh, and R.S. Asl, *Experimental investigation on heat transfer and flow resistance of drag-reducing alumina nanofluid in a fin-and-tube heat exchanger*. Applied Thermal Engineering, 2018. **144**: p. ۹۳۶-۹۲۶
۲۲. Raei, B. and S.M. Peyghambarzadeh, *Measurement of Local Convective Heat Transfer Coefficient of Alumina-Water Nanofluids in a Double Tube Heat Exchanger*. Journal of Chemical and Petroleum engineering, 2019. **53**(1): p. 25-36.
۲۳. Raei, B., *Forced convective heat transfer of MgO/water nanofluid under constant heat flux: experimental and statistical investigation*. Challenges in Nano and Micro Scale Science and Technology, 2021. **9**(1): p. 69-80.
۲۴. Raykar, V.S. and A.K. Singh, *Thermal and rheological behavior of acetylacetone stabilized ZnO nanofluids*. Thermochemica Acta, 2010. **502**(1-2): p. 60-65.
۲۵. Chung, S., et al., *Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion*. Powder Technology, 2009. **194**(1-2): p. 75-80.
۲۶. Suganthi, K. and K. Rajan, *Temperature induced changes in ZnO-water nanofluid: zeta potential, size distribution and viscosity profiles*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012. **55**(25-26): p. 7969-7980.
۲۷. *OPERATING MANUAL, Xylem Analytics, pH 3310*, X.A.G. GmbH, Editor. 2017: Germany.
۲۸. Mukherjee, S., et al., *Enhancing thermophysical characteristics and heat transfer potential of TiO₂/water nanofluid*. International Journal of Thermophysics, 2020. **41**(12): p. 1-33.

Experimental investigation of pH of water-based metal oxide nanofluids and presenting equations based on the obtained experimental data

Behrouz Raei¹, *, Afsaneh Ahmadi Behbahani¹

Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

Received: April 2022, Accepted: August 2022

Abstract

Accurate determination of the thermophysical properties of nanofluids and the parameters affecting them are of particular importance in the industrialization of nanofluids. One of the most important parameters affecting properties such as viscosity and thermal conductivity is the pH of the nanofluid. In this research, the pH levels of three metal oxide nanoparticles including aluminum oxide (AL₂O₃), magnesium oxide (MgO) and zinc oxide (ZnO) dispersed in distilled water were measured in the temperature range between 303 K to 333 K and concentration range between 0.01 to 1% volumetric concentration. For more accuracy, pH measurements were performed twice for each sample and the mean value for the final pH was recorded. The results showed that with increasing the temperature by about 10%, the pH values of aluminum oxide, magnesium oxide and zinc oxide nanofluids decreased by 37, 11 and 9%, respectively. Also, the addition of aluminum oxide nanoparticles has given acidic properties to distilled water, but the addition of magnesium oxide and zinc oxide nanoparticles to distilled water have given alkaline properties to the suspension. Finally, using the experimental results obtained for three metal oxide nanofluids, an equation for predicting pH as a function of concentration and temperature was proposed.

Key words: Nanofluid, Stability, Metal oxide, Concentration.

*corresponding author: behrouz_624@yahoo.com

Cite this article as: Behrouz Raei, Afsaneh Ahmadi Behbahani, Experimental investigation of pH of water-based metal oxide nanofluids and presenting equations based on the obtained experimental data. Journal of Energy Conversion, 2023, 9(5), 37-52. DOR: [20.1001.1.20089813.1401.9.5.1.0](https://doi.org/10.20089813.1401.9.5.1.0)