

بررسی برخی از عوامل مؤثر بر پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط‌های آبی

محمود فاضلی سنگانی^{۱*}، علیرضا آستارائی^۲، امیر فتوت^۳، حجت امامی^۴

۱. دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۴/۱۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۶/۲۳)

چکیده

با توجه به پتانسیل بالای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) در رفع آلاینده‌های مختلف از منابع آب سطحی و زیرزمینی، بررسی عوامل کنترل‌کننده پایداری این ذرات در محیط‌های آبی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پژوهش اثر پوشش سطحی نانوذره و ویژگی‌های محلول زمینه شامل غلظت نانوذره، قدرت یونی، نوع الکترولیت و مقدار ماده آلی محلول بر پایداری NZVI در محیط‌های آبی بررسی شد. چهار آزمایش فاکتوریل دو فاکتوری در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار برای بررسی اثر پوشش سطحی و هر یک از چهار ویژگی محلول زمینه بر پایداری سوسپانسیون NZVI انجام شد. برای این منظور ابتدا NZVI بدون پوشش (B-NZVI) و با پوشش سطحی کربوکسی متیل سلولز (CMC-NZVI) سنتز و ویژگی‌های آن تعیین شد. سپس سوسپانسیون‌هایی در سطوح مختلف هر یک از ویژگی‌های مورد بررسی در آب مقطر تهیه شد و دو شاخص قطر هیدرودینامیکی و پتانسیل زتا در هر یک از سوسپانسیون‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده نشان داد که سوسپانسیون CMC-NZVI در همه محلول‌های مورد بررسی دارای پایداری بیشتر از B-NZVI بود. افزایش غلظت نانوذره، قدرت یونی و ظرفیت کاتیون محلول زمینه با افزایش قطر هیدرودینامیکی و کاهش پتانسیل زتا باعث هم‌آوری بیشتر NZVI و پایداری کمتر سوسپانسیون شد. در مقابل افزایش میزان ماده آلی محلول منجر به پایداری بیشتر سوسپانسیون NZVI شد. نتایج همچنین نشان داد که اثر متقابل معنی‌داری بین نوع نانوذره و ویژگی‌های محلول به دلیل وجود پوشش CMC وجود دارد. به طوری که تأثیرپذیری B-NZVI از تغییرات شیمی محلول بیشتر از CMC-NZVI است.

واژه‌های کلیدی: پتانسیل زتا، قطر هیدرودینامیکی، کربوکسی متیل سلولز، نانوذره آهن صفر ظرفیتی.

مقدمه

هر چند عوامل مختلف مرتبط با ویژگی‌ها ذاتی نانوذرات از جمله اندازه، مقدار سطح فعال، مورفولوژی، درصد خلوص و پوشش سطحی، واکنش‌پذیری نانوذرات را تعیین می‌کنند، اما ویژگی‌ها مرتبط با محیطی که آلاینده هدف در آن توزیع شده است نیز می‌تواند نقش بسزایی در رفتار این ذرات داشته باشد (Zhang, 2003)؛ به این دلیل انتقال نانوذرات به مجاورت عوامل آلاینده و توزیع این ذرات در محیط آلوده نقش مهمی در کارایی استفاده از این ذرات در فناوری پالایش درجا دارد (Hotze et al., 2010).

حفظ ذرات به‌صورت پراکنده و معلق در محلول زمینه در برابر دو فرآیند هم‌آوری^۲ و ته‌نشینی^۳ در یک زمان معین به عنوان پایداری سوسپانسیون تعریف می‌شود (Verwey and

ذرات آهن فلزی (صفر ظرفیتی) از دیرباز به عنوان یک عامل کاهنده قوی و غیر سمی برای تبدیل، حذف و یا تثبیت گونه‌های مختلفی از آلاینده‌های متداول محیطی، مانند ترکیبات آلی کلردار، آفت‌کش‌ها، آنیون‌های غیرآلی و فلزات سنگین در پالایش منابع آب سطحی و زیرزمینی مورد توجه بوده است (Cundy et al., 2008; Lien et al., 2006). به-کارگیری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی^۱ (NZVI) با واکنش‌پذیری و سطح قابل دسترس بیشتر برای واکنش با آلاینده‌ها در مقایسه با ذرات در اندازه میکرو و ماکرو، می‌تواند موجب افزایش کارایی و کاهش هزینه‌های پاک‌سازی درجای محیط‌های آبی گردد (Tratnyek and Johnson, 2006; Zhang, 2003).

2. Aggregation
3. Settling

* نویسنده مسئول: mahmoodfazelisangani@gmail.com

1. Nano zero valent iron

میزان و نوع مواد آلی محلول^۵ (DOM) از عوامل مؤثر بر پایداری سوسپانسیون NZVI می‌باشند (Petosa et al., 2010; Phenrat et al., 2008; Raychoudhury et al., 2012). نتایج این مطالعات همچنین نشان داده است که به دلیل واکنش‌پذیری بالا، سوسپانسیون حاوی NZVI بدون پوشش^۶ (B-NZVI) در شرایط معمول محیط‌های آبی از پایداری کمی برخوردار بوده و قبل از انجام واکنش با آلاینده هدف به دلیل هم‌آوری و در نتیجه تغییر اندازه به مقیاس میکرو و ماکرو تا حد زیادی از میزان واکنش‌پذیری نانوذرات کاسته شده و یا به دلیل ته‌نشینی از سیستم‌های آبی حذف می‌شوند (Hotze et al., 2010; Krajangpan et al., 2008). به همین دلیل، پایداری NZVI در حضور پوشش‌های مختلف سطحی شامل انواع سورفکتانت‌ها و پلیمرهای آلی و غیرآلی به عنوان عامل پایدارکننده، مورد بررسی قرار گرفته است (McPherson et al., 2013).

کربوکسی متیل سلولز^۷ (CMC)، از مشتقات سلولز و نوعی پلیمر آلی و زیست تجزیه‌پذیر است که به‌عنوان یک عامل پایدارکننده سوسپانسیون در صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد (Biswal and Singh, 2004). نتایج برخی از مطالعات، کاربرد موفقیت‌آمیز این ماده را به صورت پوشش سطحی برای افزایش پایداری NZVI در محیط‌های آبی گزارش کرده‌اند (Fatisson et al., 2010; He et al., 2009; Raychoudhury et al., 2012).

برای پیش‌بینی بهتر رفتار NZVI در محیط‌های آبی به منظور حذف آلاینده‌ها از این سیستم‌ها، بررسی عوامل مهم کنترل‌کننده پایداری NZVI در شرایطی نزدیک به شرایط حاکم بر سیستم‌های محیطی ضرورت پیدا می‌کند؛ بنابراین در این پژوهش، اثر عوامل مرتبط با شیمی محلول زمینه شامل قدرت یونی، غلظت نانوذره، غلظت مواد آلی محلول و نوع الکترولیت از نظر کاتیون‌های تک و دو ظرفیتی و همچنین اثر پوشش CMC بر پایداری سوسپانسیون NZVI در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش (B-NZVI) و با پوشش پلیمری کربوکسی متیل سلولز (CMC-NZVI) به روش احیای شیمیایی با سدیم بوروهیدرید (NaBH₄) سنتز شد (Cirtiu et al., 2011). به منظور بررسی اندازه اولیه و شکل

(Overbeek, 1948). نیروهای دافعه و جاذبه بین ذرات (نیروهای جذب‌کننده و اندروالسی و نیروهای دفع‌کننده لایه دوگانه الکتریکی) در سوسپانسیون که تابع ویژگی‌ها ذاتی ذرات و ویژگی‌ها محلول زمینه سوسپانسیون است، تعیین‌کننده میزان پایداری است و معمولاً با تئوری درجاگوین، لاندایو، وروی و اوربیک^۱ (DLVO) تشریح می‌شود (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948). اندازه قطر و پتانسیل سطحی ذرات معلق دو پارامتر تعیین‌کننده میزان پایداری سوسپانسیون است (Verwey and Overbeek, 1948). تغییر در اندازه ذرات علاوه بر تغییر نیروهای الکترواستاتیکی^۲ بین ذرات بر سرعت ته‌نشینی آن‌ها هم اثر دارد و عموماً با افزایش قطر ذرات پایداری سوسپانسیون کم می‌شود (Lebovka, 2014). پتانسیل زتا^۳ نیز شاخصی برای بیان میزان پتانسیل الکتریکی سطح ذرات است که مقدار آن بسته به نوع بار سطحی می‌تواند مثبت یا منفی باشد. در پایداری سیستم سوسپانسیون اندازه پتانسیل زتا اهمیت دارد و با افزایش آن با مقادیر مثبت یا منفی مطابق جدول (۱) میزان پایداری سوسپانسیون افزایش می‌یابد (Hunter, 1988; Greenwood and Kendall, 1999). با توجه به رابطه معکوس این دو پارامتر سوسپانسیون‌های با ذرات کوچکتر و پتانسیل زتای بیشتر به عنوان سوسپانسیون‌های پایدار در نظر گرفته می‌شوند.

جدول ۱- میزان پایداری سوسپانسیون برای مقادیر مختلف پتانسیل زتا (Greenwood and Kendall, 1999).

مقدار پتانسیل زتا	پایداری سوسپانسیون
۰ تا ۱۰ ±	ناپایدار
۱۰ تا ۳۰ ±	پایداری کم
۳۰ تا ۴۰ ±	پایداری متوسط
۴۰ تا ۶۰ ±	پایداری زیاد
۶۰ > ±	پایداری خیلی زیاد

مطالعات متعددی به بررسی عوامل کنترل‌کننده هم‌آوری NZVI در محیط‌های آبی پرداخته‌اند (Dong and Lo, 2013; Phenrat et al., 2007; Raychoudhury et al., 2012; Yin et al., 2012). به طور کلی نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که علاوه بر ویژگی‌ها ذاتی نانوذرات مانند اندازه، شکل اولیه و ویژگی‌ها سطحی، ویژگی‌ها مربوط به شیمی محلول زمینه سوسپانسیون شامل pH، قدرت یونی^۴ (IS)، نوع الکترولیت،

1. Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek
2. Electrostatic forces
3. Zeta potential
4. Ion Strength

5. Dissolved organic matter
6. Bare nano zero valent iron
7. Carboxymethyl cellulose

واریانس فاکتورها، اثرات ساده و متقابل فاکتورها، به کمک روش تجزیه واریانس (ANOVA) آنالیز شد. سپس میانگین‌ها با استفاده از آزمون LSD و در سطح معنی‌داری ۵٪ مقایسه شد. تمامی آنالیزهای آماری و رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار SPSS (V. 17) انجام شد.

نتایج و بحث

مشخصات نانوذرات ساخته شده

دیفرکتوگرام^۴ حاصل از آنالیز پراش پرتوایکس (شکل ۱- الف) برای نانوذرات ساخته شده بیانگر وجود پیک مربوط به آهن فلزی (Fe^0) در زاویه 2θ برابر با 45° درجه با شدت بسیار بیشتری نسبت به پیک‌های مربوط به دو فرم اکسیدی آهن (Fe_2O_3 و Fe_3O_4) در زاویه 2θ برابر با 35° و 65° درجه است. هر چند در مورد B-NZVI پیک‌های مربوط به فرم‌های اکسیدی از شدت بیشتری نسبت به ذرات CMC-NZVI برخوردار بود که نشان‌دهنده افزایش نسبت فرم اکسیدی به فرم فلزی در این نانوذرات است. دلیل این امر اکسایش سریع سطح ذرات در طول فرآیند سنتز و تشکیل پوسته اکسیدی بر روی هسته فلزی است که باعث می‌شود تا شیمی این ذرات بیشتر توسط پوسته اکسیدی کنترل شود (Li et al., 2006). نتایج حاصل از تعیین درصد خلوص آهن نشان داد که به ترتیب حدود ۹۳٪ و ۹۶٪ جرم نانوذرات ساخته شده برای CMC-NZVI و B-NZVI را آهن تشکیل می‌دهد. درصد باقیمانده نیز می‌تواند مربوط به جرم CMC پوشش دهنده سطح ذرات و همچنین اکسیژن فرم‌های اکسیدی باشد (Cirtiu et al., 2011).

تصویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نشان داد که ذرات ساخته شده اغلب به شکل کروی بودند و اندازه قطر تخمین زده شده از روی تصویر TEM در دامنه بین ۲۰ تا ۸۵ با میانگین 4 ± 54 نانومتر برای CMC-NZVI و در دامنه بین ۱۸ تا ۶۰ با میانگین 3 ± 35 نانومتر برای B-NZVI بود. سرتیو و همکاران (۲۰۱۱) در روش ساخت مشابه، ذراتی با میانگین قطر $5/84$ و $1/59$ نانومتر را به ترتیب برای CMC-NZVI و B-NZVI گزارش کرده‌اند. دلیل بزرگتر بودن اندازه اولیه ذرات در حضور پلیمر CMC می‌تواند به دلیل افزایش نقطه‌ای غلظت آهن بر اثر کلاته شدن یون‌های آهن دو ظرفیتی توسط CMC باشد (Cirtiu et al., 2011). میانگین d اندازه‌گیری شده در سوسپانسیون رقیق نانوذرات (۵ میلی‌گرم بر

نانوذرات تصویر TEM با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترون عبوری مدل LEO 912AB، تهیه گردید. ساختار بلورهای نانوذرات با استفاده از دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) مدل PHILIPS- PW1800 بررسی شد. درجه خلوص نانوذرات سنتز شده پس از هضم نانوذرات در اسید هیدروکلریک غلیظ (۳۷٪ w/w) و اندازه‌گیری غلظت آهن با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670، تعیین گردید (Raychoudhury et al., 2012). سطوح مختلف DOM با استفاده از هیومیک اسید به عنوان ماده آلی محلول رایج در محیط‌های آبی طبیعی (Sagee et al., 2012) و سطوح مختلف IS و نوع الکترولیت با استفاده از نمک‌های کلرید سدیم و کلرید کلسیم ایجاد و از اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH استفاده شد (Tiraferrri et al., 2008). مواد استفاده شده در این آزمایش از نوع آزمایشگاهی و با برند Sigma-Aldrich تهیه گردید.

چهار آزمایش فاکتوری دو فاکتوری جداگانه در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار برای بررسی اثر نوع نانوذره (پوشش CMC) و هر یک از چهار عامل غلظت نانوذره، قدرت یونی، غلظت ماده آلی محلول و نوع الکترولیت بر اندازه قطر هیدرودینامیکی^۱ و پتانسیل سطحی NZVI انجام شد. برای این منظور سوسپانسیون‌هایی با در نظر گرفتن پنج عامل شامل نوع نانوذره در دو سطح با و بدون پوشش CMC، قدرت یونی در چهار سطح ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی‌مولار (محلول حاوی هر دو کاتیون تک و دو ظرفیتی)، غلظت نانوذره در سه سطح ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت هیومیک اسید در چهار سطح صفر، ۵، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و نوع الکترولیت در سه سطح الکترولیت با کاتیون تک ظرفیتی، دو ظرفیتی و ترکیب تک ظرفیتی و دو ظرفیتی (در قدرت یونی برابر با ۱۰ میلی‌مولار) در آب دیونیزه تهیه شد و در pH برابر با ۷ (نزدیک به شرایط معمول محیط‌های آبی) تنظیم شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک^۲ مدل UE06SFD Fungilab قرار داده شد و بلافاصله پس از آن پتانسیل زتا (ζ) و میانگین قطر هیدرودینامیکی (d) به عنوان دو شاخص تعیین‌کننده میزان پایداری سوسپانسیون نانوذرات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به وسیله دستگاه زتاسایزر^۳ مدل Nano ZS, Malvern اندازه‌گیری شد.

پس از بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها و همگنی

4. Diffractogram

1. Hydrodynamic diameter
2. Ultrasonic bath
3. Zetasizer

(*al.*, 2006) و بنابراین مقدار ζ مثبت در pH برابر با ۷ یعنی pH کمتر از pH_{PZC} برای B-NZVI قابل انتظار است. در مورد CMC-NZVI با توجه به اینکه پلیمری سطحی تا حد زیادی شیمی سطح نانوذرات را کنترل می‌کند و pKa گزارش شده برای پلیمر CMC برابر ۴/۳۰ است انتظار می‌رود که در pH بیشتر از ۴/۳۰ بار موجود در سطح این ذرات منفی باشد (*He et al.*, 2009).

بررسی اثر عامل‌های مختلف بر پایداری سوسپانسیون نانوذرات

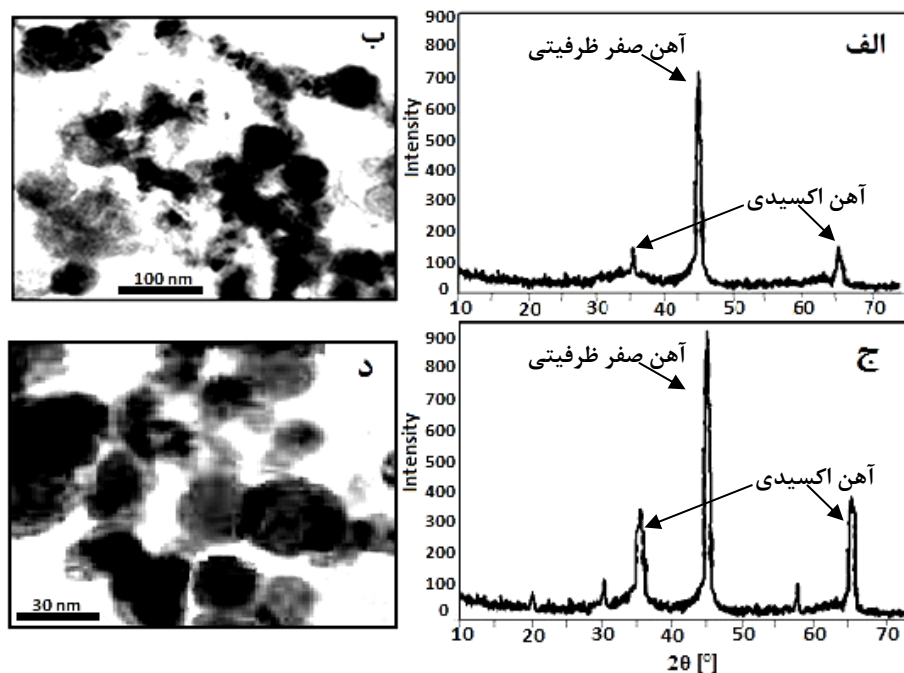
۱- اثر غلظت نانوذره

نتایج آنالیز واریانس نشان داد که اثر اصلی غلظت نانوذره و همچنین اثر متقابل این فاکتور و نوع نانوذره بر دو شاخص ζ و d معنی‌دار است (جدول ۲). به‌طور کلی افزایش غلظت باعث افزایش d و کاهش ζ و در نتیجه کاهش پایداری سوسپانسیون در مورد هر دو نوع نانوذره شد.

لیتر) برای CMC-NZVI و B-NZVI به ترتیب ۱۱۳ و ۱۲۰ نانومتر بود. تفاوت قطر اولیه اندازه‌گیری شده از روی تصویر و قطر هیدرودینامیکی نانوذره در سوسپانسیون به دلیل همآوری نانوذرات در سوسپانسیون است (*Raychoudhury et al.*, 2012). ذرات B-NZVI به دلیل همآوری بیشتر با وجود اندازه اولیه کوچکتر از ذرات CMC-NZVI دارای قطر هیدرودینامیکی بزرگتری بودند.

نتایج اندازه‌گیری ζ در pH برابر با ۷ نیز نشان داد که مقدار این پارامتر برای سوسپانسیون حاوی CMC-NZVI و B-NZVI به ترتیب برابر با ۵۰/۴- و ۱۹/۸+ میلی ولت بود. مقادیر مثبت و منفی ζ اندازه‌گیری شده در pH برابر با ۷ به دلیل مقدار pH نقطه بار صفر^۱ (pH_{PZC}) متفاوت این دو نوع ذره است. مقدار pH_{PZC} برای B-NZVI برابر با ۸/۳ گزارش شده است (*Sun et al.*

1 - Point of zero charge



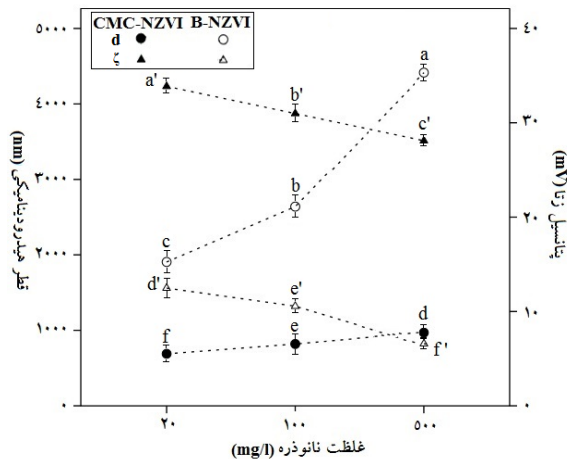
شکل ۱- دیفرکتوگرام به‌دست آمده از آنالیز XRD برای CMC-NZVI (الف) و B-NZVI (ج) و تصویر TEM ذرات CMC-NZVI (ب) و B-NZVI (د).

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت و نوع نانوذره و اثر متقابل آن‌ها بر شاخص‌های پایداری NZVI.

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات شاخص‌های پایداری	ζ	d
نوع نانوذره	۱	۸۶۷۵۹/۳۳***	۱۲۹۳/۵۹***	
غلظت نانوذره	۲	۷۸۴۹/۵۶***	۱۱۶/۷۷***	
نوع نانوذره × غلظت نانوذره	۲	۱۴۶۹/۲۷***	۳/۶۳**	
خطا آزمایش	۱۲	۳۱/۳۴	۰/۳۸	

*** و ** به ترتیب نشان‌دهنده معنی‌دار بودن اثر فاکتورها در سطح ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ است.

همان‌طور که در شکل (۲) نیز نشان داده شده است این اثر متقابل در مورد شاخص d در همه سطوح غلظتی و در مورد شاخص ζ فقط در غلظت‌های بیشتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از اهمیت بیشتری برخوردار است.



شکل ۲- مقایسه میانگین‌های دو شاخص d و ζ در سطوح مختلف غلظت نانوذره در سوسپانسیون (میانگین‌های دارای حروف غیرمشابه بر اساس آزمون LSD دارای اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ می‌باشند و حروف دارای علامت پریم برای مقایسه میانگین‌های شاخص ζ استفاده شده است).

۲- اثر قدرت یونی

نتایج آنالیز واریانس آزمایش بررسی اثر قدرت یونی و نوع نانوذره نشان داد که این دو عامل اثر معنی‌داری بر دو شاخص پایداری سوسپانسیون NZVI دارند (جدول ۳). اثر متقابل این دو فاکتور بر شاخص‌های پایداری سوسپانسیون NZVI نیز معنی‌دار بود. روند تغییرات دو شاخص d و ζ با افزایش قدرت یونی محلول زمینه سوسپانسیون در شکل (۳) نمایش داده شده است. با توجه به این شکل، افزایش قدرت یونی محلول زمینه باعث افزایش d و کاهش اندازه ζ و در نتیجه کاهش پایداری سوسپانسیون برای هر دو نوع نانوذره شد.

مقادیر میانگین دو شاخص d و ζ در سه سطح مختلف غلظت شامل ۲۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای دو نانوذره CMC-NZVI و B-NZVI به‌صورت جداگانه در شکل (۲) نشان داده شده است. مقایسه میانگین‌های سه سطح غلظت برای ذرات CMC-NZVI و B-NZVI نشان داد که میانگین‌های هر دو شاخص در هر سه سطح غلظت و برای هر دو نوع نانوذره در سطح ۵٪ با یکدیگر تفاوت معنی‌داری دارند. نتایج مطالعات انجام شده بر روی نانوذرات مختلف دیگر نیز نشان می‌دهد در یک سوسپانسیون معین با افزایش غلظت نانوذرات پایداری سوسپانسیون کاهش می‌یابد. دلیل این امر افزایش احتمال برخورد و در نتیجه چسبیدن ذرات به یکدیگر در یک سوسپانسیون غلیظ نسبت به سوسپانسیون رقیق است (Macpherson et al., 2012; Suttiponparnit et al., 2011).

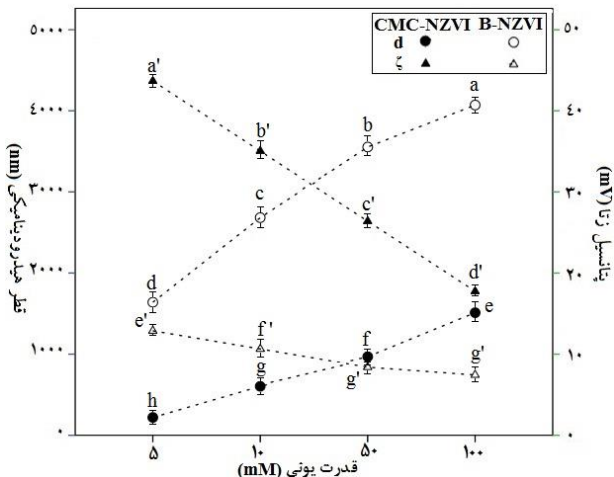
مقایسه روند تغییرات دو پارامتر d و ζ در شکل (۲) نشان می‌دهد که شیب تغییرات این دو پارامتر در مقابل تغییر سطوح غلظت نانوذره برای ذرات B-NZVI بیشتر از CMC-NZVI است. همچنین این تفاوت در غلظت‌های بالاتر نانوذرات شدت می‌یابد که بیانگر اثر متقابلی است که دو عامل نوع نانوذره و غلظت نانوذره با یکدیگر دارند. این امر می‌تواند به دلیل افزایش درجه اشباع مغناطیسی با افزایش غلظت به‌ویژه در مورد ذرات بدون پوشش باشد (Phenrat et al., 2007).

مطالعات انجام شده بر روی سوسپانسیون‌های حاوی ذرات مغناطیسی آهن و اکسید آهن نشان می‌دهد که علاوه بر نیروهای معمول DLVO حاکم بر سیستم‌های سوسپانسیون، ذرات در این سوسپانسیون‌ها متحمل نیروهای جاذبه مغناطیسی نیز هستند که حساسیت آن‌ها را به تغییرات غلظت در مقایسه با نانوذرات غیر مغناطیسی افزایش می‌دهد (Phenrat et al., 2008). به نظر می‌رسد وجود پوشش پلیمری بر سطح نانوذرات آهن این اثر را در مورد CMC-NZVI کاهش داده است. به طوری که این ذرات همانند ذرات غیر مغناطیسی عمل می‌کنند.

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر قدرت یونی و نوع نانوذره و اثر متقابل آن‌ها بر شاخص‌های پایداری NZVI

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات شاخص‌های پایداری	ζ	d
نوع نانوذره	۱	۹۱۲۲۴/۱۶***	۱۱۹۸/۷۸***	
قدرت یونی	۳	۹۲۳۱/۴۵***	۱۵۷/۸۱***	
نوع نانوذره × قدرت یونی	۳	۱۴۶۹/۶۶***	۱۱/۲۹***	
خطا آزمایش	۱۶	۲۷/۷۸	۰/۸۹	

*** نشان‌دهنده معنی‌دار بودن اثر فاکتورها در سطح ۰/۰۰۱ است.



شکل ۳- مقایسه میانگین‌های دو شاخص d و ζ در سطوح مختلف قدرت یونی (میانگین‌های دارای حروف غیرمشابه بر اساس آزمون LSD دارای اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ می‌باشند و حروف دارای علامت پریم برای مقایسه میانگین‌های شاخص ζ استفاده شده است).

۳- اثر نوع الکترولیت

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴) نشان داد که نوع الکترولیت اثر معنی‌داری بر تغییر اندازه d نانوذرات دارد ($P < 0.05$). هر چند اثر آن بر تغییر اندازه ζ از لحاظ آماری معنی‌دار نشد. اثر متقابل این فاکتور و نوع نانوذره نیز بر d ($P < 0.01$) و ζ ($P < 0.05$) نیز معنی‌دار شد.

نتایج مقایسه میانگین‌ها (شکل ۴) نیز نشان داد که میانگین d، در سطوح مختلف الکترولیت برای هر نوع نانوذره تفاوت دارد ($P < 0.05$). در حالی که در مورد شاخص ζ سطوح مختلف الکترولیت برای CMC-NZVI از نظر آماری با یکدیگر تفاوت نداشتند و در مورد B-NZVI فقط تفاوت بین الکترولیت با کاتیون تک ظرفیتی با الکترولیت با کاتیون دو ظرفیتی معنی‌دار شد. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود d نانوذرات در محلول با کاتیون دو ظرفیتی بیشتر از کاتیون تک ظرفیتی است در حالی که الکترولیت حاوی هر دو نوع کاتیون در حد واسط این دو قرار دارد. مطالعات انجام شده در شرایط قدرت یونی ثابت برای انواع مختلف نانوذرات نیز نشان می‌دهد که d اندازه‌گیری شده نانوذرات در محلول‌های با کاتیون دو ظرفیتی بیشتر از تک ظرفیتی است (French et al., 2009). این موضوع به کاهش بیشتر DDL توسط کاتیون‌های دو ظرفیتی در مقایسه با کاتیون‌های تک ظرفیتی و در نتیجه هم‌آوری بیشتر ذرات به واحدهای مجتمع یافته بزرگتر، نسبت داده می‌شود (Wang et al., 2008b).

همان‌طور که در شکل (۴) مشخص است شیب تغییرات پارامتر d برای B-NZVI با شیب بیشتری از CMC-NZVI است و موازی نبودن روند تغییرات برای دو نوع نانوذره بیانگر وجود

اثر قدرت یونی بر شاخص‌های پایداری سوسپانسیون NZVI را می‌توان به کاهش اندازه لایه پخشیده دوگانه^۱ (DDL) نسبت داد (French et al., 2009). مطابق با تئوری DLVO کاهش DDL سبب کاهش نیروی دافعه بین ذرات و در نتیجه ترغیب هم‌آوری ذرات در سوسپانسیون می‌شود. علاوه بر این به دلیل حضور بیشتر یون‌های با بار مخالف در قدرت یونی‌های بالاتر و افزایش چگالی بار، پتانسیل زتای اندازه‌گیری شده نیز با قدرت یونی تغییر خواهد کرد (El Badawy et al., 2010). با توجه به رابطه معکوس اندازه قطر ذرات و پتانسیل سطحی برای یک نانوذره یکسان و در شرایط معین، قدرت یونی با تأثیر بر اندازه ذرات به‌طور غیر مستقیم پتانسیل سطحی را هم تحت تأثیر قرار می‌دهد (Suttiponparnit et al., 2011). نتایج مشابهی از رابطه مستقیم قدرت یونی با اندازه d نانوذرات و رابطه معکوس آن با ζ در مورد نانوذرات مختلف گزارش شده است (El Badawy et al., 2010; French et al., 2009; Van Hoecke et al., 2011). هر چند شیب تغییرات برای این دو پارامتر بسته به نوع نانوذره متفاوت است اما مقایسه میانگین‌های سطوح متفاوت قدرت یونی با یکدیگر نشان داد که در مورد هر دو شاخص میانگین‌ها با هم تفاوت معنی‌دار ($P < 0.05$) دارند.

با توجه به شکل (۳) روند افزایش قطر برای نانوذرات B-NZVI با شیب بیشتری نسبت به CMC-NZVI بود که نشان دهنده اثر متقابل نوع نانوذره و قدرت یونی برای شاخص d است. دلیل این امر کاهش حساسیت به تغییرات الکتروستاتیکی سیستم برای ذراتی است که با پوشش پلیمری به‌صورت استریک^۲ پایدار می‌شوند (Li and Lenhart, 2012). در واقع نیروی دافعه استریک موجود در سوسپانسیون حاوی CMC-NZVI باعث کاهش اثر ترغیب هم‌آوری با افزایش یافتن قدرت یونی گردیده است (Godinez and Darnault, 2011). در مقابل کاهش قدر مطلق ζ با افزایش قدرت یونی برای B-NZVI با شیب کمتری نسبت به CMC-NZVI صورت گرفت. این مشاهده را می‌توان به مقدار مثبت ζ برای B-NZVI و اینکه تغییر آن بیشتر به‌واسطه تغییر در اندازه ذرات صورت می‌گیرد تا بر اثر تأثیر یون‌های موجود در سیستم، نسبت داد. این در حالی است که مقدار منفی ζ برای CMC-NZVI می‌تواند در دامنه گسترده‌تری با تغییر در غلظت کاتیون‌ها در محلول و همچنین به‌واسطه تغییر در اندازه ذرات تغییر نماید (Suttiponparnit et al., 2011).

1. Diffuse Double Layer
2. Steric

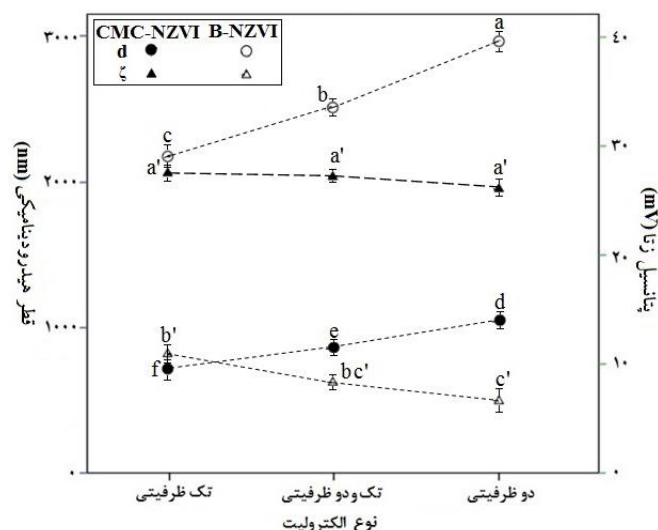
(۴) روند تغییر این پارامتر با افزایش ظرفیت کاتیون به صورت کاهشی است. بنابراین روند تغییرات دو شاخص تعیین کننده پایداری سوسپانسیون نشان می‌دهد که در محلول‌های با الکترولیت دوظرفیتی به دلیل افزایش همآوری ذرات پایداری کمتری نسبت به محلول‌های با الکترولیت تک ظرفیتی قابل انتظار است.

اثر متقابل نوع الکترولیت با نوع نانوذره است. تفاوت در رفتار دو نوع نانوذره در برابر تغییر نوع الکترولیت به پوشش سطحی مربوط است؛ به طوری که پوشش پلیمری در CMC-NZVI حساسیت این ذرات را به تغییرات الکترواستاتیک ناشی از حضور کاتیون‌های تک و دو ظرفیتی، کاهش می‌دهد. اگرچه تفاوت در تغییر ζ با تغییر نوع الکترولیت معنی‌دار نشد ولی مطابق با شکل

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع الکترولیت و نوع نانوذره و اثر متقابل آن‌ها بر شاخص‌های پایداری NZVI

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات شاخص‌های پایداری	ζ	d
نوع نانوذره	۱	۸۸۶۶۹/۷۶***	۱۳۲۱/۵۸***	
نوع الکترولیت	۲	۲۹۳/۶۴*	۳/۷۹ ^{ns}	
نوع نانوذره × نوع الکترولیت	۲	۱۴۶۹/۴۹**	۷/۳۴*	
خطا آزمایش	۱۲	۴۲/۸۹	۱/۲۳	

***, **, * و * به ترتیب نشان‌دهنده معنی‌دار بودن اثر فاکتورها در سطح ۰/۰۰۱, ۰/۰۱ و ۰/۰۵ و ns بیانگر معنی‌دار نبودن در سطح ۰/۰۵ است.



شکل ۴- مقایسه میانگین‌های دو شاخص d و ζ در سطوح مختلف نوع الکترولیت (میانگین‌های دارای حروف غیرمشابه بر اساس آزمون LSD دارای اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ می‌باشند و حروف دارای علامت پریم برای مقایسه میانگین‌های شاخص ζ استفاده شده است).

می‌توانند سطح نانوذره را پوشش داده و به دلیل داشتن PZC کمتر از pH خنثی باعث ایجاد بار خالص منفی در سطح ذرات شوند (Hu et al., 2010; Hyung et al., 2007). علاوه بر تغییرات الکترواستاتیکی پوشش مولکول‌های آلی بر سطح ذرات می‌تواند باعث تقویت نیروهای دافعه استریکی و کاهش همآوری ذرات شود (Omar et al., 2014).

مقایسه میانگین‌های d و ζ و روند تغییر این دو شاخص در سطوح ماده آلی محلول برای دو نوع نانوذره در شکل (۵) نمایش داده شده است. هر چند روند کلی بیانگر افزایش پایداری

۴- اثر ماده آلی محلول

مطابق با نتایج جدول تجزیه واریانس (جدول ۵)، بررسی اثر ماده آلی محلول بر شاخص‌های پایداری اندازه‌گیری شده در این آزمایش نشان داد که تغییر میزان ماده آلی در محلول زمینه به-طور معنی‌داری d و ζ را تحت تأثیر قرار می‌دهد ($P < 0.001$). این اثر عمدتاً به صورت کاهش در d و افزایش ζ با افزایش مقدار ماده آلی محلول در محلول زمینه مشاهده گردید. بر اساس یافته‌های پژوهش‌ها انجام شده بر روی اثر مواد آلی محلول در پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات، مولکول‌های درشت آلی

میلی گرم بر لیتر معنی دار شد. این در حالی است که در مطالعات دیگر اثرات قابل توجه ماده آلی محلول حتی در غلظت های کم در افزایش پایداری نانوذرات گزارش شده است (Chen and Elimelech, 2007; Saleh *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2008a).

سوسپانسیون با افزایش میزان ماده آلی محلول است اما این روند برای دو نوع نانوذره متفاوت است. بر اساس نتایج آزمون LSD میانگین های شاخص ζ برای CMC-NZVI در سطوح مختلف ماده آلی محلول با یکدیگر تفاوت معنی داری نشان دادند و در مورد شاخص d تفاوت فقط بین غلظت صفر و ۵۰

جدول ۵- نتایج تجزیه واریانس اثر ماده آلی محلول و نوع نانوذره و اثر متقابل آن ها بر شاخص های پایداری NZVI

میانگین مربعات شاخص های پایداری		درجه آزادی	منابع تغییر
ζ	d		
۱۲۴۴/۹۹***	۹۰۲۲۱/۶۷***	۱	نوع نانوذره
۶۹۹/۲۸***	۱۲۹۹/۸۸***	۳	ماده آلی محلول
۸۱۱/۵۶***	۲۱۲۲/۱۱***	۳	نوع نانوذره × ماده آلی محلول
۱/۴۳	۳۵/۲۸	۱۶	خطا آزمایش

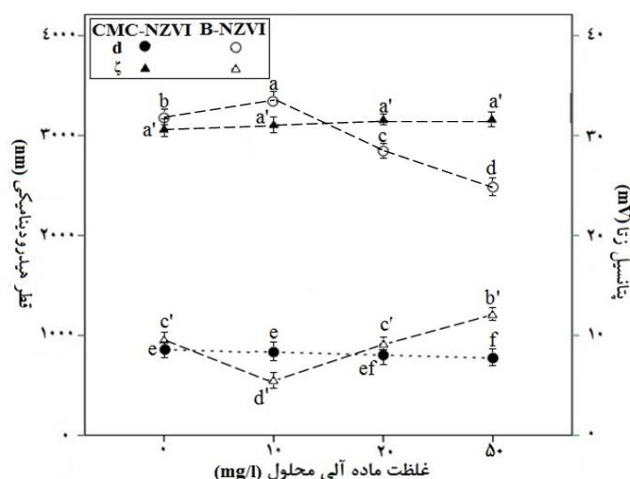
*** به ترتیب نشان دهنده معنی دار بودن اثر فاکتورها در سطح ۰/۰۰۱ است.

اندازه ζ البته با مقادیر منفی در غلظت های بالاتر ماده آلی است. نتایج مشابه مبنی بر کاهش ζ و افزایش همابری ذرات با اضافه شدن غلظت ماده آلی محلول برای نانوذره بدون پوشش اکسید روی در pH کمتر از نقطه بار صفر یعنی وقتی که نانوذره دارای بار مثبت است گزارش شده است (Omar *et al.*, 2014).

۵- اثر پوشش سطحی

مطابق با نتایج تجزیه واریانس اثر عامل نوع نانوذره در بررسی چهار عامل مربوط به شیمی محلول و در مورد هر دو شاخص اندازه گیری شده در سطح ۰/۰۰۱ معنی دار شد. با توجه به این- که دو سطح این عامل از نظر وجود پلیمر CMC بر سطح ذرات NZVI از یکدیگر متمایز شده اند، می توان گفت که در واقع وجود پوشش CMC بر سطح ذرات NZVI باعث تفاوت معنی دار میزان پایداری این ذرات در محیط آبی شده است. شکل (۶) میانگین های دو پارامتر d و ζ مطلق ζ برای CMC-NZVI و B-NZVI در سوسپانسیون های تهیه شده با محلول های زمینه متفاوت در این آزمایش را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود دو نوع نانوذره از نظر هر دو شاخص اندازه گیری شده تفاوت قابل توجهی با یکدیگر دارند. به طوری که میانگین پارامتر d برای CMC-NZVI تقریباً سه برابر و اندازه ζ آن یک سوم B-NZVI است که نشان دهنده پایداری بیشتر سوسپانسیون CMC-NZVI نسبت به B-NZVI است.

مطالعات انجام شده بر روی نانوذرات پوشش دار شده با انواع مختلف عامل های پایدار کننده نشان می دهد که رفتار نانوذرات با پوشش سطحی، بیشتر متأثر از شیمی عامل پوشش دهنده سطح ذرات بوده و کمتر تحت تأثیر هسته مرکزی می-



شکل ۵- مقایسه میانگین های دو شاخص d و ζ در سطوح مختلف ماده آلی محلول (میانگین های دارای حروف غیرمشابه بر اساس آزمون LSD دارای اختلاف معنی دار در سطح ۵٪ می باشند و حروف دارای علامت پریم برای مقایسه میانگین های شاخص ζ استفاده شده است).

در مورد CMC-NZVI وجود پوشش سطحی CMC است که باعث می شود مولکول های آلی اثرات الکترواستریک خود را آن چنان که در مورد ذرات بدون پوشش نشان می دهند، بروز ندهند. در مورد B-NZVI ابتدا با افزایش غلظت نانوذرات از سطح یک (غلظت صفر میلی گرم بر لیتر) به سطح دو (غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر)، d افزایش و اندازه ζ کاهش پیدا کرد و سپس با افزایش غلظت ماده آلی محلول به ۲۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر d کاهش و اندازه ζ البته با مقادیر منفی افزایش پیدا نمود. دلیل این روند برای B-NZVI خنثی شدن بار مثبت سطح نانوذره بر اثر جذب مولکول های آلی با بار منفی و در نتیجه کاهش ζ در غلظت های کم ماده آلی محلول و سپس افزایش

گرفتن از pH_{PZC} می‌شود و به این ترتیب با افزایش نیروهای دافعه بین ذرات باعث تشدید دافعه الکترواستاتیک در سوسپانسیون می‌شود (Phenrat *et al.*, 2008). به علاوه زنجیره پلیمری CMC می‌تواند با ایجاد دافعه استریک مانع نزدیک شدن و همآوری نانوذرات و در نتیجه کاهش قطر آن‌ها شود (Raychoudhury *et al.*, 2012). به این ترتیب پوشش پلیمری CMC می‌تواند از طریق افزایش نیروهای دافعه بین ذرات به روش الکترواستریک (هم الکترواستاتیک و هم استریک) باعث ایجاد سوسپانسیون پایدارتر NZVI گردد.

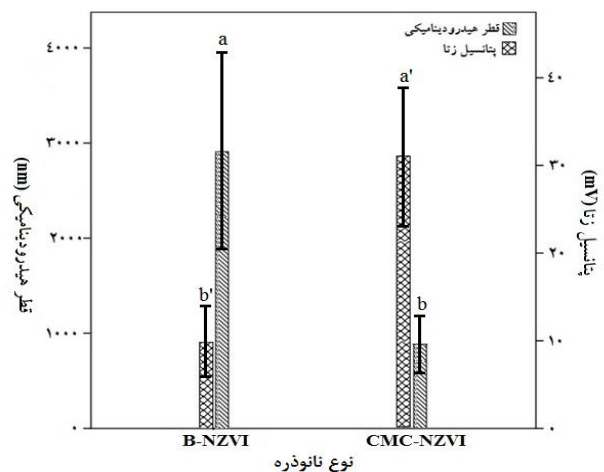
نتیجه‌گیری کلی

نتایج این پژوهش نشان داد که پوشش سطحی نانوذره و همچنین ویژگی‌ها مربوط به شیمی محلول زمینه شامل غلظت نانوذره، قدرت یونی، نوع الکترولیت و میزان ماده آلی محلول اثرات معنی‌داری بر شاخص‌های پایداری سوسپانسیون نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) دارد. به طور کلی سوسپانسیون NZVI با پوشش کربوکسی متیل سلولز (CMC-NZVI) پایدارتر از NZVI بدون پوشش (B-NZVI) است. افزایش غلظت نانوذره، قدرت یونی محلول زمینه و حضور کاتیون دو ظرفیتی با افزایش قطر هیدرودینامیکی و کاهش اندازه پتانسیل زتا باعث کاهش پایداری و تسریع همآوری ذرات گردید. در حالی که افزایش میزان ماده آلی محلول پایداری سوسپانسیون را افزایش داد. معنی‌دار شدن اثر متقابل نوع نانوذره و عوامل مربوط به شیمی محلول زمینه (قدرت یونی، غلظت نانوذره، نوع الکترولیت و میزان ماده آلی محلول) نشان داد که اثر هر یک از این فاکتورها بر دو نوع نانوذره متفاوت است. به طوری که اثر این فاکتورها B-NZVI را بیشتر از CMC-NZVI تحت تأثیر قرار داد. با توجه به پیچیدگی بیشتر محیط‌های آبی در سیستم‌های طبیعی نسبت به محلول‌های آزمایشگاهی برای پیش‌بینی بهتر رفتار نانوذرات، پیشنهاد می‌شود مطالعات بیشتری با استفاده از نمونه‌های طبیعی که ممکن است حاوی گونه‌های متنوع‌تری از الکترولیت‌ها، مواد آلی محلول و کلونیدهای معلق باشند، انجام شود.

REFERENCES

- Biswal, D.R. and Singh, R.P. (2004). Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 57(4), 379-387.
- Chen, K.L. and Elimelech, M. (2007). Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C-60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(1), 126-134.

باشد (Fatisson *et al.*, 2010; Phenrat *et al.*, 2008; Raychoudhury *et al.*, 2012). دو مکانیسمی که به‌طور عمده برای پایداری نانوذرات استفاده می‌شود، پایداری الکترواستاتیک و استریک است (Phenrat *et al.*, 2009). پایداری الکترواستاتیک بر پایه دافعه‌ی متقابل بارهای همانام استوار شده است. پایداری استریک بر پایه ممانعت فضایی است. به طور مثال می‌توان با اتصال ماکرومولکول‌ها به سطح نانوذرات آنها را پایدار کرد. پایداری استریک و الکترواستاتیک می‌توانند با یکدیگر تلفیق شوند که به پایداری الکترواستریک معروف است (Chen and Elimelech, 2007). بنابراین پوشش سطحی می‌تواند به سه طریق الکترواستاتیکی، استریک و الکترواستریک پایداری سوسپانسیون را تحت تأثیر قرار دهد (Phenrat *et al.*, 2008).



شکل ۶- مقایسه میانگین‌های دو شاخص d و ζ برای B-NZVI و CMC-NZVI (میانگین‌های دارای حروف غیرمشابه بر اساس آزمون LSD دارای اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ می‌باشند و حروف دارای علامت پریم برای مقایسه میانگین‌های شاخص ζ استفاده شده است).

با توجه به مقدار pK_a پلیمر CMC (برابر با ۴/۳۰)، قرار گرفتن آن بر سطح NZVI که خود دارای نقطه بار صفر بالاتر از pH خنثی است، باعث تغییر در مقدار ζ از مقادیر مثبت به منفی و همچنین باعث افزایش قدر مطلق آن به دلیل فاصله

- Cirtiu, C.M., Raychoudhury, T., Ghoshal, S., and Moores, A. (2011). Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 390(1-3), 95-104.
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., and Whitby, R.L.D. (2008). Use of iron-based technologies in

- contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment*, 400(1-3), 42-51.
- Derjaguin, B. V. and Landau, L. D. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physic-chimica. U.R.S.S.*, 14, 633-662.
- Dong, H. and Lo, I.M. (2013). Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron. *Water Research*, 47(1), 419-27.
- El Badawy, A.M., Luxton, T.P., Silva, R.G., Scheckel, K.G., Suidan, M.T., and Tolaymat, T.M. (2010). Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1260-6.
- Fatissou, J., Ghoshal, S., and Tufenkji, N. (2010). Deposition of carboxymethylcellulose-coated zero-valent iron nanoparticles onto silica: roles of solution chemistry and organic molecules. *Langmuir*, 26(15), 12832-40.
- French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L., and Baveye, P.C. (2009). Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 43(5), 1354-59.
- Godinez, I.G. and Darnault, C.J.G. (2011). Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Research*, 45(2): 839-851.
- Greenwood, R; Kendall, K. (1999). Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (4), 479-488.
- He, F., Zhang, M., Qian, T.W., and Zhao D.Y. (2009). Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 334(1), 96-102.
- Hotze, E.M., Phenrat, T., and Lowry, G.V. (2010). Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *Journal of Environmental Quality*, 39(6), 1909-1924.
- Hu, J.D., Zevi, Y., Kou X.M., Xiao J., Wang X.J., and Jin, Y. (2010). Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of the Total Environment*, 408(16), 3477-89.
- Hunter, R.J. (1988). Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Academic Press, UK.
- Hyung, H., Fortner, J.D., Hughes, J.B., and Kim, J. H. (2007). Natural Organic Matter Stabilizes Carbon Nanotubes in the Aqueous Phase. *Environmental Science and Technology*, 41(1), 179-184.
- Krajangpan, S., Chisholm, B.J., Kalita, H., and Bezbaruah, A.N. (2008). Challenges in Groundwater Remediation with Iron Nanoparticles: Enabling Colloidal Stability, in: T. Zhang, Surampalli, R., and Zhang, W. (Ed.), *Nanotechnologies for Water Environment Applications*. (pp. 191-212). American Society for Civil Engineers.
- Lebovka, N. (2014). Aggregation of Charged Colloidal Particles, in: M. Müller (Ed.), *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State I*. (pp. 57-96). Springer Berlin Heidelberg.
- Li, X., Elliot, W.L., and Zhang, W. (2006). Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Material Science*, 31, 111-122.
- Li, X. and Lenhart, J.J. (2012). Aggregation and Dissolution of Silver Nanoparticles in Natural Surface Water. *Environmental Science and Technology*, 46(10), 5378-5386.
- Lien, H.L., Elliott, D.S., Sun, Y.P., and Zhang, W.X. (2006). Recent Progress in ZeroValent Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. *Journal of Environmental Engineering and Management*, 16 (6), 371-380.
- Macpherson, S.A., Webber, G.B. and Moreno-Atanasio, R. (2012). Aggregation of nanoparticles in high ionic strength suspensions: Effect of Hamaker constant and particle concentration. *Advanced Powder Technology*, 3(4), 478-484.
- McPherson, A.W., Goltz, M.N., Agrawal, A. (2013) Pollutant Degradation by Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI): Role of Polyelectrolyte Stabilization and Catalytic Modification on nZVI Performance, *Interactions of Nanomaterials with Emerging Environmental Contaminants*. (pp. 159-191). American Chemical Society.
- Omar, F.M., Aziz, H.A. and Stoll, S. (2014). Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: Influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid. *Science of the Total Environment*, 468, 195-201.
- Petosa, A.R., Jaisi, D.P., Quevedo, I.R., Elimelech, M., and Tufenkji, N. (2010). Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions. *Environmental Science and Technology*, 44, 6532-6549.
- Phenrat, T., Kim, H.J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. (2009). Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns. *Environmental Science and Technology*, 43, 5079-85.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. (2008). Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte

- layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 795-814.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. (2007). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology*, 41, 284-290.
- Raychoudhury, T., Tufenkji, N. and Ghoshal, S. (2012). Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Research*, 46(6), 1735-44.
- Sagee, O., Dror, I., and Berkowitz B. (2012). Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil. *Chemosphere*, 88, 670-675.
- Saleh, N.B., Pfefflerle, L.D., and Elimelech, M. (2010). Influence of Biomacromolecules and Humic Acid on the Aggregation Kinetics of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Environmental Science and Technology*, 44(7), 2412-2418.
- Sun, Y.P., Li, X.q., Cao, J., Zhang, W.x., and Wang, H.P. (2006) Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47-56.
- Suttioponarnit, K., Jiang, J.K., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., and Biswas P. (2011) Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, 6(27), 1-8.
- Tiraferrri, A., Chen, K.L., Sethi R., Elimelech, M. (2008). Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324, 71-79.
- Tratnyek, P.G. and Johnson, R.L. (2006). Nanotechnologies for Environmental Cleanup. *Nanotoday*, 1(2), 44-48.
- Van Hoecke, K., De Schamphelaere, K.A.C., Van der Meeren, P., Smagghe, G., and Janssen, C.R. (2011). Aggregation and ecotoxicity of CeO₂ nanoparticles in synthetic and natural waters with variable pH, organic matter concentration and ionic strength. *Environmental Pollution*, 159, 970-976.
- Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. (1948), *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Amsterdam: Elsevier
- Wang, P., Shi, Q.H., Liang, H.J., Steuerman, D.W., Stucky, G.D., Keller, A.A. (2008a). Enhanced Environmental Mobility of Carbon Nanotubes in the Presence of Humic Acid and Their Removal from Aqueous Solution. *Small*, 4(12), 2166-2170.
- Wang, Y.G., Li, Y.S. and Pennell, K.D. (2008b). Influence of electrolyte species and concentration on the aggregation and transport of fullerene nanoparticles in quartz sands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1860-1867.
- Yin, K., Lo, I.M.C., Dong, H.R., Rao, P.H., and Mak, M.S.H. (2012). Lab-scale simulation of the fate and transport of nano zero-valent iron in subsurface environments: Aggregation, sedimentation, and contaminant desorption. *Journal of Hazardous Materials*, 227, 118-125.
- Zhang, W.x. (2003). Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3-4), 323-332.