

Caracterización reológica de nanofluidos basados en hierro para remoción in situ de contaminantes inorgánicos

Crespi, Julieta^{a,b,*}; Binetti Basterrechea, Gian Franco^b; Quici, Natalia^{b,c}

a. Instituto Sabato, UNSAM – CNEA.

b. Centro de Tecnologías Químicas, Departamento de Ingeniería Química, UTN-FRBA. c Gerencia de Química, CNEA, CONICET.

*julicrespi@gmail.com

Resumen

Las nanopartículas de hierro cerivalente son materiales eficaces para remoción de contaminantes presentes en agua. La estabilización de suspensiones acuosas de nanopartículas empleando polielectrolitos evita su aglomeración y precipitación y permite formar nanofluidos con buenas propiedades de transporte en lecho poroso. Estos nanofluidos son útiles para el tratamiento in situ de aguas subsuperficiales por inyección en suelo. El diseño de un sistema de inyección a escala real requiere conocer las características de transporte de los nanofluidos siendo para ello fundamental las medidas de viscosidad, así como también el empleo de herramientas de modelado matemático y curvas de ruptura de los nanofluidos en columnas rellenas de medio poroso.

En este trabajo se estudiaron nanofluidos estables de nanopartículas de hierro cerivalente y carboximetilcelulosa, empleados con éxito a escala laboratorio y piloto en ensayos de transporte. Los nanofluidos se caracterizaron reológicamente empleando un reómetro híbrido y se realizaron ensayos de flujo y oscilatorios para determinar el comportamiento de la viscosidad y de los módulos elástico y viscoso. Se compararon dos suspensiones con distintas cantidades de nanopartículas y carboximetilcelulosa y, adicionalmente, se estudiaron soluciones de carboximetilcelulosa de igual concentración. Luego, se ajustaron los resultados de los ensayos de flujo empleando diversos modelos reológicos para describir el comportamiento de los nanofluidos y las soluciones de carboximetilcelulosa.

Se observó que la viscosidad de los nanofluidos disminuye respecto de las soluciones de carboximetilcelulosa de igual concentración. Se obtuvieron en general buenos ajustes empleando los modelos de Ley de la Potencia, Herschel-Bulkley y Cross.

Abstract

Zero-valent iron nanoparticles are efficient materials for the removal of contaminants in water. The stabilization of nanoparticles aqueous suspensions using polyelectrolytes avoids their agglomeration and precipitation and allows to create nanofluids with good transport properties in porous beds. These nanofluids are useful for the sub-superficial water on site treatment by ground injection. The design of a real scale injection system requires knowledge about the nanofluids' transport properties, being vital the viscosity measurements, as well as the use of mathematical modeling tools and breakthrough curves of the nanofluids in columns filled with porous media.

In this work, stable zero-valent iron and carboxymethyl cellulose nanofluids successfully used previously at laboratory and pilot scale transport tests were studied. The nanofluids were rheologically characterized using a hybrid rheometer and flow and oscillatory tests were performed in order to establish the behavior of the viscosity and the elastic and viscous modules. Two suspensions with different amounts of nanoparticles and carboxymethyl

cellulose were compared and, additionally, carboxymethyl cellulose only solutions with the same concentration were studied. Then, the results of the flow tests were adjusted using various rheological models in order to describe the nanofluids and carboxymethyl cellulose solutions behavior.

It was observed that the nanofluids viscosity is reduced compared to the carboxymethyl cellulose solutions of equal concentration. In general, good adjustments were obtained when using the models of Power Law, Herschel-Bulkley and Cross.

Palabras clave: nanopartículas de hierro cerovalente, remediación ambiental, carboximetilcelulosa, modelos reológicos.

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) se emplean para la remoción de una gran variedad de contaminantes en medio acuoso de manera eficiente, transformándolos en especies en solución menos tóxicas o más fácilmente eliminables, a través de procesos redox o de adsorción superficial [1]. Por ejemplo, en trabajos previos del grupo, se estudió exitosamente la remoción de Cr(VI) [2], As(V) [3] y U(VI) [4],[5] en sistemas acuosos, entre otros contaminantes.

Estas FeNPs pueden emplearse en suspensiones (también llamadas nanofluidos, NFs) para remediación *in situ* de aguas subsuperficiales, por medio de inyección en suelo de los NFs. La principal desventaja que se presenta en estos casos es la tendencia de las FeNPs a aglomerarse debido a fuerzas magnéticas y de Van der Waals [6], lo que dificulta la inyección y disminuye la movilidad de las FeNPs en el suelo. Para evitarlo, puede emplearse un revestimiento polielectrolítico, de manera de inhibir la agregación de las FeNPs, mejorando su transporte y la estabilidad de los NFs [7]. Algunos polielectrolitos empleados exitosamente son carboximetilcelulosa (CMC) [8], poliaspartato, sulfonato de poliestireno, ácido poliacrílico [9],[10] y goma xántica (GX) [11],[12].

Para diseñar el sistema de inyección de los NFs, es necesario estimar de forma confiable los parámetros operativos (distribución de partículas alrededor del pozo de inyección, el radio de influencia para una concentración objetivo, etc.) considerando la movilidad de las FeNPs en situaciones reales. La combinación de experimentos de transporte en columnas con el

modelado matemático de las curvas obtenidas permitirá calcular los parámetros empleados en las ecuaciones de flujo que se emplearán luego para el diseño de una aplicación a escala real.

Para esto, es necesario conocer el comportamiento reológico de los NFs estables ante las variaciones de velocidad y presión que pueden ocurrir durante la inyección.

Debido a lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo fue estudiar el comportamiento reológico de los NFs, con el fin de determinar los modelos de flujo que permitan predecir el comportamiento de la viscosidad durante la inyección, y el comportamiento viscoelástico del NF ante los cambios en las condiciones de operación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Las FeNPs comerciales empleadas fueron Nanofer STAR (NSTAR, Nanoiron s.r.o.). Este material presenta una estructura tipo *core-shell*, con núcleo de Fe(0) y capa externa de óxidos de hierro. Según el fabricante, poseen un contenido de Fe(0) mayor al 90% en masa respecto al Fe(total) y un tamaño de partícula promedio menor a 50 nm [13]. El material se proveyó en forma de polvo y se mantuvo a baja temperatura (-18 °C) hasta su uso. La concentración de Fe(total), obtenida por digestión ácida de las NPs y determinación espectrofotométrica con hidroquinona y o-fenantrolina [14], varió entre 0,85 y 0,93 g Fe(total)/g de NP.

La CMC fue provista por Sigma-Aldrich en forma de sal sódica, de masa molecular promedio 250000 y con un grado de sustitución de 0,7. Las soluciones de estabilizante se prepararon

pesando la cantidad necesaria de material y llevando a volumen con agua Milli-Q (resistividad = $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), inmediatamente se agitaron por 1 h en un agitador orbital y se guardaron herméticamente cerradas y refrigeradas ($\sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$) al menos durante toda una noche hasta su uso.

Método de estabilización

Se estudiaron soluciones de 5 y 10 g L⁻¹ de CMC (CMC5 y CMC10, respectivamente) y los siguientes NFs estables: CMC5-0,5NSTAR (0,5 g L⁻¹ de Fe(total) con 5 g L⁻¹ de CMC) y CMC10-NSTAR (1 g L⁻¹ de Fe(total) con 10 g L⁻¹ de CMC).

El procedimiento de estabilización post-síntesis de las NPs incluyó en primer lugar hasta 3 pasos de resuspensiones sucesivas en agua Milli-Q con sonicado (en lavadora ultrasónica Cleanson) u homogeneización (homogeneizador portátil Pro Scientific), primero a una concentración alta, luego a una intermedia, y finalmente al doble de la concentración final deseada, de modo de romper los agregados que pudieran formarse. La suspensión final se mezcló con un volumen igual de la solución de estabilizante, en un agitador orbital (Vicking) durante al menos 1 hora, obteniéndose así el NF estable.

Caracterización reológica

Se realizaron las determinaciones en un reómetro híbrido Discovery HR2, TA Instruments. La geometría empleada fue de plato y cono, de 2,0° y 40 mm de diámetro.

Para caracterizar las muestras se siguió un procedimiento estándar, que involucró pasos de acondicionamiento, ensayos oscilatorios y de flujo. Todos los pasos se realizaron a temperatura constante (20 °C), sin tiempo de inmersión (*soak time*: 0,0 s). En primer lugar, se realizó una etapa de acondicionamiento a una velocidad angular (ω) de 0,1 rad s⁻¹ durante 30,0 s, seguido de 120 s de equilibrio de la muestra a velocidad nula. A continuación, se comenzaron los ensayos oscilatorios que incluyeron barrido en tiempo (manteniendo una deformación, γ , de 1% y $\omega = 6,28319 \text{ rad s}^{-1}$), en frecuencia (con $\gamma = 100\%$ y con rampa de 100 a 1 rad s⁻¹), y en amplitud (con rampa de 0,01 a 500% y $\omega = 6,28319 \text{ rad s}^{-1}$). Luego se realizó una segunda etapa de acondicionamiento, en la que se mantuvo la muestra en equilibrio durante 2 minutos.

Finalmente, los ensayos de flujo consistieron en una rampa ascendente, en la que se varió linealmente la velocidad de corte desde 0,1 a 100 s⁻¹ en 2 min.

Los datos obtenidos fueron procesados empleando el *software* del equipo, TRIOS (TA Instruments).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos oscilatorios

En primer lugar, se estudiaron las muestras mediante barrido en tiempo, con amplitud y frecuencia fijas (1% y 6,28319 rad s⁻¹). Se encontró en todos los casos un comportamiento líquido viscoelástico resultando los valores del módulo viscoso, G'' , mayores a los del módulo elástico, G' , para todas las muestras. Al comparar las dos soluciones de CMC se observó que ambos módulos aumentaron al aumentar la concentración. El agregado de las FeNPs generó una disminución de G'' para ambas concentraciones de CMC, mientras que para el G' se observó un leve aumento con CMC5 y una leve disminución para CMC10. En todos los casos, el agregado de NPs generó una reducción del módulo complejo, G^* .

A continuación, se realizó un barrido en frecuencia, bajo una deformación constante de 100%. En la figura 1 se muestran valores del ángulo de fase δ para algunas frecuencias puntuales. El ángulo de fase se define según la ecuación (1) y toma valores entre 0 y 90°, siendo 0° cuando el comportamiento es de un sólido ideal (respuesta completamente elástica) y 90° cuando es de líquido ideal (respuesta completamente viscosa).

$$\tan \delta = G''/G' \quad (1)$$

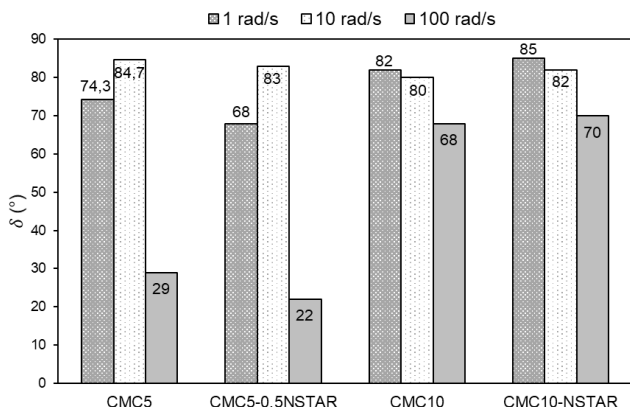


Figura 1: Variación del ángulo de fase en función de la frecuencia.

Para todas las muestras se encontró que, a bajas frecuencias, se mantenía la relación $G'' > G'$. Por ejemplo, a 10 rad s^{-1} se encontró $\delta > 80^\circ$ en todos los casos, con tendencia a un comportamiento de líquido ideal. Sin embargo, al aumentar la frecuencia, se observó una disminución del ángulo de fase, llegando incluso en las muestras con 5 g L^{-1} de CMC a valores menores a 30° , debido al aumento relativo de la componente elástica, e invirtiéndose la relación a $G' > G''$.

Por el agregado de FeNPs, se observó una disminución de G'' en ambas concentraciones. Para CMC10 además G' disminuyó. Sin embargo, en el caso de CMC5, no se observaron variaciones en los valores de G' para cada frecuencia. Esta diferencia de comportamiento también puede apreciarse en la figura 1, ya que el ángulo de fase de CMC5 es mayor que el de CMC5-0,5NSTAR, mientras que el ángulo para CMC10 es relativamente menor que para CMC10-NSTAR (siendo que, en este caso, ambos módulos descendieron).

Finalmente, se realizó un barrido en amplitud, a una frecuencia constante de $6,28319 \text{ rad s}^{-1}$. En todos los casos se encontró que se mantenía la relación $G'' > G'$, siendo además G'' constante para todas las deformaciones aplicadas. Para un 100% de deformación, todas las muestras presentaron ángulo de fase superior a 80° , alcanzándose valores muy próximos a 90° para 500%. Por el agregado de FeNPs, se observó en ambos casos la disminución de G'' y, similarmente

al barrido en frecuencia, la disminución de G' para CMC10, pero ningún cambio para CMC5.

Los valores encontrados en los ensayos oscilatorios no pudieron compararse con bibliografía ya que no se encontraron análisis realizados bajo las mismas condiciones, para soluciones de CMC de igual concentración. La relación $G'' > G'$ encontrada para la mayor parte del rango estudiado, es consistente con lo planteado por Benchabane y Bekkour [15] para concentraciones bajas de CMC. El cambio de tendencia entre CMC5 y CMC10 por el agregado de FeNPs deberá estudiarse con mayor profundidad, ya que podría indicar la existencia de cambios en la estructura de la CMC [16]. Los cambios observados en el comportamiento reológico bajo distintas condiciones permitirán definir condiciones óptimas de inyección de los NFs en el diseño de una aplicación para remediación *in situ*.

Ensayos de flujo

En primer lugar, se estudiaron las soluciones CMC5 y CMC10, modelando su comportamiento reológico y observando cómo cambia en función de la concentración de la solución. Para esto, se estudiaron las curvas de esfuerzo (σ) y viscosidad (η) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), obtenidas durante la rampa ascendente, en la que se varió linealmente la velocidad de corte durante 120 s (desde $0,1$ a 100 s^{-1}), muestreando con intervalos de $10,0 \text{ s/punto}$.

En ambos casos, se observó que los dos primeros puntos obtenidos se apartan del comportamiento general, por lo que no se tuvieron en cuenta para el análisis (no se muestran en los gráficos).

En la figura 2(a) se muestra la variación del esfuerzo en función de la velocidad de corte para las soluciones CMC5 y CMC10. Como puede observarse, al aumentar la concentración de CMC, la pendiente de la curva aumenta. Adicionalmente, se ve que las pendientes de ambas curvas varían a lo largo del rango estudiado.

En la figura 2(b) se muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para las soluciones de CMC5 y CMC10. En ambos casos, la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte. Este

comportamiento pseudoplástico (*shear-thinning*), fue informado previamente por múltiples autores [15],[17]-[18].

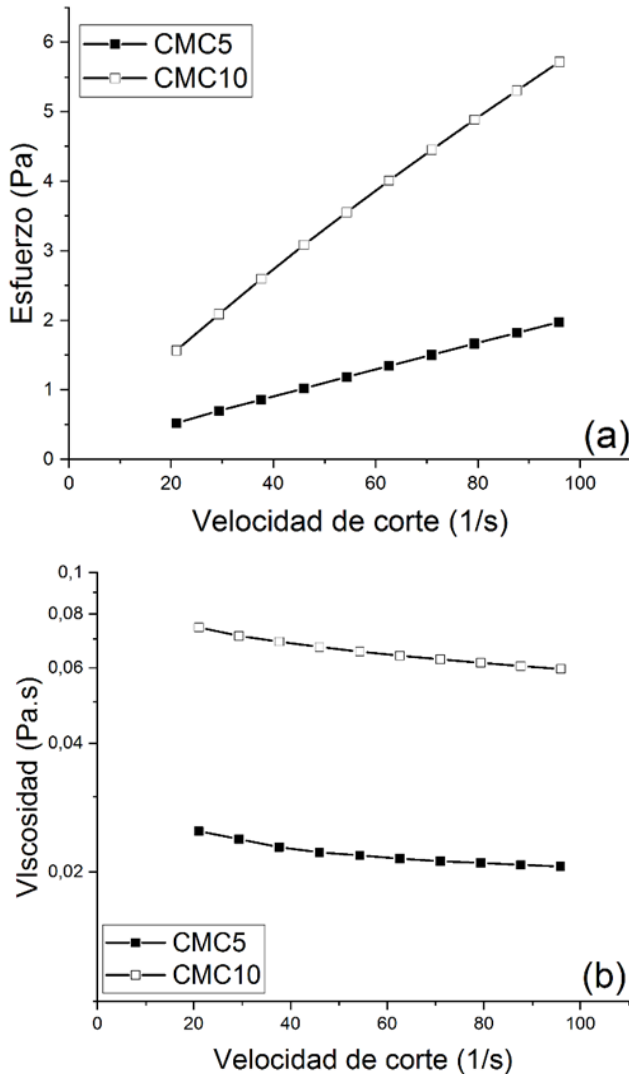


Figura 2: Variación del esfuerzo (a) y de la viscosidad (b) en función de la velocidad de corte para las soluciones de CMC5 y CMC10.

Las curvas se ajustaron mediante todos los modelos reológicos disponibles en el *software*. Los que arrojaron mejores resultados, en función de los R^2 obtenidos, fueron la Ley de Potencia (ecuaciones 2-3), Herschell – Bulkley (ecuación 4) y Cross (ecuación 5).

$$\sigma = K\dot{\gamma}^c \quad (2)$$

$$\eta = K\dot{\gamma}^{c-1} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^c \quad (4)$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^m} \quad (5)$$

En estas ecuaciones, K es el índice de consistencia, c es el índice de comportamiento de flujo, σ_0 es el límite de fluencia, η_0 es la viscosidad a deformación nula, η_∞ es la viscosidad a deformación infinita, λ es una constante de tiempo, y m es un exponente adimensional. Se descartaron los modelos de Bingham, Casson, Williamson, Carreau, Carreau-Yasuda y Sisko, que además no presentaban sustento bibliográfico en el análisis de soluciones de CMC.

Los R^2 de los ajustes obtenidos para los modelos elegidos se resumen en la tabla 1. El modelo de Herschel-Bulkley presentó los mejores ajustes. Sin embargo, los valores de σ_0 obtenidos fueron despreciables, oscilando entre valores positivos y negativos. Esto se corresponde con el buen ajuste logrado para el modelo de Ley de Potencia, que a su vez es más simple y ampliamente empleado en bibliografía para el modelado de soluciones de CMC [17],[18]. Finalmente, los parámetros del modelo de Cross presentaron mucha dispersión entre mediciones. Esto puede deberse a que las mediciones hechas sólo abarcan el comportamiento *shear-thinning* de las soluciones, sin integrar el rango de *plateau* newtoniano a bajas velocidades de corte. Por lo tanto, el modelo sugerido es la Ley de Potencia.

Los valores de c obtenidos para la Ley de Potencia se resumieron en la tabla 2. Se observa que c disminuye conforme aumenta la concentración de CMC, lo que coincide con lo observado en otros trabajos [17],[18].

Tabla 1: R^2 obtenidos de los ajustes con los distintos modelos para CMC5 y CMC10.

Modelo	Rango R^2 obtenido
Ley de Potencia	0,999849 - 0,999921
Herschel-Bulkley	0,999977 - 0,999993
Cross	0,998609 - 0,999441

Tabla 2: índices de comportamiento de flujo obtenidos para el modelo de Ley de Potencia, para CMC5 y CMC10.

Solución	c
CMC5	0,883877
CMC10	0,845801

Los parámetros obtenidos no pudieron ser comparados con la bibliografía, ya que la CMC empleada en los trabajos publicados tiene distinta masa molecular o distinto grado de sustitución, lo que afecta en gran medida a la viscosidad de las soluciones [15],[19], o bien emplean la misma CMC pero realizaron los ensayos en distintas condiciones [17],[18]. En particular, Ghannam y Esmail [18] estudiaron una solución de 5 g L^{-1} , entre 1 y 1000 s^{-1} , tomando una cantidad de puntos mucho mayor, y obtuvieron un $c = 0,95$, pero con una dispersión mucho mayor en el rango que coincide con nuestro trabajo, por lo que la diferencia observada entre exponentes, al ser pequeña, puede adjudicarse al ajuste realizado en cada caso.

A continuación, se estudiaron las curvas obtenidas para los NFs en comparación con las soluciones de CMC de igual concentración. En las figuras 3(a) y 3(b) se muestran las curvas de esfuerzo y viscosidad en función de la velocidad de corte, para la solución CMC5 y el NF CMC5-0,5NSTAR, obtenidas mediante la rampa ascendente antes descrita.

Tanto en la figura 3(a) como en la 3(b), se observa que las curvas del NF siguen las mismas tendencias que las de la CMC en la figura 2. Sin embargo, se observa que el agregado de NSTAR disminuye la viscosidad correspondiente a cada velocidad de corte. Al comparar los resultados de CMC10 y CMC10-NSTAR se observaron las mismas tendencias (resultados no mostrados).

Para CMC5-0,5NSTAR se observó un descenso relativo de viscosidad entre 20 y 23% respecto de CMC5 (para una misma velocidad de corte), mientras que para CMC10-NSTAR el descenso varió entre 15 y 20%. Estos resultados coinciden con lo observado por Comba y col. [16], que encontraron que el agregado de FeNPs en soluciones polielectrolíticas (en su caso empleando goma xántica) disminuye la viscosidad, al debilitar las NPs la estructura polimérica, llevando a un comportamiento pseudoplástico mucho más pronunciado, siendo este efecto mayor a menores concentraciones de FeNPs. Por otra parte, el agregado de FeNPs, y la adsorción de CMC en su superficie podría conducir a una reducción de la concentración del polielectrolito en solución, disminuyendo en consecuencia la viscosidad, como sugirieron Xue

y Sethi [21] para el caso de suspensiones de FeNPs en goma guar y goma xántica.

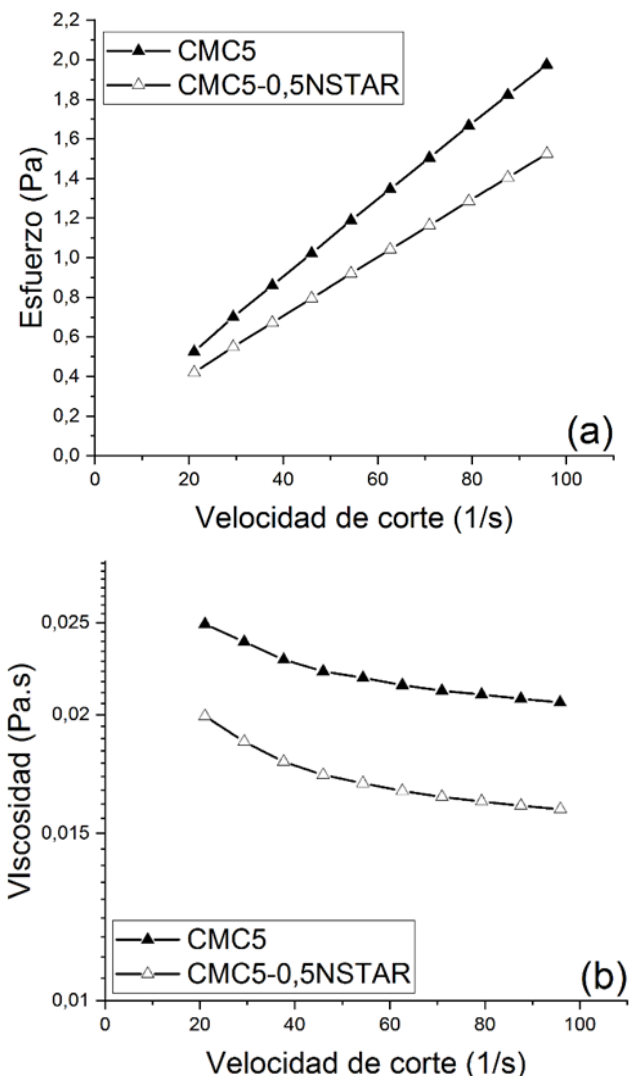


Figura 3: Variación del esfuerzo (a) y de la viscosidad (b) en función de la velocidad de corte para CMC5 y CMC5-0,5NSTAR.

No se encontró en bibliografía el estudio de cómo afecta el agregado de FeNPs a la solución de CMC. Sin embargo, Mondal y col [20] estudiaron la movilidad de NFs estabilizados con CMC 8 g L^{-1} , y para calcular la viscosidad de la suspensión emplearon una correlación, despreciando la contribución de la viscosidad de las FeNPs con respecto a la de la solución de CMC. Por otro lado, Li y col [19] encontraron, por un lado, que la viscosidad del NF se debe

principalmente a la CMC libre en solución (no adsorbida sobre la superficie de las FeNPs) y que, por lo tanto, el agregado de NPs no afecta la viscosidad de la solución. Sin embargo, el estudio que realizaron fue empleando un viscosímetro, y las conclusiones principales las obtuvieron con CMC de masa molecular 700000, que tiene una viscosidad 2,8 veces mayor a la de 250000, por lo que los resultados pueden no ser extrapolables.

CONCLUSIONES

Se caracterizaron reológicamente dos nanofluidos estables, observándose un comportamiento viscoelástico y pseudoplástico tanto para las soluciones de CMC sola como para las suspensiones que contenían FeNPs. Además, se observó la disminución de la viscosidad por agregado de las FeNPs, efecto más pronunciado a menores concentraciones de CMC. Las curvas se ajustaron satisfactoriamente mediante la Ley de la Potencia.

AGRADECIMIENTOS

A Maximiliano Argibay y Agustina Zangrando por el acceso al reómetro y la asistencia. El trabajo fue financiado mediante el PID UTN MSINNBA0004604. La beca de Gian Franco Binetti Basterrechea fue financiada por la CIN.

REFERENCIAS

- [1] Zhang, W. X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of nanoparticle research*, 5(3), 323-332.
- [2] Montesinos, V. N.; Quici, N.; Halac, E. B.; Leyva, A. G.; Custo, G.; Bengio, S.; Zampieri, G.; Litter, M. I. (2014). Highly efficient removal of Cr (VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: understanding the Fe (III)–Cr (III) passive outer layer structure. *Chemical Engineering Journal*, 244, 569-575.
- [3] Morgada, M. E., Levy, I. K., Salomone, V., Farías, S. S., López, G., Litter, M. I. (2009). Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today*, 143(3–4), 261–268..
- [4] Crespi, J.; Quici, N.; Halac, E. B.; Leyva, A., Ramos; C. P., Mizrahi; M.; Requejo, F. G.; Litter, M. (2016). Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles. *Chemical Engineering Transactions*, 47, 265-270.
- [5] Quici, N., Meichtry, M., Montesinos, V. N. (2019). Use of Nanoparticulated Iron Materials for Chromium, Arsenic, and Uranium Removal from Water. En M. I. Litter, N. Quici, M. Meichtry (eds.), *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment* (177-200). Pan Stanford Publishing, Singapore.
- [6] Phenrat, T.; Saleh, N.; Sirk, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. (2007). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 284-290.
- [7] Saleh, N.; Sirk, K.; Liu, Y.; Phenrat, T.; Dufour, B.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. (2007). Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. *Environmental engineering science*, 24(1), 45-57.
- [8] Kocur, C. M.; O'Carroll, D. M.; Sleep, B. E. (2013). Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 145, 17-25.
- [9] Phenrat, T.; Saleh, N.; Sirk, K.; Kim, H. J.; Tilton, R. D.; 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(5), 795-814.
- [10] Cirtiu, C. M.; Raychoudhury, T.; Ghoshal, S.; 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.
- [11] Comba, S.; Sethi, R. (2009). Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water research*, 43(15), 3717-3726.
- [12] Vecchia, E. D.; Luna, M.; Sethi, R. (2009). Transport in porous media of highly concentrated iron micro-and nanoparticles in the presence of xanthan gum. *Environmental science & technology*, 43(23), 8942-8947.

- [13] Nano Iron, s.r.o., <https://nanoiron.cz/en/>
último acceso: 24/08/2021
- [14] Harvey Jr, A. E.; Smart, J. A.; Amis, E. S. (1955). Simultaneous spectrophotometric determination of iron (II) and total iron with 1, 10-phenanthroline. *Analytical Chemistry*, 27(1), 26-29.
- Benchabane, A.; Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180.
- [15] Comba, S.; Dalmazzo, D.; Santagata, E.; Sethi, R. (2011). Rheological characterization of xanthan suspensions of nanoscale iron for injection in porous media. *Journal of hazardous materials*, 185(2-3), 598-605.
- [16] Edali, M.; Esmail, M. N.; Vatistas, G. H. (2001). Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *Journal of applied polymer science*, 79(10), 1787-1801.
- [17] Ghannam, M. T.; Esmail, M. N. (1997). Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of applied polymer science*, 64(2), 289-301.
- [18] Li, J.; Bhattacharjee, S.; Ghoshal, S. (2015). The effects of viscosity of carboxymethyl cellulose on aggregation and transport of nanoscale zerovalent iron. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, 451-459.
- [19] Mondal, P. K.; Furbacher, P. D.; Cui, Z.; Krol, M. M.; Sleep, B. E. (2018). Transport of polymer stabilized nano-scale zero-valent iron in porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 212, 65-77.
- [20] Xue, D.; Sethi, R. (2012). Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro-and nanoparticles. *Journal of nanoparticle research*, 14(11), 1-14.