

معرفی نانوحباب‌ها، ویژگی و کاربرد آنها

مرضیه جان نثاری^۱، امید اخوان^۲، حمیدرضا مداح حسینی^۳

۱- پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۳- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده

فضاهای خالی نانومتری پر شده از گاز در توده‌ی یک مایع و یا در فصل مشترک جامد-مایع به ترتیب نانوحباب‌های توده و سطحی نامیده می‌شوند. هرچند وجود نانوحباب‌ها تا سالها در هاله‌ای از ابهام قرار داشت، خوشبختانه با ظهور روش‌های تصویربرداری در مقیاس نانومتری امکان اثبات این حفرات نانومتری فراهم شد. نانوحباب‌ها بواسطه‌ی بروز خواص ویژه و منحصر بفردی مانند پایداری بیش از انتظار، دارا بودن بار سطحی منفی و ایجاد گونه‌های فعال اکسیژن، در سال‌های اخیر، توجه بسیار زیادی را در زمینه‌های متفاوتی مانند صنعت آب، کشاورزی و پزشکی به خود معطوف کرده‌اند. سه روش عمده تولید نانوحباب‌ها شامل تشکیل خودبخودی، تولید از طریق فوق اشباعی گاز و در نهایت ایجاد اختلالات در مایع است. این مقاله، بطور خلاصه به تعریف و طبقه‌بندی انواع نانوحباب‌ها، ویژگی آنها (از جمله تئوری‌ها و شواهد موافق و مخالف پایداری نانوحباب‌ها) و در نهایت روش‌های تولید و کاربردهای مهم صنعتی آنها می‌پردازد.

کلمات کلیدی: نانوحباب‌ها، تاریخچه‌ی نانوحباب‌ها، خصوصیات نانوحباب‌ها، تصفیه‌ی آب و پساب، کشاورزی

ایمیل نویسنده مسئول: mjannesari2000@gmail.com

۱- مقدمه

۱-۱- تعریف و طبقه بندی حباب‌ها

نانوحباب‌ها فضاهای خالی^۱ پر شده از گاز با قطری کمتر از ۱۰۰۰ nm (در برخی منابع کمتر از ۲۰۰ nm عنوان شده است [۱]) هستند که خواص فیزیکی- شیمیایی منحصر بفرد آنها مانند طول عمر غیر عادی بلند (تا چند ماه)، این پدیده‌ها را به گزینه‌های بسیار جذاب برای تحقیقات تبدیل کرده است. در واقع هسته‌ی این فضاهای خالی متشکل از گاز بوده و در برخی شرایط می‌توانند با لایه‌ای از بسپارها و یا فسفولیپیدها پوشش داده شوند [۲].

در دو دهه‌ی اخیر، پژوهشگران گزارش‌های زیادی برای بهبود کارایی فرایندهای فصل مشترک گاز-مایع از طریق نانو و میکرو حباب‌ها ارائه کرده‌اند که بخش عمده‌ی آنها بر روش‌های تولید،

مشخصه یابی و اندازه‌گیری حباب‌های بسیار ریز تاکید دارند. به تازگی، پژوهشگران روش‌هایی برای تولید نانوحباب‌ها در مقیاس‌های بزرگ برای کاربردهای صنعتی مانند تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی معرفی کرده‌اند. علیرغم این حجم از مطالعات، تاکنون گزارش‌های اندکی در ارتباط با بررسی جامع نانوحباب‌ها در زمینه‌های تاریخچه‌ی ظهور، طبقه‌بندی، مشخصات، کاربردها و روش‌های تولید آنها ارائه شده است.

۱-۲- طبقه‌بندی حباب‌ها

حباب‌ها بر اساس ابعاد به سه دسته‌ی عمده تقسیم می‌شوند. این تقسیم‌بندی به صورت زیر است:

الف- حباب‌های ماکرومتری که قطری از مرتبه چند میلی‌متر (۵-۲ mm) دارند. این حباب‌ها با خاصیت شناوری خیلی بالا تمایل زیادی دارند که با سرعت بالایی به سمت سطح حرکت کرده و در سطح منفجر^۲ شوند. این دسته حباب‌ها اصولاً در

¹ Cavity

² Burst

۲- تاریخچه‌ی ظهور نانوحباب‌ها

نانوحباب‌های سطحی و نانوحباب‌های توده از نظر تاریخی ظهور، کاربردها و تکنیک‌های مشخصه‌یابی به وضوح از همدیگر قابل تفکیک هستند و بنابراین، یک دوقطبی را تشکیل می‌دهند.

گزارش‌های مربوط به ظهور نانوحباب‌های توده از نظر تاریخی بر نانوحباب‌های سطحی تقدم دارند.

۲-۱- تاریخچه‌ی ظهور نانوحباب‌های توده

در سال ۱۹۶۰ ست^۳ و واندربلینگ^۴ نشان دادند که هسته‌های موجود در تشعشعات کیهانی با انرژی بالا (و یا آنهایی که بطور مصنوعی ساخته شده‌اند)، انرژی صوتی لازم جهت شروع کاویتاسیون توده‌ی آب را کاهش می‌دهند. این امر منجر به تشکیل هسته‌های کاویتاسیون می‌شود و این هسته‌ها بوسیله‌ی آلودگی‌های موجود در آب، برای مدتی پایدار می‌مانند. علاوه بر این، آنها نشان دادند که به وسیله‌ی محافظت آب از هسته‌ها، انرژی آستانه‌ی کاویتاسیون^۵ به بازه‌ی ۵ ساعت افزایش می‌یابد. این امر بیان می‌کند که میکروفضا‌های خالی حداقل برای همین مدت زمان پایدار هستند [۹]. گروه دیگری، کاویتاسیون در محلول‌های فوق اشباع شده با گاز را مطالعه کردند. نتیجه‌ی حاصل از کار آنها نیز مبین این موضوع بود که آستانه‌ی فوق اشباعی برای ایجاد کاویتاسیون در محلول‌هایی که ازپیش با گاز با فشار بالا اشباع شده‌اند، افزایش می‌یابد [۱۰].

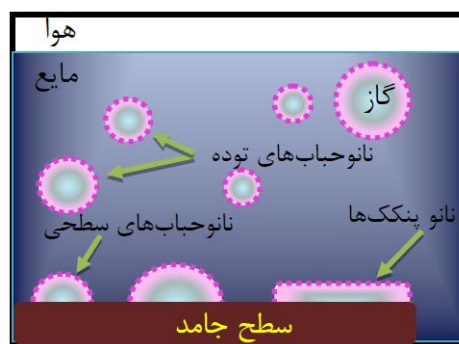
قدیمی‌ترین شواهد مربوط به معرفی نانو حباب‌های توده با قطر کمتر از ۱ میکرومتر نخستین بار توسط جانسون^۶ و کوک^۷ در سال ۱۹۸۱ گزارش شده است [۱۱]. گزارش آنها حاکی از این بود که حباب‌های تشکیل شده در آب دریا که بوسیله‌ی تنش برشی تشکیل می‌شوند برای مدت زمان زیادی (حدود ۲۲ ساعت) پایدار هستند. این امر، نتیجه‌ای از تشکیل یک فیلم (از سطح فعال‌های موجود) بر سطح نانوحباب‌ها در آب دریا است. پژوهش آنها نشان داد که این حباب‌ها حاوی گاز هستند بطوریکه وقتی در معرض فشار منفی قرار می‌گیرند، منبسط شده و زمانی که در معرض فشار مثبت قرار می‌گیرند، بعضی متراکم و بعضی منفجر می‌شوند. همانطور که آب شور دریا از در هم آمیختگی حباب‌ها جلوگیری می‌کند، شکست و تلاطم موج‌ها در آب دریا به آسانی تعداد زیادی حباب کوچک ایجاد می‌کنند. بر این اساس، در تحقیق مذکور نشان داده شده است

مخمرها، راکتورهای گاز-مایع و یا تجهیزات شنوری کاربرد دارند [۳].

ب- حباب‌های میکروبی با قطری معادل ۶۰-۱۰ میکرومتر [۴] و یا در برخی موارد کمتر از ۵۰ میکرومتر [۵] هستند که دارای طول عمری از مرتبه‌ی چند ثانیه تا چند ساعت هستند.

ج- حباب‌های نانویی از لحاظ اندازه و فرم مطابق با شکل ۱ به سه دسته‌ی کلی نانوحباب‌های سطحی، نانوپنکک‌ها و نانوحباب‌های توده دسته‌بندی می‌شوند [۶].

واژه‌ی نانوحباب‌های سطحی در واقع به حباب‌هایی گفته می‌شود که با شکل کلاهک‌های کروی (از یک طرف مسطح- از یک طرف محدب)^۱ در فصل مشترک جامد/ مایع ظهور می‌کنند. در واقع این حباب‌ها در فصل مشترک گاز-جامد مسطح و در فصل مشترک گاز-مایع محدب هستند (شکل ۱). ارتفاع این حباب‌ها اصولاً بین ۱۰-۱۰۰ nm و قطر خط تماس آنها بین ۵۰-۵۰۰ nm است [۷]. نانوپنکک‌ها^۲ دسته دوم نانوحباب‌ها هستند. این فضا‌های خالی حاوی گاز، بسیار شبیه به نانوحباب‌های سطحی اما با زاویه تماس متفاوت هستند. عرض نانوپنکک‌ها در حدود چند میکرومتر و ارتفاع آنها در حد ۱-۲ نانومتر است [۸]. از طرف دیگر، بسته‌های کروی پر شده از گاز با قطر کمتر از ۱۰۰۰ nm (در برخی منابع قطری کمتر از ۲۰۰ nm را ملاک قرار می‌دهند [۱]) که آزادانه در توده‌ی یک مایع غوطه‌ور هستند را نانوحباب‌های توده می‌نامند [۱].



شکل ۱- طرح‌واره از انواع نانو حباب‌ها

³ Sette

⁴ Wanderlingh

⁵ Cavitation

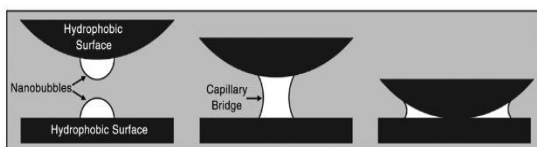
⁶ Johnson

⁷ Cooke

¹ Plano-convex

² Nanopanckaces

های آبی مطرح شد. این نیروها به هیچ عنوان با نیروهای وان دروالس قابل توضیح نبودند [۶]. از آنجایی که برهم‌کنش‌های بین سطوح آبگریز در فواصل نانومتری در محلولهای آبی در فرایندهای متفاوت صنعتی و بیولوژیکی مانند دیسپرسیون‌های نفتی (روغنی)، شناوری ذرات معدنی، تا خوردگی پروتئین‌ها و خود تجمعی^۴ مولکول‌های آمفوتر از اهمیت زیادی برخوردار بودند، تئوری‌های متفاوتی برای توضیح این نیروها ارائه شد. اما هیچ یک از این تئوری‌های ارائه شده نتوانست به درستی حضور این نیروها را توضیح دهد. در سال ۱۹۹۴ فرضیه‌ی حضور حباب‌های با ابعاد کوچک‌تر از میکرومتر^۵ پر شده از گاز توسط پارکر^۶، اتارد^۷ و کلاسون^۸ برای توضیح حضور این نیروهای بلندبرد، ارائه و پیشنهاد شد [۱۵]. طبق این فرضیه، اگر سطوح آبگریز با حباب‌های نانویی پوشیده شده باشند با نزدیک کردن سطوح به یکدیگر، حباب‌های موجود بر روی هر یک از سطوح برای مینیم کردن تنش سطحی با حباب‌های سطح مقابل ترکیب شده و یک پل موئین^۹ گازی مقرر تشکیل می‌دهند (شکل ۳). در واقع این نیروی جاذبه همان نیروی حاصل از پل موئین یا نیروی موئین^{۱۰} است [۱۶].



شکل ۳- سازوکار ساده شده از نیروی موئین بین نانو حباب‌ها بین دو سطح هیدروفوب [۱۶]

با این وجود، به دلیل عدم دسترسی به تکنیک‌های تصویربرداری دقیق، حضور نانوحباب‌ها تا سال‌ها در هاله‌ای از ابهام قرار داشت و بسیاری از دانشمندان حضور این فضاهای خالی پایدار را رد می‌کردند.

نخستین شواهد حضور نانوحباب‌های سطحی توسط میلر^{۱۱} در سال ۱۹۹۹ در طیف‌سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR) از آب غنی از گاز بوتان بر سطح سیلیکای آبگریز مشاهده شد. در این طیف پیک‌های FTIR مربوط به گاز بوتان با غلظت بسیار کمی از بوتان جذب شده مشاهده شد. افزون بر این، پیک

که این حباب‌ها می‌توانند به نانوحباب‌های کوچک‌تری که به مدت حداقل ۲۴ ساعت پایدار هستند تبدیل شوند. این امر بدان معنا است که آب دریا با احتمال بسیار زیادی حاوی جمعیت کثیری از نانوحباب‌ها است [۱۲]. به همین ترتیب، در آب‌های تازه (که ممکن است حاوی مقادیری از مواد آلی باشند) تشکیل نانو حباب‌ها با فراوانی زیاد بواسطه‌ی آشفستگی-های ناشی از حرکات آبشاری و یا جریان‌ات تند، قابل انتظار است. جالب است بدانیم که نانوحباب‌های فسیل شده‌ای که با مواد آلی پوشش داده شده‌اند در دریاچه‌ی کیو^۱ واقع در شرق آفریقا دیده شده‌اند (شکل ۲). پیشنهاد داده‌اند که این کره‌های پوشش داده شده احتمالاً پیش ماده‌هایی برای سلول‌های اولیه حیات هستند. بنابراین، بی‌شک می‌توان نقش چشمگیری در پیشرفت زندگی اولیه برای آنها قائل بود [۱۳]. پس از این گزارش، تا دهه‌ی ۱۹۹۰ که بانکین^۲ و همکارانش حضور حباب‌های پایدار را در محلول‌های رقیق الکترولیت گزارش کردند، مقاله-های کمی در ارتباط با نانوحباب‌های توده منتشر شد. پایداری این حباب‌ها به یون‌های جذب شده در سطح حباب‌ها با ایجاد نیروی دافعه نسبت داده شده است [۱۴].



شکل ۲- میکروگراف الکترونی از ذرات کروی توخالی با قطری معادل ۸۰۰-۱۰۰۰ nm و دیواره‌هایی با ضخامت ۵۰ nm حاوی رزین‌های بسیاری که در اطراف نانوحباب متان در دریاچه‌ی کیو در آفریقای شرقی تشکیل شده است [۱۳].

۲-۲- تاریخچه‌ی ظهور نانوحباب‌های سطحی

وجود نانوحباب‌های سطحی برای نخستین بار در سال ۱۹۹۴ در مطالعات مربوط به نیروهای جاذبه‌ی بین سطوح آبگریز در یک فاصله بلند برد (حدود ۳۰۰ نانومتر (LRHAF)) در محلول-

⁴ Self-assembly

⁵ Parker

⁶ Attard

⁷ Claesson

⁸ Capillary bridge

⁹ Capillary force

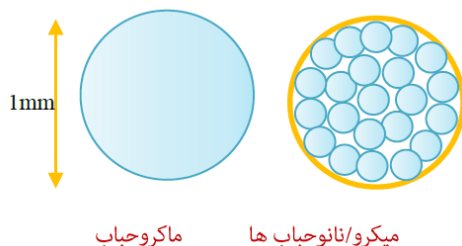
¹⁰ Miller

¹¹ Fourier transform infra-red

¹ Kivu

² Bunkin

³ Long range hydrophobic attractive force



شکل ۵- افزایش سطح به حجم حباب‌ها با کاهش قطر

۳-۲- شناوری بسیار پایین

نیروی شناوری طبق معادله ۱ متناسب است با حجم حباب. بنابراین، با کاهش حجم حباب میزان نیروی شناوری نیز کاهش می‌یابد (شکل ۶) [۲۱].

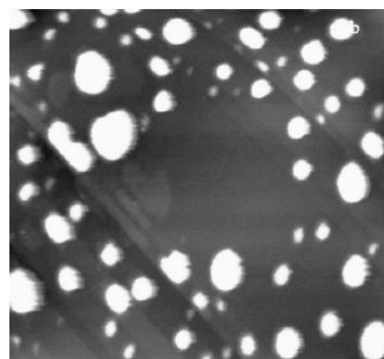
$$F = pVg \quad \text{معادله (۱)}$$

در این معادله، p چگالی سیال، V حجم حباب و g شتاب گرانش است. بر این اساس، حباب‌های ۱ میلی متری با سرعتی معادل ۰/۳۶۱ f/s به سطح آب می‌آیند. این سرعت ۱۰۰۰۰ برابر بزرگتر از سرعت بالا آمدن نانوحباب‌ها و میکرو حباب‌ها در آب است. این خاصیت در پایداری نانو حباب‌ها در مایعات نقش شایان توجهی دارد.

۳-۳- بار سطحی

بار سطحی (ζ potential) یک عامل بسیار مهم برای درک خواص نانوحباب‌ها است. در سلول‌های الکتروفورز، ذرات به سمت الکترود با بار مخالف حرکت می‌کنند. بدین ترتیب نوع و مقدار بار را می‌توان از جهت و سرعت حرکت آنها به سمت الکترود مخالف با استفاده از پتانسیل الکتریکی تعیین کرد. اصولاً نانوحباب‌ها در آب و در pH خنثی بصورت منفی باردار هستند (شکل ۷). باردار بودن نانوحباب‌ها به حضور یون‌های OH^- اضافی (نسبت به یون‌های H^+ در فصل مشترک گاز-آب) در آب خالص و یا به جذب یون‌های الکترولیت در محلول الکترولیت نسبت داده می‌شود. بسته به نوع گاز محبوس در نانوحباب‌ها، ζ potential آنها متفاوت خواهد بود. برای مثال، پتانسیل سطحی برای نانوحباب‌های اکسیژن حدود ۴۰ mV- و برای نانوحباب‌های هوا ۲۰ mV- است.

های این گاز با گذشت زمان، کوچکتر شدند که نشان از حل شدن بیشتر حباب‌ها داشت. این زمان از مرتبه چندین دقیقه بود که در مقایسه با چند میکروثانیه بسیار بیشتر بود [۲۶]. کمی پس، دو گروه در دو نقطه‌ای متفاوت شامل گروه ایشیدا [۱۸] و لویی [۱۹] در سال ۲۰۰۰، با کمک میکروسکوپ نیروی اتمی در مد تماسی (شکل ۴) (TAFM) توانستند نانوحباب‌ها را به تصویر درآورند. بدین ترتیب شک و شبهه‌های مربوط به حضور نانوحباب‌ها تا حدود زیادی برطرف شد [۱۸]. پس از آن، گروه‌های متفاوتی با بهره‌گیری از این روش، پدیده‌ی نانوحباب را تایید کردند و در عوض، گروه‌های دیگری نیز بودند که ادعای وجود نانوحباب‌ها را به خطاهای آزمایشگاهی بخصوص به آلودگی‌های منتقل شده از نوک AFM منتسب می‌دانستند.



شکل ۴- نخستین عکس TMAFM از نانوحباب‌های سطحی بر فصل مشترک آب- HOPG [۱۹]

۳- خواص ویژه نانوحباب‌ها

۳-۱- نسبت سطح به حجم بالا

نانوحباب‌ها، مانند سایر ساختارهای نانویی سطح به حجم بالایی دارند (شکل ۵). این امر در واقع بدین معنا است که تعداد حباب‌ها در واحد حجم بسیار بیشتر از حباب‌های ماکرو و میکرومتری است. در واقع، با کم شدن اندازه‌ی حباب‌ها سرعت و احتمال تماس جهت واکنش پذیری به میزان بسیار زیادی افزایش می‌یابد [۲۰].

¹ Ishida

² Tapping mode atomic force microscopy

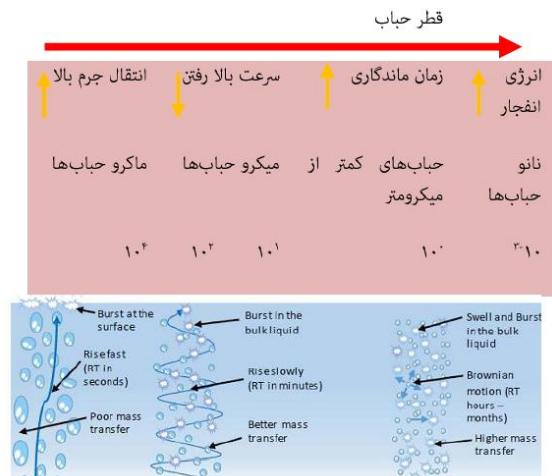
ترتیب فشار داخلی یک نانوحباب با شعاع ۵۰ nm باید معادل ۳ MP باشد. چنین فشاری مسلماً سبب خروج فوری گاز از داخل نانوحباب بصورت آبی خواهد شد. در واقع، بر اساس این تئوری و با افزایش فشار داخلی بواسطه ابعاد کوچک نانوحباب، انحلالپذیری گاز افزایش می‌یابد. هرچه قطر این حباب کوچکتر شود این انحلالپذیری نیز افزایش خواهد یافت. در چنین حالتی این نانوحباب ۵۰ nm می‌تواند بیشتر از ۱۰ پایداری داشته باشد. در این صورت نانوحباب پیش از تشکیل باید فروپاشیده شود و بنابراین، نمی‌تواند وجود خارجی داشته باشد. این درحالی است که نانوحباب‌ها بسیار پایداری هستند [۲۴].

در مورد علت پایداری بیش از انتظار نانوحباب‌ها هنوز هم دانشمندان به یک سازوکار واحدی نرسیده‌اند. در واقع به نظر می‌رسد که در این مورد سازوکارهای متفاوتی درگیر هستند که برای نانوحباب‌های توده و نانوحباب‌های سطحی متفاوت هستند. مهمترین سازوکارهای مورد تایید به صورت زیر هستند:

۳-۴-الف- پایداری نانوحباب‌ها از طریق دافعه الکترواستاتیکی: همانطور که در بالا نیز اشاره شد نانوحباب‌ها دارای سطوحی با بارالکتریکی منفی هستند. این امر سبب اعمال نیروهای دافعه بین یونهای هم بار بر فصل مشترک آنها می‌شود و بدین صورت از درهم آمیختگی نانوحباب‌ها جلوگیری کرده و سبب پایداری بیشتر از حد مورد انتظار آنها می‌شود. [۲۵].

۳-۴-ب- پایداری نانوحباب‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی: با بررسی‌های انجام شده حاصل از طیف سنجی ATR-IR^۴ مشخص شده است که فصل مشترک گاز-آب، آبریز بوده و در نتیجه مولکولهای آب می‌توانند پوسته‌هایی^۱ از پیوندهای هیدروژنی با ساختارهایی شبیه آنچه که در آب‌های یخ زده و گازی و نیز ترکیبات هیدراته وجود دارد در اطراف فضاهای گازی تشکیل دهند. این عامل بطور چشمگیری از نفوذپذیری گاز از طریق فصل مشترک جلوگیری نموده و تنش سطحی بزرگتر (در حدود دو برابر حد نرمال) ناشی از این فصل مشترک سخت، به حفظ یک تعادل کینتیکی در مقابل فشار داخلی کمک می‌کند [۲۶].

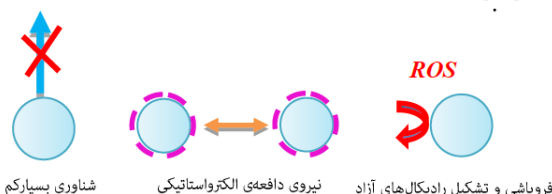
۳-۴-ج- پایداری نانوحباب‌ها به وسیله خوشه‌ای شدن^۷: وقتی یک نانوحباب توده بوسیله‌ی نانوحباب‌های اطراف احاطه شده



شکل ۶- کاهش نیروی شناوری نانوحباب‌ها در مقایسه با میکرو و ماکرو حباب‌ها و رفتار آنها در رسیدن به اتمسفر [۲۱]

۳-۴- طول عمر غیرعادی بلند

نانوحباب‌ها به دلیل نیروی شناوری فوق العاده کمی که دارند در مایعات حرکات براونی از خود نشان می‌دهند. بطوری که بنظر می‌رسد پوسته‌هایی از یک ماده جامد در اطراف آنها قرار گرفته است، دقیقاً مشابه همان رفتاری که در نانوذرات جامد دیده می‌شود (شکل ۷). بر این اساس همانطور که در بخش پیشین نیز اشاره شد، حباب‌های معمولی با قطری در حد میلی متر تمایل دارند که بسیار سریع به سطح مایع بپایند و در آنجا منفجر^۱ شوند. میکرو حباب‌ها به صورت تدریجی با حل شدن گاز داخل آنها در مایع اطراف کوچک شده و در نهایت فرو می‌پاشند^۲ (طول عمری از چند ثانیه تا نهایتاً چند ساعت) این در حالی است که نانوحباب‌ها اصولاً مدت زمان زیادی در مایع پایداری هستند (طول عمری از چندین ساعت تا چند ماه) [۲۳].



شکل ۷- طرح‌واره از خواص نانوحباب‌ها

برای روشن تر شدن علت(های) این رفتار، تئوری‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس تئوری‌های کلاسیک ترمودینامیک و قانون یانگ-لاپلاس^۳ (معادله ۲)، فشار داخلی یک حباب معادل $P_{in} = 2\gamma/r$ است بطوری که γ تنش سطحی بین گاز و آب (۷۲ mN/m) و r شعاع حباب است. بدین

^۴ Coalescence

^۵ attenuated total reflectance infrared

^۶ clathrate

^۷ Clustering

^۱ Burst

^۲ Collapse

^۳ Young-Laplace equation

باشد، در واقع مشابه این است که سایر نانوحباب‌ها مانند پوسته‌ای در اطراف آن قرار گرفته‌اند و غلظت موضعی بالایی از گاز حل شده در مایع اطراف، مانع از انحلال و خروج گاز به خارج^۱ از حباب خواهد شد. برای این منظور لازم است که خوشه‌ای شدن بین نانوحباب‌ها در جاییکه فاصله‌ی بین آنها خیلی زیاد نیست وجود داشته باشد [۲۷].

دو عامل عمده‌ی تهدید برای پایداری نانوحباب‌ها در حالت خوشه‌ای شامل حرکات براونی و سازوکارهای رشد بصورت زیر هستند.

حرکات براونی می‌توانند باعث برخورد نانو حباب‌ها و منجر به در هم آمیختگی و لخته شدن حباب‌های داخل خوشه شوند. با در نظر گرفتن این احتمال، از آنجایی که فاصله‌ی بین حباب‌های همسایه در بهترین حالت به اندازه‌ی ۱۰ برابر قطر حباب است، حرکات براونی داخل محلول می‌تواند منجر به برخورد حباب‌ها با یکدیگر شود. یک راه ممکن برای جلوگیری از این امر اطمینان از وجود نیروی دفعه‌ی بین آنها است. منشاء این نیروهای دفعه‌ی الکترواستاتیک (که به اندازه کافی بلند برد هستند) می‌تواند ناشی از بارهای منفی ذاتی موجود بر سطح حباب‌های گاز و یا عوامل خارجی مانند سطح‌فعال‌ها باشند.

در صورتی که اندازه حباب‌های همسایه با هم متفاوت باشد حباب‌های کوچکتر از طریق نفوذ^۲ به سمت حباب‌های بزرگتر کشیده شده و از طریق فرایند استوالد رایپنینگ^۳ منجر به عدم پایداری حباب‌ها می‌شود. البته در این حالت نتایج تجربی نشان می‌دهند که حباب‌های بزرگتر تشکیل شده در خوشه‌ها همچنان قادر هستند که پایدار بمانند.

بنابراین، پیش‌بینی می‌شود چنانچه خوشه‌ای پایدار از نانوحباب‌ها داشته باشیم و سیستم در مقابل گاز عایق باشد، تا زمانی که حباب‌ها نتوانند در یکدیگر حل شوند و نیز از پدیده استوالد رایپنینگ جلوگیری شود سیستم برای همیشه پایدار می‌ماند [۲۷].

۴-۵-۳-۴ پایداری به کمک سطوح آبریز و ناخالصی‌ها

نانوحباب‌ها در تماس با آب و محلول‌های آبی می‌توانند بطور خودبخودی بر روی سطوح آبریز تشکیل و از طریق خاصیت

آبریزی منجر به دفع آب شده که این امر می‌تواند به پایداری آنها کمک کند.

از آنجاییکه ذرات ناخالصی اصولاً آبریز هستند، بنابراین می‌توانند سبب بهبود پایداری هسته‌های گازی شوند. علاوه بر این، نانوحباب‌ها می‌توانند ناخالصی‌ها را در سطح خود جمع کنند. این لایه‌ی پوششی از آلودگی‌های نامحلول در سطح آنها براحتی می‌تواند با تنش سطحی مخالفت و یا سبب کاهش آن شود و بدین ترتیب یک سد محافظتی در مقابل خروج گاز ایجاد نماید [۲۸].

۴-۲ روش‌های تولید نانوحباب‌ها

در سال‌های اخیر، نانوحباب‌ها توجه زیادی به خود جلب کرده و مطالعات گسترده‌ای در این زمینه به چاپ رسیده است. تولید نانوحباب‌ها بطور کلی به سه روش زیر امکانپذیر است:

۴-۱-۴ تولید خودبخودی

در این روش نانوحباب‌های سطحی بطور خودبخودی بر روی سطوحی با آبریزی به اندازه کافی بالا مانند سطوح تفلون و سیلیکای تولید می‌شوند. در این موارد ناهمگنی سطح چه از لحاظ فیزیکی و چه از لحاظ شیمیایی برای تشکیل هسته‌های گازی بر روی سطح و نیز جهت پایداری نانوحباب‌های تشکیل شده کمک قابل توجهی می‌کند [۶].

۴-۲-۴ فوق اشباعی گاز در مایع

یکی از شایع ترین روش‌های تولید نانوحباب‌های توده و نیز نانوحباب‌های سطحی، استفاده از فوق اشباعی گاز در محیط است. در این حالت غلظت فوق اشباع از یک گاز در یک مایع تحت شرایط فشار بالا حل شده و سپس با حذف فشار، مولکولهای گاز برای باقی ماندن در مایع مجبور به تشکیل نانوحباب‌ها هستند. از جمله روش‌های کاربردی در این زمینه تشکیل نانوحباب‌ها با روش‌های الکترولیز و نیز تعویض حلال^۴ است [۶، ۲۰ و ۲۹].

در فاصله‌ی سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۰۹ کیکوچی و همکارانش در زمینه‌ی تولید نانوحباب‌ها به روش الکترولیز مطالعاتی داشته‌اند [۳۰-۳۲]. در این روش، گاز خارج شده از الکترودها (هیدروژن در کاتد و اکسیژن در آنود) سبب فوق اشباعی مایع می‌شود. در محلول کاتدی ذراتی با ابعاد ۱۰-۶۰ nm با پایداری حداقل ۴ ساعت بوسیله‌ی DLS شناسایی شدند [۳۲]. به همین ترتیب، در محلول‌های آندی، ذرات ۳۰ nm تولید می‌شوند که

^۱ Diffuse out

^۲ Diffusion

^۳ Ostwald ripening

^۴ Solvent exchange



چشمگیری تشکیل میکروگردها و در نتیجه اندازه‌ی نانوحباب‌ها را تحت تاثیر قرار داده و سبب تسهیل فرایند می‌شود[۳۵].

۵- کاربرد نانوحباب‌ها

بطور کلی کاربرد نانوحباب‌ها را می‌توان به ۳ دسته متفاوت طبقه بندی کرد:

الف- کاربردهای صنعتی شامل تصفیه آب، پساب و فاضلاب، ضدعفونی کردن، جداسازی و استخراج مواد معدنی و مولکولهای زیستی، کاربردهای مورد مصرف در بحث انرژی و کشاورزی و در نهایت کاربردهای پزشکی است.

در این مقاله، به کاربردهایی که در بخش کشاورزی و صنعت بیشتر مورد توجه هستند پرداخته می‌شود.

۵-۱- کاربرد در بخش کشاورزی

در سال‌های اخیر، گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از نانوحباب‌ها (و بخصوص نانوحباب‌های اکسیژن) بعنوان محرک‌های رشد^۵ برای مخمرها، گیاهان، جلبک‌ها و حلزون دریایی ارائه شده است[۳۶-۳۹]. بعنوان مثال پژوهشگران ژاپنی اثر آب غنی از نانو حباب‌های اکسیژن را بر جوانه زنی بذرهای گیاهان هویج و اسفناج بررسی کرده‌اند[۴۰]. مطالعات آنها نشان داده است که غلظت و حضور نانو حباب‌ها به صورت چشمگیری بر نرخ و میزان جوانه زنی این بذرها موثر است. آنها این اثر را به تشکیل رادیکال‌های آزاد اکسیژن نسبت داده‌اند. بنابراین، علیرغم افزایش نرخ جوانه زنی انتظار ایجاد سمیت در غلظت‌های بالاتر از غلظت بحرانی نانوحباب‌ها وجود دارد. مشاهدات آنها نشان داده است که با افزایش غلظت نانوحباب‌ها تا 10^{-8} mL سرعت جوانه زنی برای بذرهای اسفناج به شدت افزایش می‌یابد و این درحالی است که بذرهای هویج در این غلظت دچار سمیت می‌شوند. با رقیق کردن نانوحباب‌ها و کمتر شدن غلظت آنها سمیت برطرف شده و از طرف دیگر سرعت جوانه زنی بذرهای هویج نیز (نسبت به نمونه‌های کنترل) افزایش می‌یابد. به تازگی گروه دیگری از پژوهشگران چینی و انگلیسی در یک تحقیق مشترک نشان داده‌اند که عمر ماهی گوره‌خری^۶ و نیز نرخ جوانه زنی علف مارماهی در کف دریا در شرایطی که با کمبود اکسیژن مواجه هستند، با اضافه کردن نانوحباب‌های اکسیژن بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد[۴۱]. چنین اثراتی هرگز در یک محیط حاوی مقدار یکسان اکسیژن بدون حضور

پس از سه روز ابعاد آنها تا ۲۵۰ nm بزرگ می‌شود و پس از ۵ روز این ذرات دیگر قابل شناسایی نیستند. براساس این مقالات ذرات شناسایی شده در محلول‌های کاتدی و آندی به ترتیب نانو حباب‌های هیدروژن و اکسیژن هستند.

۴-۳- ایجاد اختلالات و آشفته‌گی‌ها در مایعات

در این روش، نانوحباب‌ها از طریق آشفته‌گی‌های شدید در مایعات بوجود می‌آیند. این حالت می‌تواند به دو طریق کلی اتفاق بیافتد:

الف- ایجاد فضاهای خالی صوتی^۱ که در آنها فضاهای خالی با استفاده از امواج مافوق صوت در مایع تشکیل می‌شود[۲۰] و [۲۳].

ب- ایجاد فضاهای خالی هیدروپنایمیک^۲ که بوسیله لوله‌های ونتوری^۳، تزریق آب تحت فشار حاوی گاز و استفاده از جریان‌های چرخشی شدید که در آنها فضاهای خالی با اعمال تغییرات بسیار شدید فشاری در مایعات بوجود می‌آیند. در واقع اعمال سیکل‌های متناوب فشاری سبب تراکم و انبساط موضعی در مایع شده که این امر باعث ایجاد حباب‌های پر شده از مایع تبخیر شده و یا گازهای حل شده در مایع می‌شود. در حین تولید، بواسطه‌ی حضور تعداد زیادی از میکرو حباب‌ها محلول به رنگ شیری تبدیل می‌شود. پس از متوقف کردن تولید حباب‌ها، میکرو حباب‌ها به واسطه‌ی نیروی شناوری بالاتری که دارند به سمت سطح مایع حرکت کرده و بتدریج در سطح ناپدید می‌شوند. پس از چند دقیقه، آب مثل همیشه شفاف می‌شود. در این حالت نانوحباب‌های توده با قابلیت پایداری طولانی مدت (برای چندین ماه) قابل شناسایی هستند[۳۳] و [۳۴].

بر این اساس، به تازگی گروه ما توانسته‌اند از طریق یک روش بسیار سهل الوصول و کاربردی با اعمال تغییرات فشاری در رژیم جریان آشفته با استفاده از جریان‌های گردابی (که در یک طول مشخصه در مقیاس‌های کمتر از میکرومتری اتفاق می‌افتد)، نانوحباب‌های پایدار (بدون ایجاد میکرو حباب‌ها) تولید کنند. در این روش، اعمال تغییرات ساده در پارامترهای جریان (مانند سرعت جریان و اختلاف دما) که منجر به تغییر در شدت آشفته‌گی و در نتیجه طول مشخصه شده و از این طریق ابعاد و غلظت نانوحباب‌های تولیدی به طور موثری کنترل می‌گردد. علاوه بر این، در این تحقیق نشان داده شد که حضور و اندازه-ی پس جانبی صفحات دو پسی گرافین اکساید^۴ (GO) به طور

¹ Acoustic cavitation

² Hydrodynamic cavitation

³ Venturi tube

⁴ Graphene oxide

⁵ Stimulator

⁶ Zebra fish

نانوحباب مشاهده نمی‌شود. در واقع این اثرات به واسطه‌ی طبیعت آبریزی نانو حباب‌ها است که می‌توانند یک سازوکار انتقالی موثر برای تحویل و رساندن گازهای حیاتی مانند اکسیژن و دی اکسید کربن به سلول‌ها را انجام دهند [۲۰]. از طرف دیگر، به تازگی نشان داده شده است که جوانه‌زنی ناخواسته و در شرایط نامطمئن با استفاده از آب حاوی نانو حباب‌های هیدروژن بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این اثر به خاصیت آنتی اکسیدانی نانو حباب‌های هیدروژن نسبت داده شده است [۴۲].

۲-۵- کاربردهای مورد مصرف در بحث انرژی

در تحقیقاتی مشخص شده است که بهینه سازی و بهبود بازده موتور اتومبیل از طریق استفاده از نانو حباب های پایدار هیدروژن در بنزین امکانپذیر است [۴۳ و ۴۴].

۳-۵- تصفیه پساب با استفاده از نانو حباب‌ها

اثرات مضر مواد شیمیایی سمی در زندگی شهرنشینی به خوبی شناخته شده است. اما، متأسفانه امکان حذف همه این مواد شیمیایی وجود ندارد. از طرفی، حفظ یک محیط زیست سالم و تمیز، امروزه به یک موضوع اجتماعی بزرگ تبدیل شده است. در این بین، حفظ آب سالم و تصفیه‌ی پساب و فاضلاب برای تولید آب سالم از اهمیت شایان توجهی برخوردار است [۴۵]. بطوری که سازمان ملل دسترسی به آب سالم خوراکی را یکی از حقوق انسان‌ها تعریف کرده است. بنابراین لازم است که پساب‌های شهری و صنعتی پیش از وارد شدن به آب‌های آزاد پاک سازی شوند [۴۶]. جلوگیری از وارد شدن آلودگی‌های طبیعی (مانند مواد سمی آرسنیک، کروم فلوراید، نیک، هسته‌های پرتوزا، سلیوم و مواد آلی)، آلودگی‌های دست بشر (مانند نیترات‌ها، فسفات‌ها، حلال‌ها، مواد افزودنی سوختی و مواد دارویی) و ذرات زیستی (مانند ویروس‌ها و باکتری‌ها) (که می‌توانند مشکلاتی مانند سمیت و یا ایجاد صحنه‌های نازیبا برای دریاها، دریاچه‌ها، آب‌های زیر زمینی و یا پساب‌ها ایجاد کنند) از بزرگترین اولویت‌های سیاست‌های زیست محیطی محسوب می‌شود. این مشکلات برای استفاده و یا باز مصرف مفید آب در سیستم‌های آب شهری و روستایی پیچیدگی‌های زیادی ایجاد می‌کنند [۴۷].

از مهمترین مراحل در تصفیه پساب و فاضلاب برای حذف آلودگی‌های غیرآلی مانند آمونیاک و آلودگی‌های آلی مانند حشره کش‌ها و رنگ‌ها، مرحله‌ی اکسیداسیون با گاز ازن است. علیرغم مزایای زیادی که گاز ازن برای اکسیداسیون و حذف آلودگی‌ها دارد عوامل محدود کننده‌ای نیز در این ارتباط وجود

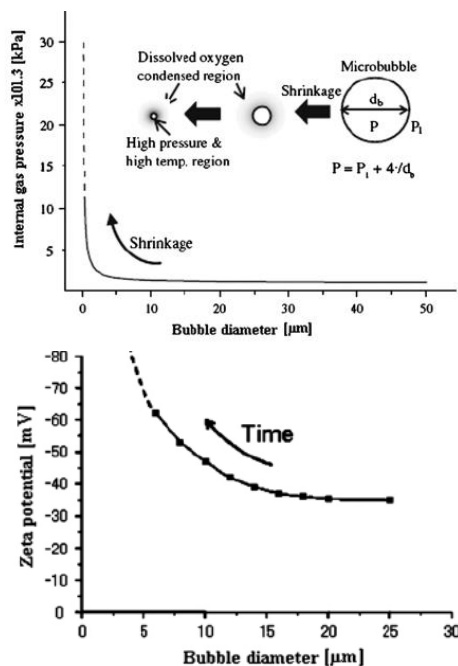
دارند که از آن جمله می‌توان به انحلال پذیری و پایداری کم این گاز در آب، قیمت بالا و سرعت واکنش پایین اشاره کرد. علاوه بر این، اکسیداسیون این گاز برای بسیاری از مواد یک اکسیداسیون ناقص است بطوریکه می‌تواند ترکیبات سمی مانند آلدئید، کتون و نیز اسیدهای کربوکسیلیک در آب برجای بگذارد در این حالت برای حذف این مواد از آب مراحل اضافی مانند فیلتراسیون با کربن فعال از مراحل ضروری و مهم بحساب می‌آید [۴۵].

به تازگی استفاده از میکرو/نانو حباب‌ها تا حدود زیادی این مشکلات را برطرف نموده است. در واقع این حباب‌ها علاوه بر افزایش قابلیت نگهداری گاز در آب، افزایش غلظت گاز در آب و افزایش نفوذپذیری و چسبندگی به ناخالصی‌ها، قادر به تشکیل رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالا هستند. اکثر مواد آلی و غیر آلی می‌توانند بطور مستقیم و یا غیر مستقیم با ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل بر همکنش کرده و فرایند اکسیداسیون را انجام دهند. اما رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ناشی از نانو حباب‌ها با قابلیت اکسندگی $V + 2/8$ در مقایسه با مولکول ازن با قدرت اکسندگی $V + 2/07$ قدرت بالاتری برای حذف مواد آلی از خود نشان می‌دهند [۲۳ و ۴۵]. سازوکار تولید رادیکال‌های آزاد در آب توسط میکرو/نانو حباب‌ها در واقع به حضور بارهای الکتریکی در سطح نانو حباب‌ها برمی‌گردد. در حقیقت، نرخ در حال افزایش انقباض این حباب‌ها سبب افزایش بار در واحد سطح آنها شده و از طرف دیگر حرکت یونهای با بار مخالف داخل محلول سرعت کافی برای خنثی کردن این بار اضافی در سطح را ندارند (شکل ۸). در این حالت یونهای اضافی در فصل مشترک گاز-آب حبس شده و سبب افزایش پتانسیل در ضمن فروپاشی حباب میشوند. بدین صورت تمرکز یونها در محلول تغییر کرده و به سطح حباب منتقل می‌شود. در واقع دانسیته‌ی آنی بالای یونها در سطح حباب‌های در حال فروپاشی می‌تواند توضیح بالقوه‌ای برای تشکیل رادیکال‌های آزاد ناشی از میکرو/نانو حباب‌ها باشد [۲۳، ۴۵ و ۴۸].

مساحت سطح به حجم بالاتر و همچنین طول عمر بیشتری (چندین روز و حتی ماه نسبت به چند ثانیه) که نسبت به میکرو حبابها و یا حبابهای بزرگتر دارند، کارایی بیشتری در توزیع گاز در آب داشته و موقعیت مناسبی برای ایجاد تحولاتی بزرگ در زمینه فرایندهای تصفیهی آب که وابسته به انتقال بهینهی گاز است ایجاد می‌کنند [۲۲].

جهت روشن‌تر شدن و نشان دادن اهمیت ضریب انتقال جرم جالب است که به آمارهای بین المللی در این زمینه نگاهی بیندازیم. سالانه ۱-۲٪ از مصرف انرژی در ایالات متحده به فرایندهای تصفیهی آب بر اساس هوادهی اختصاص می‌یابد [۵۰]. تخریبهای زیستی بر اساس هوادهی، بر انحلال اکسیژن به عنوان یک الکترون گیرنده خارجی تکیه دارند. پخش کنندگان (دیفیوزرهای) هوای فشرده در بیوراکتورها، حبابهایی با ابعاد ۵-۱۰ mm با بازدهی ۳۰٪ انتقال اکسیژن، ۴/۵ متر بالاتر از کف راکتورها تولید می‌کنند. محدودیت کارایی هوادهی از طریق پارامترهای (۱) نرخ انتقال اکسیژن از گاز به مایع و (۲) نرخ برداشت اکسیژن توسط میکروبها تعیین می‌شود. با کاهش قطر حبابها، انتقال جرم گاز (بواسطه کاهش نیروی شناوری و افزایش مساحت سطحی) افزایش می‌یابد. ترکیدن، انحلال و یا درهم آمیختگی نانو حبابها در ستون آب بجای ترکیدن در سطح نیز می‌تواند از مزایای دیگر نانو حبابها به حساب آید [۵۱ و ۵۲].

موضوع مورد اهمیت دیگر برای حذف آلایندهها از آب از طریق پل زدن در آب است. در واقع حذف ذرات از طریق تجمع ذرات به منظور بهبود جداسازی از طریق ته نشینی، فیلتر سازی، یا شناورسازی است [۵۳]. بر هم کنشهای ذره-ذره اصولاً از طریق نیروهای آب‌گریز و وان‌دروالس حاصل می‌شود. بیشتر ذرات در آب خوراکی و فاضلابها بصورت منفی باردار هستند و به همین منظور منعقد کنندههای فلزی و بسپارهای با بار مثبت به ذرات ناپایدار افزوده می‌شوند تا نیروهای دافعهی الکترواستاتیک را خنثی و به تشکیل تجمع و جداسازی از آب کمک کنند [۵۴-۵۶]. از آنجایی که نانو حبابها نیز بطور مشابه بصورت منفی باردار هستند، می‌توانند تشکیل پلهای گازی که به تجمع ذرات کمک می‌کنند را بهبود دهند. شکل ۹ چگونگی تشکیل این پلهای گازی بعنوان یک روش غیر شیمیایی برای حذف آلایندهها را نشان می‌دهد. در روشهای شناوری معمولی که برای جداسازی ذرات در آب استفاده می‌شود، گاز در آب (با کمک فشار) به صورت فوق اشباع درآمده و سپس در محلول با فشار جو رها می‌شوند. این فرایند، منجر به تشکیل میکرو حبابها می‌شود هرچند احتمال تشکیل نانو حبابها نیز در این فرایند وجود دارد. همین امر می‌تواند دلیلی بر افزایش



شکل ۸- افزایش شدید افزایش پتانسیل سطحی و فشار داخلی میکرو/نانوحبابها در حین فروپاشی [۲۳]

مقدار و سرعت تولید رادیکالهای آزاد از میکرو/نانوحبابها بصورت چشمگیر به نوع گاز محبوس شده در حباب، pH محیط و حضور کاتالیستهایی مانند کاتالیستهای برپایه مس بستگی دارد. بعنوان مثال میکرو/نانوحبابهای ازن و اکسیژن نسبت به حبابهای نیتروژن تمایل بسیار بیشتری برای تولید رادیکالهای آزاد دارند. از طرف دیگر، تشکیل این رادیکالهای آزاد در محیطهای اسیدی به میزان زیادی افزایش می‌یابد [۴۵]. امروزه، بسیاری از فرایندهای گندزدایی بر اساس اکسندهای هالوژنی (مانند کلرینها) است که استفاده از آنها ریسک تشکیل محصولات جانبی سرطانزا^۱ (DBPs) را به همراه دارد. نانو حبابها با وجود پایداری زیادی که دارند (بیشتر از ساعت-ها)، با قابلیت تولید پیوسته رادیکالهای آزاد OH می‌توانند در سیستمهای توزیع آب جهت اکسید کردن DBPs، کاهش بیوفیلدها و عوامل بیماری‌زا و بعنوان جایگزین کلرینها بسیار مفید عمل کنند [۴۹].

از طرفی، حذف آلایندهها و تصفیهی آب فرایندهای وابسته به فاز هستند که در آنها فصل مشترک گاز-مایع یکی از عوامل بسیار تأثیر گذار به حساب می‌آید. فصل مشترک گاز-مایع و ضریب مربوط به انتقال جرم حبابها، نرخ انتقال جرم در مایعات را تعیین می‌کنند. نانو حبابها بواسطهی نسبت

^۱ Disinfected byproducts

- treatment. *Chemosphere*, 84, 1175–80, (2011).
- [2] C. Wu, K. Nasset, J. Masliyah, Z. Zu, Generation and characterization of submicron size bubbles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 179–182, 123–132, (2012).
- [3] L. Shu, Q. Wang, H. Ma, P. Huang, J. Li, T. Kikuchi, Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 71, 337–346, (2010).
- [4] M. Takahashi, K. Chiba, P. Li, Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *J. Phys. Chem. B*, 111(6), 1343–1347, (2007).
- [5] K. Terasaka, A. Hirabayashi, T. Nishino, S. Fujioka, D. Kobayashi, Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge, *Chem Eng Sci.*, 66(14) 3172–3179, (2011).
- [6] J. R. Seddon, D. Lohse, Nanobubbles and micropancakes: gaseous domains on immersed substrates *J. Phys.: Condens. Matter*, 23 133001 (22pp), (2011).
- [7] M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, V.S.J. Criag, A history of nanobubbles, *Langmuir*, 32, 11086–11100, (2016).
- [8] H.X. Zhang, Z. Ziaodong, J. Sun, Z. Zhang, G. Li, Fang H., X. Xiao, X. Zeng, J. Hu, Detection of novel gaseous states at the highly oriented pyrolytic graphite–water interface *Langmuir*, 23, 1778–1783, (2007).
- [9] D. Sette, F. Wanderling, Nucleation by cosmic rays in ultrasonic cavitation. *Phys. Rev.*, 125 (2), 409–417, (1962).

حذف آلاینده‌ها نسبت به روش‌های معمول استفاده از میکرو حباب‌ها باشد. در واقع، پل زنی بین نانوحباب‌ها و محیط‌های جاذب نیز می‌تواند سبب حذف بهتر آلاینده‌های آلی از آب شود.



شکل ۹- تشکیل یک پل گازی بین یک ذره و سطح پوشیده از نانوحباب با گذشت زمان و کمک به تجمع ناخالصی‌ها

۶- نتیجه‌گیری

فناوری نانوحباب‌ها از لحاظ تئوری و آزمایشگاهی با مصرف کمتر مواد و کوچک کردن تجهیزات، قابلیت فوق العاده‌ای در طراحی و اجرای تکنیک‌های زیست محیطی با کاهش هزینه‌های بالادستی از خود به نمایش گذاشته‌اند. بر این اساس، بنظر می‌رسد با توجه به توانایی بالای نانوحباب‌ها در انتقال جرم، تشکیل رادیکال‌های آزاد و عملکرد بالای تخریب آلاینده‌های آلی، این تکنولوژی آینده‌ی درخشانی در صنعت برای تصفیه‌ی آب و پساب کارخانه‌ها بخصوص کارخانه‌هایی مانند کارخانه‌های نساجی داشته باشد. کاربردهای گسترده‌ای از نانوحباب‌ها برای جداسازی، گندزدایی، و کاهش مواد آلی در آب (از طریق توانایی بالای آنها در شناورسازی و تجمع نانوحباب-ذره، انتقال موثرتر ازن و افزایش زمان تماس این گاز در مایع بواسطه‌ی پایداری بالای نانوحباب‌ها و همچنین تشکیل رادیکال‌های آزاد برای فرایندهای اکسایش پیشرفته) پیش بینی می‌شود. همچنین، انتظار می‌رود تشکیل رادیکال‌های آزاد بدون نیاز به مواد شیمیایی مخرب، جایگاه ویژه‌ای را برای استفاده از نانوحباب‌ها در صنعت کشاورزی فراهم کند. نانوحباب‌های اکسیژن بخصوص با قابلیت اکسیژن‌رسانی می‌توانند نویدبخش روش‌های ایمن برای تحریک و تسریع رشد قارچ‌ها، مخمرها و گیاهان باشند. هرچند، تحقیقات گسترده‌تری در زمینه‌ی چرخه‌ی حیات این ساختارها در ضمن مصارف متفاوت جهت فهم کامل کاربردها و سازوکارهای درگیر در عملکرد آنها باید مد نظر قرار بگیرد.

منابع

- [1] A. Agarwal, Ng WJ., Y.Liu, Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water



- by atomic force microscopy. *J Vac Sci Technol B*, 18(5) 2573–2575, (2000).
- [20] J.L. Demangeat, Gas nanobubbles and aqueous nanostructures: the crucial role of dynamization, *Homeopathy*, 104, 101-115, (2015).
- [21] K. Ohgaki, N.Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, T. Nakagawa, Physicochemical approach to nanobubble solutions, *Chem. Eng. Sci.* 65(3), 1296–300, (2010).
- [22] T. Temesgen, T.T. Bui, M. Han, T. IL. Kim, H. Park, Micro and Nanobubble Technologies as a New Horizon for Water Treatment Techniques: A Review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 246, 40–51, (2017).
- [23] A. Agarwal, Ng W. Jern, Y. Liu, Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere*, 84, 1175-1180, (2011).
- [24] S. Liu, Y. Kawagoe, Y. Makino, S. Oshita, Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: the basis for peculiar properties of water containing nanobubbles, *Chem. Eng. Sci.*, 93, 250-256, (2013).
- [25] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, N.V. Suyazov, V.A. Babenko, A.A. Sychev, N.V. Penkov, et al., formation and dynamics of ion stabilized gas nanobubble phase in the bulk of aqueous NaCl solutions, *J. Phys. Chem. B* 120, 1291-1303, (2016).
- [26] K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, T. Nakagawa, Physicochemical approach to nanobubble solutions. *Chem Eng Sci.*, 65(3), 1296–300, (2010).
- [27] J. H. Weijs, J.R.T. Seddon, D. Lohse, Diffusive Shielding Stabilizes Bulk
- [10] E.A. Hemmingsen, Cavitation in gas-supersaturated solutions. *J. Appl. Phys.*, 46 (1), 213–218 (1975).
- [11] B.D. Johnson, R.C. Cooke Generation of stabilized microbubbles in seawater. *Science*, 213 (4504) 209–211, (1981).
- [12] V. S. J. Craig, B. W. Ninham, R.M. Pashley, The Effect of Electrolytes on Bubble Coalescence in Water. *J. Phys. Chem.*, 97 (39), 10192–10197, 1993.
- [13] E.T. Degens, R.P. Herzen, H.K. Wong, , W.G. Deuser, H.W. Jannasch, Lake Kivu: Structure, chemistry and biology of an East African Rift Lake. *Geol. Rundsch*, 62 245–277, (1973).
- [14] N.F. Bunkin, F.V. Bunkin, Bubstons are stable gas microbubbles in highly diluted solutions of electrolytes. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, 101, 512–527, (1992).
- [15] J.L. Parker, P.M. Claesson, P. Attard, Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces, *J. Phys. Chem.*, 98 (34), 8468-8480, (1994).
- [16] M.A. Hampton, A.V. Nguyen, Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. *Adv Colloid Interface Sci.*, 154, 30-55, (2010).
- [17] J D. Miller, Y. Hu, S. Veeramasuneni, Y. Lu, In situ detection of butane gas at a hydrophobic silicon surface *Colloids Surf. A*, 154, 137–47, (1999).
- [18] N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, K. Higashitani, Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic forcemicroscopy. *Langmuir* 16(16), 6377–80, (2000).
- [19] S.T. Lou, Z. Q. Ouyang, Y. Zhang, Nanobubbles on solid surface imaged

- [35] M. Jannesari, O. Akhavan, H.R. Madaah Hosseini, Graphene oxide in generation of nanobubbles using controllable microvortices of jet flows, *Carbon*, 138 8-17, (2018).
- [36] S. Liu, S. Oshita, Y. Makino, Q. Wang, Y. Kawagoe, T. Uchida, Oxidative capacity of nanobubbles and its effect on seed germination, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 1347-1353, (2015).
- [37] S. Yoshida, M. Kitano, H. Eguchi, Water uptake and growth of cucumber plants (*Cucumis sativus* L.) under control of dissolved O₂ concentration in hydroponics. *Acta Hortic.*, 440, 199-204, (1996).
- [38] E. Owusu Ansah, A. Yavari, S. Mandal, U. Banerjee, Distinct mitochondrial retrograde signals control the G1=S cell cycle checkpoint, *Nature genetics*, 40, 356-361, (2008).
- [39] S. Liu, S. Oshita, S. Kawabata, Y. Makino, T. Yoshimoto, Identification of ROS Produced by Nanobubbles and Their Positive and Negative Effects on Vegetable Seed Germination, *Langmuir*, 32, 11295-11302, (2016).
- [40] J.M.S. Davies, C.V. Lowry, K. J. A. Davies, Transient adaptation to oxidative stress in yeast, *Arch. Biochem. Biophys*, 317, 1-6, (1995).
- [41] L. Wang, X. Miao, J. Ali, T. Lyu, G. Pan, Quantification of oxygen Nanobubbles in particulate matters and potential applications in remediation of anaerobic environment. *ACS Omega*, 3, 10624-10630, (2018).
- [42] S. Liu, S. Oshita, D. Q. Thuyet, et al. Antioxidant activity of hydrogen nanobubbles in water with different reactive oxygen species both in vivo Nanobubble Clusters, *Chem. Phys. Chem.*, 13, 2197-2204, (2012).
- [28] R. Zangi, Water confined to a slab geometry: a review of recent computer simulation studies *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 5371-5388, (2004).
- [29] V. Kolivo, S. Miroslav, Bovine serum albumin film as a template for controlled nanopancake and nanobubble formation: In situ atomic force microscopy and nanolithography study, *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 91, 213-219, (2012).
- [30] K. Kikuchi, A. Ioka, T. Oku, Y. Tanaka, Y. Saihara, Z. Ogumi, Concentration Determination of Oxygen Nanobubbles in Electrolyzed Water. *J. Colloid Interface Sci.* 329, 306-309, (2009).
- [31] K. Kikuchi, S. Nagata, Y. Tanaka, Y. Salhara, Z. Ogumi, Characteristics of hydrogen nanobubbles in solutions obtained with water electrolysis. *J. Electroanal. Chem.*, 600, 303-310, (2007).
- [32] K. Kikuchi, H. Takeda, B. Rabolt, T. Okaya, Z. Ogumi, Y. Saihara, H. Noguchi, Hydrogen Particles and Supersaturation in Alkaline Water From an Alkali-Ion-Water Electrolyzer. *J. Electroanal. Chem.*, 506, 22-27, (2001).
- [33] N. K. Dube, B. E. Oeffinger, M. A. Wheatley, Development and characterization of a nano-sized surfactant stabilized contrast agent for diagnostic, *Ultrasound*, 42, 343-347, (2004).
- [34] S. Calgaroto, K.Q. Wilberg, J. Rubio, On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation, *Miner. Eng.*, 60, 33-40, (2014).



- Electric Power Research Institute, (2013).
- [51] E. Metclaf, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed., McGraw-Hill: Boston, (2013).
- [52] N. Jamshidi, N. Mostoufi, Measurement of Bubble Size Distribution in Activated Sludge Bubble Column Bioreactor. Biochem. Eng. J., 125, 212–220, (2017).
- [53] J. C. Crittenden, R. R. Trussel, D. W. Hand, K. J. Howe, G. Tchobanoglous, Water Treatment Principles and Design, 3rd ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2012.
- [54] S. Garcia-Segura, M. M. S. G. Eiband, J. V. de Melo, C. A. Martínez-Huitle, Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. J. Electroanal. Chem., 801, 267-299, (2017).
- [55] O. D. Schneider, J. E. Tobiason, Preozonation Effects on Coagulation. J. Am. Water Works Assoc., 92, 74–87, (2000).
- [56] J. E. Tobiason, G. S. Johnson, P. Westerhoff, B. Vigneswaran, Particle size and chemical effects on contact filtration performance. J. Environ. Eng., 119, 520–539, (1993).
- and in vitro, Langmuir, 34, 11878-11885, (2018).
- [43] S.H. Oh, J.G. Han, J. M. Kim, Long-term stability of hydrogen nanobubble fuel, Fuel, 158, 399–404, (2015).
- [44] S.H. Oh, S.H. Yoon, H. Song, J.G. Han, J-M. Kim, Effect of hydrogen nanobubble addition on combustion characteristics of gasoline engine, Int. J. Hydrogen Energy, 38, 14849–14853, (2013).
- [45] S. Khuntia, S. Kumar, Microbubble-aided water and wastewater purification: a review, Rev. Chem. Eng., 28, 191–221, (2012).
- [46] A. J. Atkinson, O. G. Apul, O. Schneider, S. Garcia-Segura, P. Westerhoff, Nanobubble technologies offer opportunities to improve water treatment, Acc. Chem. Res., 52, 1196–1205, (2019).
- [47] D. Hanigan, L. Truong, M. Simonich, R. Tanguay, P. Westerhoff, Zebrafish embryo toxicity of 15 chlorinated, brominated, and iodinated disinfection by-products. J. Environ. Sci., 58 302–310, (2017).
- [48] M. Takahashi, K. Chiba, P. Li, Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. J. Phys. Chem. B; 111, 1343–1347 (2007).
- [49] S. W. Krasner, W. A. Mitch, P. Westerhoff, A. Dotson, Formation and Control of Emerging C- and N-DBPs in Drinking Water. J. Am. Water Works Assoc., 104, 582–595, (2012).
- [50] S. Pabi, A. Amarnath, R. Goldstein, L. Reekie, Electricity Use and Management in the Municipal Water Supply and Wastewater Industries,