

مدل‌سازی انتقال نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات در یک خاک شنی اشباع

احمد فرخیان فیروزی^۱ - حسین حمیدی فر^۲ - محمدجواد امیری^۳ - مهدی بهرامی^{۴*}

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۳۱

چکیده

نانوذرات از جنبه‌های مختلف پالایش زیست‌محیطی مانند تخریب ترکیبات آلی و آفت‌کش‌ها و جذب فلزات سنگین و آنیون‌های غیرآلی مورد توجه واقع شده‌اند. هدف این پژوهش، مطالعه کمی انتقال نانوذرات مگنتیت در ستون‌های شن، تحت شرایط رطوبتی اشباع بود. بدین منظور، منحنی رخنه نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات^۵ (SDS) و کلراید در شرایط اشباع اندازه‌گیری شد و تأثیر غلظت نانوذرات (۰/۱ و ۰/۵ گرم در لیتر) و اثر بار آبی (۲ و ۱۰ سانتی‌متر) بر انتقال نانوذرات بررسی گردید. برای پیش‌بینی انتقال نانوذرات در خاک از مدل‌های جذب-وا جذب سینتیک تک‌مکانی و دو مکانی برنامه HYDRUS-1D استفاده شدو برای تعیین دقت مدل‌ها از آماره‌های تعیین کارایی مدل (E)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، میانگین هندسی نسبت خطا (GMER) و انحراف معیار هندسی نسبت خطا (GSDER) استفاده گردید. نتایج نشان داد در هر دو مدل در تمام مکان‌ها جذب سریع و وا جذب کند است که می‌توان این مکان‌های سینتیک جذب را مربوط به کانی‌های با بار موافق جذب دانست. بنابراین با توجه به رفتار مشابه جذب-وا جذب در دو مکان مربوط به مدل سینتیک دو مکانی، می‌توان گفت مدل تک مکانی به تنهایی قادر به برآورد مطلوب منحنی‌های رخنه نانوذرات در خاک شنی مورد مطالعه می‌باشد. کارایی مدل تک‌مکانی از ۰/۷۶۱ تا ۰/۸۵۱ و مدل دو مکانی از ۰/۷۶۰ تا ۰/۸۴۶ متغیر بود که نشان می‌دهد هر دو مدل برآورد خوبی از منحنی رخنه نانوذرات دارند. با توجه به شکل لگاریتمی منحنی رخنه انتقال نانوذرات در خاک شنی، هر دو مدل برآوردی خوب از کلیه دامنه منحنی رخنه نانوذرات از جمله دنباله منحنی رخنه داشتند.

واژه‌های کلیدی: جذب، جریان اشباع، سینتیک، وا جذب، HYDRUS-1D

مقدمه

پالایش و تثبیت آلاینده‌ها دارند، اما امکان دارد با حرکت و انتقال نانوذرات در خاک خطر انتقال آلاینده‌هایی که به وسیله نانوذرات تثبیت شده‌اند در خاک افزایش یابد. بنابراین ضروری است انتقال نانوذرات در خاک نیز بررسی گردد. مکانیزم‌های مختلفی در انتقال نانوذرات در خاک نقش دارد، از جمله این مکانیزم‌ها، می‌توان انتقال نانوذرات به وسیله جریان توده‌ای، انتشار هیدرودینامیکی، پخشیدگی، برهم‌کنش نانوذرات با ذرات خاک (جذب و وا جذب)، پالایش فیزیکی و رسوب را نام برد (۱، ۲، ۵ و ۹). انتقال نانوذرات در خاک تحت تأثیر عوامل محیطی مانند pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیا، غلظت نانوذرات، فرایند ساخت نانوذرات، ویژگی‌های شیمیایی آب (قدرت یونی، اسیدیته و مواد آلی محلول) و ویژگی‌های فیزیکی (شدت جریان، طول ستون و دانه‌بندی خاک) نیز می‌باشد (۱). این گونه عنوان شده است (۹) که نانوذرات به سختی در محیط‌های متخلخل انتقال می‌یابند، این امر به دلیل تمایل ذرات به جمع شدن سریع و تشکیل تجمع ناپایدار کلوئیدی می‌باشد (۲۳). برای افزایش تحرک نانوذرات در زیر سطح زمین (برای تسهیل در رسیدن نانوذرات به آلاینده) و

از آنجا که جداسازی آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین از خاک و رسوب، دشوار و هزینه‌بر است (۱۷)، جذب سطحی به وسیله نانوذرات (۳، ۴ و ۲۵) یا تثبیت آلاینده با نانوذرات در خاک (۱۲، ۲۲ و ۲۴) فن‌آوری‌های سازگار محیطی هستند، که این فرآیندها به‌طور گسترده برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب (۴) و فاضلاب (۳ و ۱۵) و خاک‌های آلوده (۸ و ۱۲) مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۳). در سال‌های اخیر همراه با پیشرفت فن‌آوری نانو، نانوذرات ترکیبات آهن برای پالایش آب (۴، ۲۴ و ۲۵) و خاک‌های آلوده (۱۲، ۲۲، ۲۴ و ۲۵) به کار برده شده‌اند. هر چند نانوذرات، توانایی بالایی در

۱- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- استادیار بخش مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

۳ و ۴- استادیاران گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا

(*) نویسنده مسئول: Email: mehdi bahrami121@gmail.com

5-Sodium dodecyl sulfate

جابجایی - انتشار استفاده شد و پارامترهای این مدل با استفاده از برنامه‌های کامپیوتری CXTFIT (STANMOD_version2.07) و HYDRUS-ID تخمین زده شد و منحنی رخنه نانوذرات و عنصر غیر واکنش‌گر کلر در زهاب خروجی تفسیر گردید.

سنتر نانوذرات مگنتیت اصلاح شده

روش به‌کار برده شده توسط سی و همکاران (۱۹) برای سنتز نانوذرات مگنتیت اصلاح شده تغییر داده و به‌کار برده شد. در این مطالعه برای کاهش نیروهای جذب مغناطیسی و افزایش نیروهای دافعه الکترواستاتیکی از پوشش سدیم دودسیل سولفات برای نانوذرات استفاده شد که با پوشش مورد استفاده سی و همکاران (۱۹) تفاوت داشت. ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلرید آهن ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (۵ گرم در لیتر آهن) در دمای محیط به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط آرام به محلول ۰/۶۲۵ درصد (وزنی/حجمی) سدیم دودسیل سولفات ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) (SDS) افزوده شد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۸۰ دور در دقیقه هم زده شد تا تشکیل کمپلکس آهن-SDS تکمیل شود. سپس با افزودن قطره قطره هیدروکسید سدیم (NaOH) ۰/۵ مولار، pH محلول بین ۱۱ تا ۱۲ تنظیم شد. پس از آن محلول به مدت یک ساعت با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه هم زده شد. ماده جامد سیاه رنگ حاصل پس از چند بار شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. ماده خشک شده در هاون کوبیده شد و به مدت ۱۵ دقیقه درون محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار قرار گرفت. پس از چندین مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس ماده حاصل با آسیاب برقی کوبیده شد تا پودر نانوذرات مگنتیت اصلاح شده حاصل گردد. برای تعیین خصوصیات نانوذرات مگنتیت اصلاح شده تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش نگار اشعه (XRD) و طیف سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده گردید.

خاک

از خاک شنی با دانه‌بندی مشخص به عنوان محیط متخلخل استفاده شد. ابتدا خاک شنی با HCl و H_2O_2 و سپس آب دی‌یونیزه فراوان چندین بار شسته شد. منحنی دانه‌بندی شن با استفاده از سری الک‌ها (۲، ۰/۶، ۰/۴۲۵، ۰/۳، ۰/۱۸، ۰/۱۲۵ و ۰/۰۷۵ میلی‌متر) تعیین شد. کانی‌های تشکیل دهنده آن، پس از پودر کردن آن در هاون چینی با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس شناسایی شد.

آماده کردن سوسپانسیون نانوذرات

ابتدا جرم مورد نظر از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده به طور دقیق

جلوگیری از فیلتر شدن آسان ذرات باید از همآوری نانوذرات جلوگیری شود و نیز جذب نانوذرات به سطح ذرات خاک کاهش داده شود. نانوذرات بدون پوشش، مستعد همآوری سریع می‌باشند و تشکیل مجموعه‌هایی را می‌دهند که متعاقباً واکنش‌پذیری خود را به طور معنی‌داری از دست می‌دهند و نیز تحرک آن‌ها کاهش می‌یابد (۸). پوشش سطح نانوذرات با ماده آلی طبیعی به میزان قابل توجهی باعث افزایش پایداری و انتقال نانوذرات در خاک می‌شود (۱۱). یکی از روش‌های مرسوم به‌منظور افزایش پایداری کلوئیدی استفاده از پوشش‌های سورفکتانت یا پلی‌الکترولیت به‌عنوان اصلاح‌کننده‌های سطحی می‌باشد. اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از سورفکتانت‌های یونی یا پلی‌الکترولیت‌های جذب‌شونده، بار سطحی ذرات را افزایش می‌دهد و لایه دوگانه الکترواستاتیک دفع‌کننده را به‌وجود می‌آورد که از همآوری ذرات و چسبیدن ذرات به سطوح جلوگیری می‌کند. برای ذراتی که به طور الکترواستاتیکی پایدار شده‌اند، تغییر در قدرت یونی و ترکیبات یونی می‌تواند ضخامت لایه دوگانه الکترواستاتیک را تغییر دهد. امروزه هیچ‌گونه برآورد کمی از حضور نانوذرات آهن در محیط زیست صورت نگرفته است. این امر به دلیل چالش‌های پیش‌رو پیرامون برآورد کمی نانوذرات ساخته شده در محیط زیست می‌باشد (۲۳). پژوهشگران در آزمایش‌های بررسی اثر پارامترهای مختلف بر انتقال نانوذرات در محیط‌های متخلخل، برای سهولت کار همه پارامترها را یکسان در نظر گرفته‌اند و تنها یک پارامتر را در آزمایش تغییر داده و مورد بررسی قرار می‌دهند. از آن‌جایی که اکسیدهای آهن از جمله هماتیت، گوتیت و مگنتیت کاربرد زیادی در جذب سطحی آلاینده‌ها دارند هدف این پژوهش مطالعه کمی انتقال نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) اصلاح‌شده با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) در خاک بود.

مواد و روش‌ها

به طور کلی در مطالعات انتقال ذرات، هدف از بررسی حرکت ذرات در غلظت‌های کم، تعیین مکانیسم‌های انتقال و نگهداشت ذرات و تعیین جذب و واجذب آن‌ها به محیط متخلخل می‌باشد. حال آن‌که در غلظت‌های بالا، هدف بررسی امکان‌پذیری اجرای طرح در محیط‌های واقعی می‌باشد. لذا با توجه به این که هدف بررسی رفتار نانوذرات در آبخوان‌ها بود مجموعه‌ای از آزمایش‌ها در ستون‌های خاک برای بررسی انتقال نانوذرات در حالت اشباع انجام شد و تأثیر غلظت نانوذرات (۰/۱ و ۰/۵ گرم در لیتر) و اثر عامل فیزیکی بار آبی (۲ و ۱۰ سانتی‌متر) بر انتقال نانوذرات با $\text{pH} = 5/5$ در خاک شنی بررسی شد. در این مطالعه، به منظور شبیه‌سازی انتقال نانوذرات در آبخوان‌ها، با توجه به اشباع بودن آن‌ها، بار آبی ۲ و ۱۰ سانتی‌متر انتخاب گردید. برای پیش‌بینی انتقال نانوذرات در خاک از معادله

عمق (L) می‌باشد. پارامترهای v و D منحی رخنه کلراید با استفاده از روش غیرخطی تخمین پارامتر بر اساس الگوریتم لونبرگ-مارکواردت (۱۴) برآورد شدند. بدین منظور از برنامه کامپیوتری CXTFIT (STANMOD_version2.07) (۲۰) که معادله CDE را برای شرایط مرزی معین به طور تحلیلی حل می‌نماید، استفاده شد. سپس پارامترهای انتقال (v و D) برآورد شدند و شدت جریان داریسی (q) در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد. از این پارامترها برای تعیین مقدار رطوبت حجمی ($q = \theta \cdot v$) و ضریب انتشارپذیری ($D = \lambda \cdot v$) استفاده گردید (θ) مقدار رطوبت حجمی و λ ضریب انتشارپذیری می‌باشد). پارامترهای برآورد شده (θ, λ)، و شدت جریان اندازه‌گیری شده در شبیه‌سازی انتقال نانوذرات برای استفاده از برنامه کامپیوتری HYDRUS-1D (۱۹) مورد استفاده قرار گرفت. این برنامه برای شبیه‌سازی حرکت آب، گرما و املاح در حالت اشباع و غیراشباع خاک به کار می‌رود. برنامه HYDRUS-1D معادله ریچاردز را به صورت عددی برای جریان اشباع و غیراشباع آب و معادله جریان توده‌ای-انتشار را برای انتقال املاح حل می‌کند.

۲- انتقال نانوذرات

گام نخست در مدل‌سازی انتقال نانوذرات در خاک استفاده از مدل جریان جابجایی-پخشیدگی است. بدین ترتیب، مکانیزم‌های مختلف مؤثر بر انتقال نانوذرات در خاک شامل انتقال (جریان توده‌ای و انتشار) و تبادل بین فاز جامد و مایع (جذب و واجذب) در مدل اصلاح شده CDE لحاظ شده است. معادله کلی حاکم بر جذب و انتقال نانوذرات در خاک را می‌توان با مدل سینتیک جذب-واجذب دو مکانی بیان کرد (۱۰). این مدل فرایندهای جذب و واجذب را با نرخ سینتیک درجه اول توصیف می‌نماید. فرایند سینتیک جذب در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول که انتقال جرم گفته می‌شود نانوذرات از فاز مایع به سطح ذرات خاک انتقال می‌یابند. در مرحله دوم، نانوذرات در نتیجه برهم‌کنش‌های فیزیکوشیمیایی جذب سطح ذرات خاک می‌شوند. در حالت یک بعدی مدل سینتیک جذب-واجذب دومکانی انتقال نانوذرات به شکل زیر بیان می‌شود:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \left(\frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \\ \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S_1}{\partial t} = k_{att1} C - k_{det1} \frac{\rho_b}{\theta} S_1 \\ \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = k_{att2} C - k_{det2} \frac{\rho_b}{\theta} S_2 \end{cases} \quad (2)$$

توزین و در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی مقداری آب دی‌یونیزه‌ریخته شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۱۵ دقیقه اولتراسونیک گردید و به حجم یک لیتر رسانده شد. سوسپانسیون حاصل با pH برابر با ۵/۵ برای آزمایش انتقال مورد استفاده قرار گرفت.

آزمایش انتقال

به منظور بررسی انتقال نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، آزمایش در ستون‌های شیشه‌ای عمودی با ارتفاع ۲۰ و قطر ۲/۵ سانتی‌متر صورت گرفت. آزمایش انتقال نانوذرات و کلراید در شرایط جریان اشباع پایدار انجام شد. ابتدا کف لوله شیشه‌ای با استفاده از غشای پلی‌استرن بسته شد و سطح دیواره لوله با چسب و مقداری ماسه آغشته گردید. سپس تا ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر آن با خاک شنی به صورت یکنواخت پر شد (۵). ستون خاک از پایین و به تدریج با آب دی‌یونیزه‌اشباع شد. برای تعیین پارامترهای سرعت جریان منفذی (V) و ضریب انتشار (D) در محیط متخلخل، ابتدا محلول ۰/۰۱ مولار $CaCl_2$ در مدت زمان معین از بالا به ستون پمپ شد و منحی رخنه کلراید رسم گردید. برای اطمینان از شسته شدن محلول کلراید در ستون خاک، ستون محیط متخلخل با ۲۰ حجم تخلخل آب دی‌یونیزه‌آب‌شویی شد و سپس سوسپانسیون نانوذرات با محلول زمینه آب دی‌یونیزه با pH برابر ۵/۵ با دو غلظت (۰/۱ و ۰/۵ گرم در لیتر) و دو بار آبی (۲ و ۱۰ سانتی‌متر) با توجه به مدت زمان انجام آزمایش از بالا به ستون پمپ شد. زه‌آب خروجی در زمان‌های معین جمع‌آوری شد و کدورت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر با در نظر گرفتن نمونه شاهد (آب دی‌یونیزه) تعیین شد (۲). ویژگی‌های چهار ستون محیط متخلخل که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، در جدول شماره ۱ آورده شده است. از آنجا که مطالعه حاضر مطالعه‌ای قطعی^۱ بوده از نتایج یک سری آزمایش ستونی درپیش‌بینی انتقال نانوذرات در خاک با معادله جابجایی-انتشار استفاده شد.

معادلات حاکم بر انتقال

۱- انتقال کلراید

انتقال املاح واکنش‌ناپذیری مانند کلراید عموماً با معادله جابجایی-پخشیدگی (CDE) بیان می‌شود. برای شرایط جریان پایدار این معادله را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1)$$

که در آن C غلظت نمک در فاز مایع ($M.L^{-3}$)، D ضریب انتشار ($L^2.T^{-1}$)، v سرعت متوسط منفذی آب ($L.T^{-1}$)، t زمان (T) و z

جدول ۱- ویژگی‌های ستون‌های محیط متخلخل مورد آزمایش

Table 1- The characteristics of the examined porous medium columns

ستون خاک Soil Column	تخلخل Porosity	بار آبی روی ستون Pressure Head (cm)	غلظت نانوذرات Nanoparticles Concentration (g.L ⁻¹)
A	0.42	2	0.3
B	0.41	10	0.3
C	0.42	4	0.1
D	0.42	4	0.5

$$E = 1 - \frac{\sum_i^N (C_{fit}^i - C_{obs}^i)^2}{\sum_i^N (C_{obs}^i - C_{avg})^2} \quad (3)$$

که در آن، C_{fit}^i و C_{obs}^i به ترتیب مقدار نانوذره برازش داده شده و مشاهده شده در زمان t_i ، و C_{avg} مقدار میانگین مشاهده شده می‌باشد:

$$C_{avg} = \frac{\sum_i^N C_{obs}^i}{N} \quad (4)$$

که در آن N تعداد مشاهدات است.

$$RMSE = \left[\frac{\sum_i^n (C_{obs}^i - C_{fit}^i)^2}{N} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$GMER = \exp \left(\frac{1}{N} \sum \ln \left(\frac{E_i}{M_i} \right) \right) \quad (6)$$

$$GSDER = \exp \left[\left(\frac{1}{N-1} \sum \left[\ln \left(\frac{E_i}{M_i} \right) - \ln(GMER) \right]^2 \right)^{0.5} \right] \quad (7)$$

که در معادله‌های بالا E_i و M_i به ترتیب غلظت نسبی تخمین زده شده و اندازه‌گیری شده می‌باشد.

هر چه مقدار $RMSE$ به صفر نزدیک‌تر باشد و همچنین مقدار E بیشتر و R^2 نزدیک به یک باشد، برآورد مدل بهتر خواهد بود. چنانچه مقدار $GMER$ برابر یک شود مقادیر اندازه‌گیری و تخمین زده شده بر یکدیگر منطبق شده‌اند. در صورتی که مقدار $GMER$ کمتر از یک شود مقادیر تخمین زده شده کمتر از مقادیر اندازه‌گیری شده می‌باشد و چنانچه بیشتر از یک شود مقادیر تخمین زده شده بیشتر از مقادیر اندازه‌گیری شده می‌باشد. همچنین چنانچه مقادیر $GSDER$ برابر یک شود مقادیر اندازه‌گیری و تخمین زده شده بر یکدیگر منطبق شده‌اند و افزایش آن نسبت به یک بیانگر افزایش فاصله بین مقادیر

که در آن C غلظت ذرات در فاز مایع ($M.L^{-3}$)، S غلظت ذرات جذبشده به خاک ($M.M^{-1}$)، θ تخلخل کل ($L^3.L^{-3}$)، ρ_b جرم ویژه ظاهری خاک ($M.L^{-3}$)، k_{att} و k_{det} به ترتیب نرخ جذب و واجذب نانوذرات از ذرات محیط متخلخل (T^{-1}) و t زمان می‌باشد. بقیه پارامترها از قبل تعیین شده‌اند. زیرنویس اعداد ۱ و ۲ به ترتیب مکان‌های سینتیک ۱ و ۲ را نشان می‌دهند.

به طور کلی جذب و واجذب نانوذرات در محیط‌های متخلخل متأثر از اجزای محیط می‌باشد. از این‌رو اسخایفن و همکاران (۱۸) طی پژوهشی جذب و واجذب ذرات باکتری بر روی ذرات شن محیط متخلخل را به ضریب سینتیک درجه اول نسبت دادند. در حالی که در سال حسنی‌زاده و اسخایفن (۱۰) در پژوهشی دیگر بیان کردند که منحنی رخنه انتقال باکتری ممکن است تحت تأثیر جذب و واجذب این ذرات بر روی سطوح مختلف با ضریب سینتیک متفاوت باشد.

در این پژوهش به منظور بررسی این فرضیه که آیا ذرات تحت تأثیر مکان‌های مختلف بوده یا خیر، هر دو مدل مورد آزمایش قرار گرفته و امکان استفاده از بیش از یک مکان سینتیک در محیط متخلخل بررسی گردید. لذا فرض شد که محیط متخلخل مورد مطالعه دارای دو مکان سینتیک جذب می‌باشد. مکان سینتیک ۱ مربوط به کانی‌های با بار موافق جذب می‌باشد که جذب در آن بسیار سریع و واجذب بسیار کند است. در حالی که در مکان ۲ فرآیند جذب و واجذب سریع است. در مدل سینتیک جذب- واجذب تک مکانی فرض شد که پارامترهای مکان ۲ در معادله ۲ برابر صفر می‌باشند (۱۰).

ارزیابی مدل‌ها

برای تعیین دقت هر یک از مدل‌های سینتیک جذب- واجذب تک مکانی و دو مکانی از آماره‌های تعیین کارایی مدل (E)، ریشه میانگین مربعات خطا ($RMSE$)، میانگین هندسی نسبت خطا ($GMER$) و انحراف معیار هندسی نسبت خطا ($GSDER$) استفاده شد (۲۱):

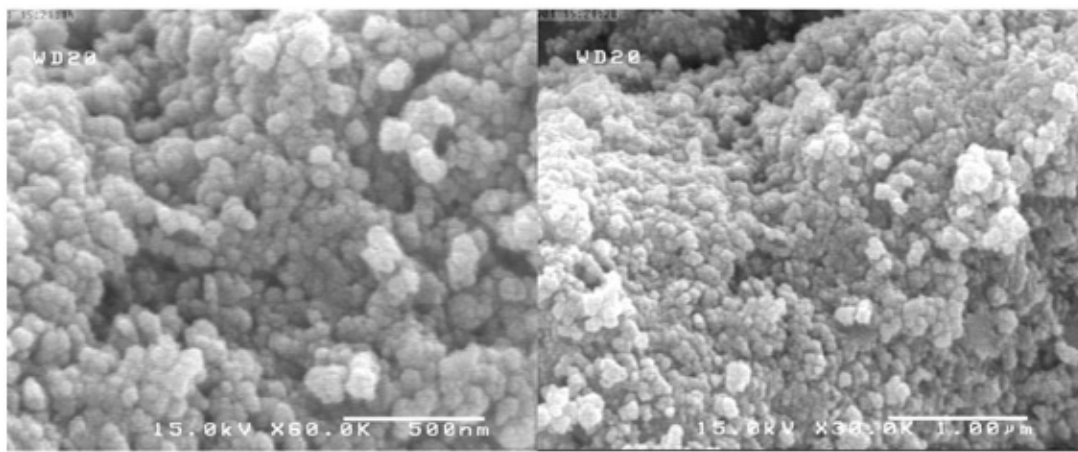
شکل ۲ پراش نگاشت پرتو XRD نانوذرات مگنتیت خالص و اصلاح شده را نشان می‌دهد که زاویه‌های $30/300$ ، (220) $35/675$ ، (311) $43/300$ ، (400) $57/175$ ، (511) $62/900$ ، (440) $71/290$ و $74/380$ که قوی‌ترین پیک‌های منحنی هستند مربوط به مگنتیت می‌باشند (۱). همان‌طور که در تصویر ملاحظه می‌شود پیک‌های نانوذرات مگنتیت اصلاح شده نسبت به مگنتیت خالص پهن‌تر می‌باشند و این نشان دهنده پایداری بهتر ذرات اصلاح‌شده و در نتیجه اندازه کوچک‌تر آن‌ها می‌باشد. هر چه پهن‌تر باشد ذرات کوچک‌تر هستند (۱).

تخمین زده شده نسبت به مقادیر اندازه‌گیری شده می‌باشد. بنابراین مناسب‌ترین شرایط آن است که مقادیر GMER و GSDER نزدیک به یک باشند (۲۱).

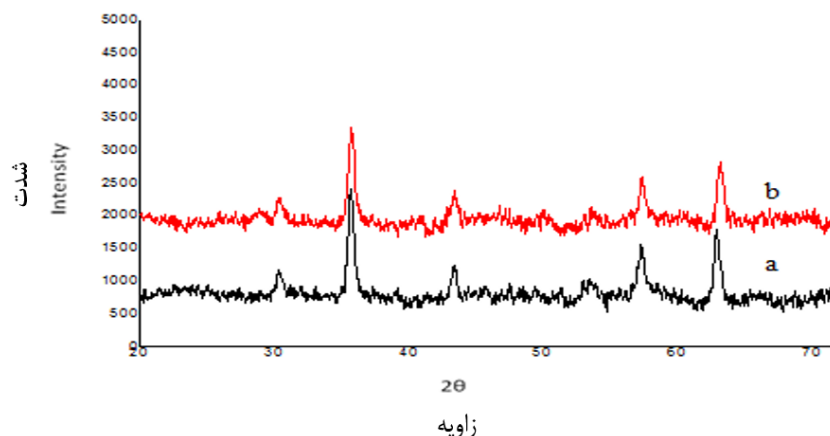
نتایج و بحث

ویژگی‌های نانوذرات

در شکل ۱ تصویر نانو ذرات سنتز شده نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که نانوذرات مگنتیت سنتز شده دارای شکل کروی بوده و اندازه‌های تولیدی در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر می‌باشد.



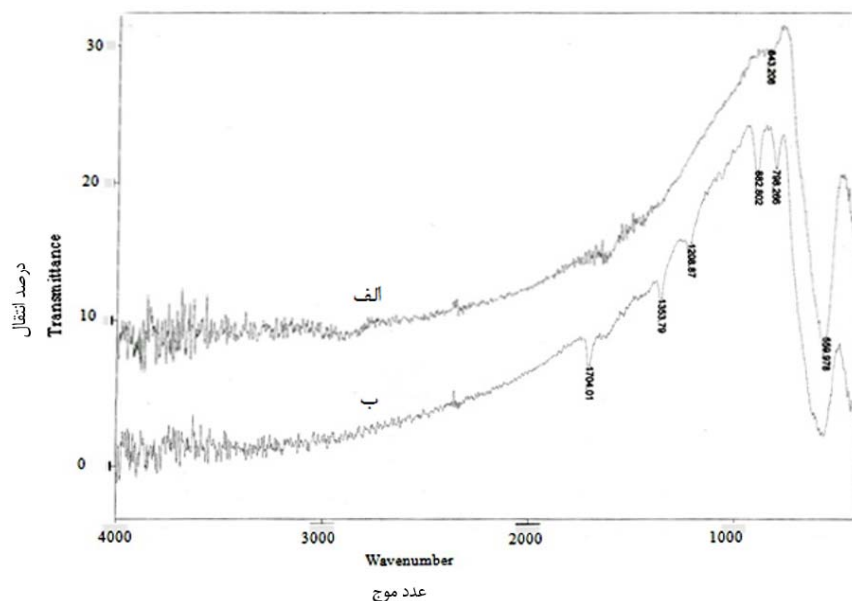
شکل ۱- تصویر SEM مربوط به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده
Figure 1- SEM image of modified magnetite nanoparticles



شکل ۲- طیف پراش اشعه X از نانوذرات مگنتیت خالص (a) و اصلاح شده (b)
Figure 2- X-ray diffraction spectra of pure (a) and modified (b) magnetite nanoparticles

پیک‌های حدود $3402/03$ ، $3853/15$ ، $3443/35$ ، $3341/11$ و cm^{-1} $2917/89$ مربوط به پیوند O-H می‌باشند. دیگر پیک‌های حدود $1627/73$ ، $1480/63$ و $1020/42$ cm^{-1} به ترتیب مربوط به C=O، $(CH_2)_n$ و C-O می‌باشند (۱، ۱۱ و ۱۹). در نتیجه ترکیب هر دو نمونه مگنتیت است.

طیف مادون قرمز نانوذرات مگنتیت خالص و مگنتیت با سطح اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف مادون قرمز در طول موج‌های پایین (≤ 700 cm^{-1}) پیوندهای Fe-O را نشان می‌دهد. حضور مگنتیت با سه طیف جذبی حدود $726/075$ cm^{-1} و $690/578, 989/371$ نشان داده شده است.



شکل ۳- طیف مادون قرمز مربوط به نانوذرات مگنتیت خالص (الف) و اصلاح شده (ب)
Figure 3- Infrared spectrum of pure (a) and modified (b) magnetite nanoparticles

خلاصه مشخصات نانوذرات مورد استفاده در جدول ۲ نشان داده شده است.

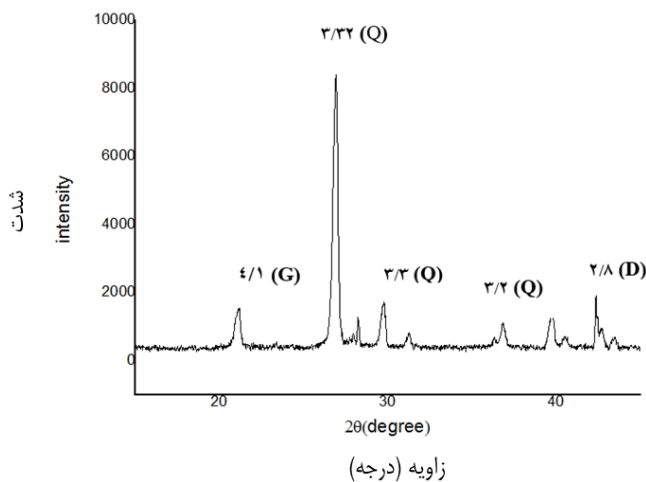
ویژگی های خاک

منحنی دانه بندی شن مورد استفاده در آزمایش با استفاده از سری الک ها تعیین شد که نتایج در شکل ۴ نشان شده است. همان طور که ملاحظه می شود ۹۴/۹۷ درصد ذرات دارای قطر کمتر از ۰/۶ میلی متر می باشند. متوسط قطر ذرات شن مورد مطالعه ۴۱۹/۵ میکرون محاسبه شد.

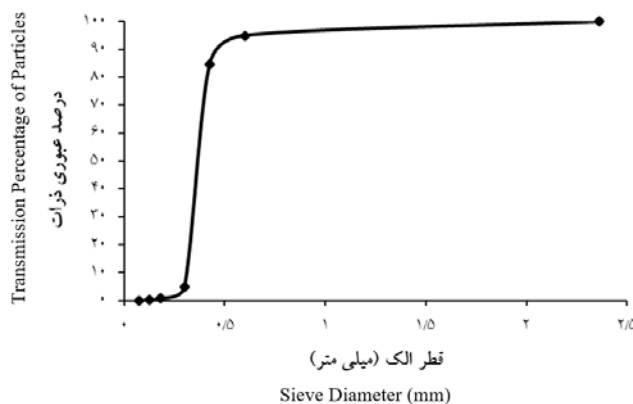
همچنین با توجه به شکل ۵، نتیجه کانی شناسی خاک نشان داد که کانی های موجود در خاک شامل کوارتز، دولومیت و گئوتیت می باشند.

جدول ۲- مشخصات نانوذرات مورد استفاده

جنس ذرات Particles	مگنتیت Magnetite
اندازه ذرات Particles Size	۴۰-۶۰ نانومتر 40-60 nm
شکل ذرات Particles Shape	کروی Spherical
گروه های عاملی Functional Groups	Fe-O, O-H, C=O, (CH ₂) _n , C-O



شکل ۵- پراش سنج اشعه X مربوط به دانه های شن
Figure 5- Sand XRD



شکل ۴- نمودار منحنی دانه بندی شن مورد استفاده در آزمایش
Figure 4- Grading curve of sand used in the test

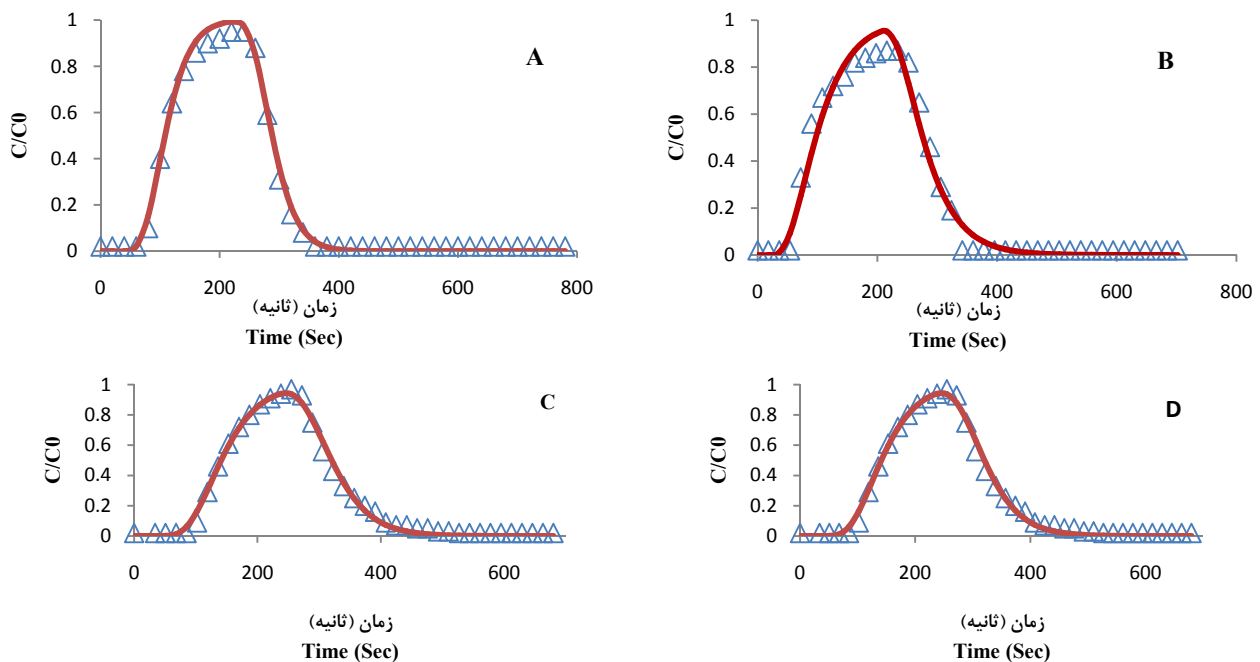
انتقال کلراید

افزایش بار آبی روی ستون شن از ۲ به ۴ سانتی‌متر، سرعت منفذی آب متناسب با آن و ضریب انتشار به بیش از ۲/۵ برابر افزایش یافت. اما افزایش غلظت نانوذرات ورودی به ستون‌های C و D تأثیری بر خصوصیات جریان (سرعت منفذی آب و ضریب انتشار) نداشت. مقدار انتشارپذیری در ستون‌های مورد مطالعه بسیار پایین و از ۴/۴۶ تا ۱۰/۸۷ میلی‌متر متغیر بود، که نشان می‌دهد خاک بسیار همگن بوده است. محاسبات آنالیز حساسیت روی اثر λ نشان داده است که تغییر مقدار آن از ۰/۰۰۸ تا ۰/۰۲۴ متر، اثر کمی بر مقادیر سایر پارامترها دارد (۱۰). همان‌طور که مشاهده می‌شود، معادله CDE به خوبی بر داده‌های اندازه‌گیری شده برازش یافته و مقدار ضریب تبیین (R^2) بین مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده از ۰/۹۸ تا ۰/۹۹ متغیر است.

منحنی‌های رخنه کلراید اندازه‌گیری شده و برآورد شده با برنامه CXTFIT در شکل ۶ برای هر یک از ستون‌های شنی مورد آزمایش ارائه شده است. نمودار مربوط به هر ستون خاک با علامت A، B، C و D نشان داده شده است. همان‌گونه که در نمودارها مشاهده می‌شود، منحنی‌های رخنه کلراید در ستون‌های خاک، شکل تقریباً نرمالی دارند که نشان دهنده این است که ستون‌ها به صورت همگن پر شده‌اند و خاک فاقد جریان ترجیحی بوده است. همچنین در جدول ۳ پارامترهای انتقال عنصر غیر واکنش‌گر کلراید که توسط برنامه CXTFIT برای هر یک از ستون‌های شنی تخمین زده شده‌اند، ارائه شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده برای ستون‌های A و B با

جدول ۳- پارامترهای انتقال عنصر ردیاب کلراید در ستون‌های شنی
Table 3- Transport parameters of chloride tracer in the sand columns

ستون خاک Soil Column	V (cm.h ⁻¹)	D (cm ² .h ⁻¹)	R ²
A	318.24	141.84	0.99
B	334.44	363.60	0.98
C	253.44	152.28	0.99
D	253.44	152.28	0.99



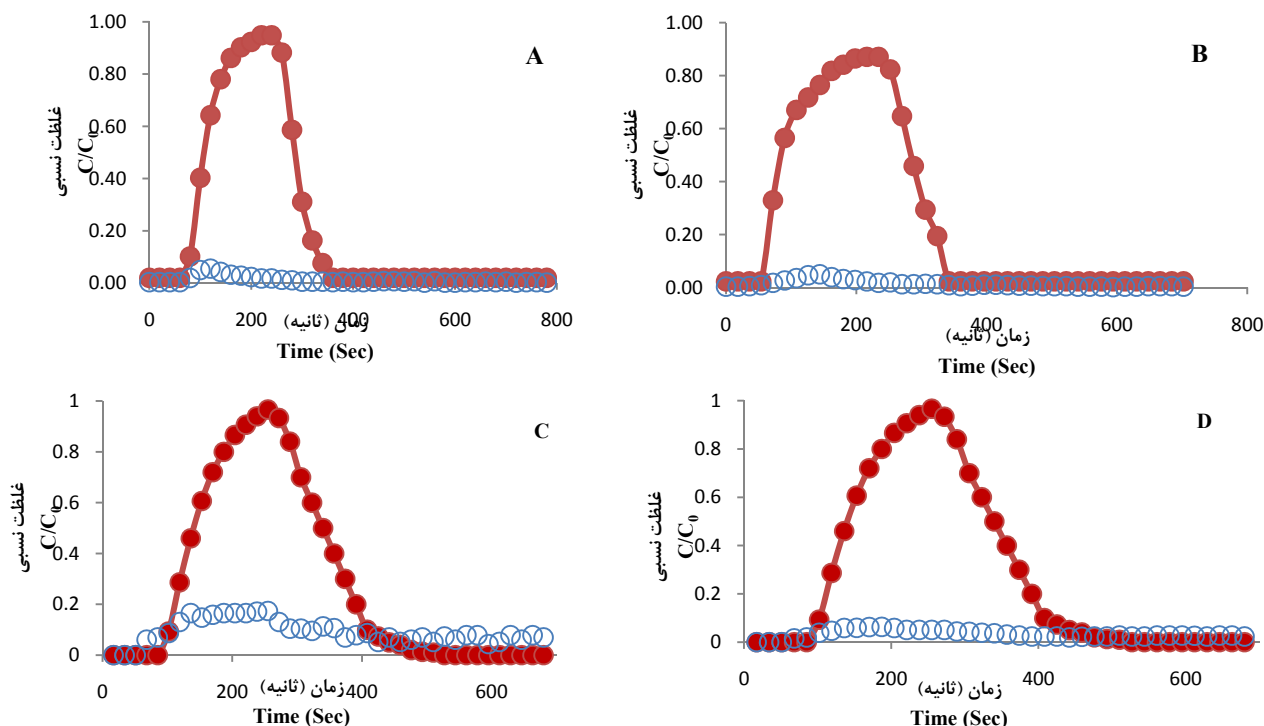
شکل ۶- منحنی رخنه کلراید اندازه‌گیری شده (مثلث توخالی) و برآورد شده با مدل CXTFIT (خط ممتد) در بار آبی ۲ سانتی‌متر (A) و ۱۰ سانتی‌متر (B) و در غلظت ۰/۱ گرم در لیتر (C) و ۰/۵ گرم در لیتر (D)

Figure 6- Chloride breakthrough curve: measured (hollow triangle) and the CXTFIT model estimation (continuous line) in the hydraulic head of 2 cm (A) and 10 cm (B) and at a concentration of 0.1 grams per liter (C) and 0.5 grams per liter (D)

انتقال نانوذرات

نشان‌دهنده نگهداشت قوی نانوذرات در محیط متخلخل مورد مطالعه در نتیجه جذب، رسوب و احتمالاً پالایش فیزیکی نانوذرات است. در مقایسه منحنی رخنه کلراید و نانوذرات ملاحظه می‌گردد که حداکثر غلظت نسبی نانوذرات (C_{max}/C_0)، ۰/۱۷ می‌باشد (جدول ۴) که نشانگر انتقال بسیار کم نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دسیل سولفات در خاک شنی است. همچنین منحنی رخنه نانوذرات در مقایسه با کلراید دارای دنباله نسبتاً بلند می‌باشد که نشان‌دهنده سرعت واجذب کند نانوذرات از خاک است.

مقایسه انتقال نانوذرات با املاح غیرواکنش‌گر مانند کلراید به درک بهتر مکانیزم‌ها و فاکتورهای حاکم بر انتقال نانوذرات در خاک کمک می‌نماید. در شکل ۷ منحنی رخنه نانوذرات و کلراید برای هر یک از ستون‌های خاک، با غلظت نسبی (نسبت غلظت در زه‌آب خروجی C به غلظت اولیه ورودی C_0) در مقابل زمان نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت نسبی نانوذرات در مقایسه با کلراید در تمامی ستون‌های خاک بسیار کمتر بوده است که



شکل ۷- منحنی رخنه عنصر غیر واکنش‌گر کلراید (دایره توپر) و نانوذرات آهن مگنتیت (دایره توخالی) در خاک شنی

Figure 7- Breakthrough curves of chloride (solid circles) and magnetite iron nanoparticles (hollow circle) in sandy soil

جدول ۴- بیشینه مقدار نانوذرات در زه آب خروجی تحت تأثیر تغییرات بار آبی روی ستون و غلظت ورودی

Table 4- The maximum amount of nanoparticles in outlet drainage under the influence of hydraulic head changes on the column and inlet concentration

ستون خاک Soil Column	بار آبی Pressure Head	غلظت نانوذرات Nanoparticles Conc. (gL^{-1})	بیشینه غلظت نسبی نانوذره در زه آب خروجی پس از تعادل Maximum C/C_0 of nanoparticles after equilibrium
A	2	0.3	0.06
B	10	0.3	0.05
C	4	0.1	0.17
D	4	0.5	0.06

جذب بالایی است. دلیل نرخ جذب بالای نانوذرات در شرایط اشباع حاکم بر ستون‌های مورد مطالعه را می‌توان ناپایداری سوسپانسیون نانوذرات مگنتیت، جذب آن‌ها به کانی‌های دارای بار موافق جذب و

پارامترهای برآورد شده مدل جذب- واجذب سینتیک نانوذرات در جدول ۵ آمده است. مقدار نرخ جذب نانوذرات در این خاک در مدل سینتیک تک مکانی از $72/20 h^{-1}$ تا $154 h^{-1}$ متغیر است که نرخ

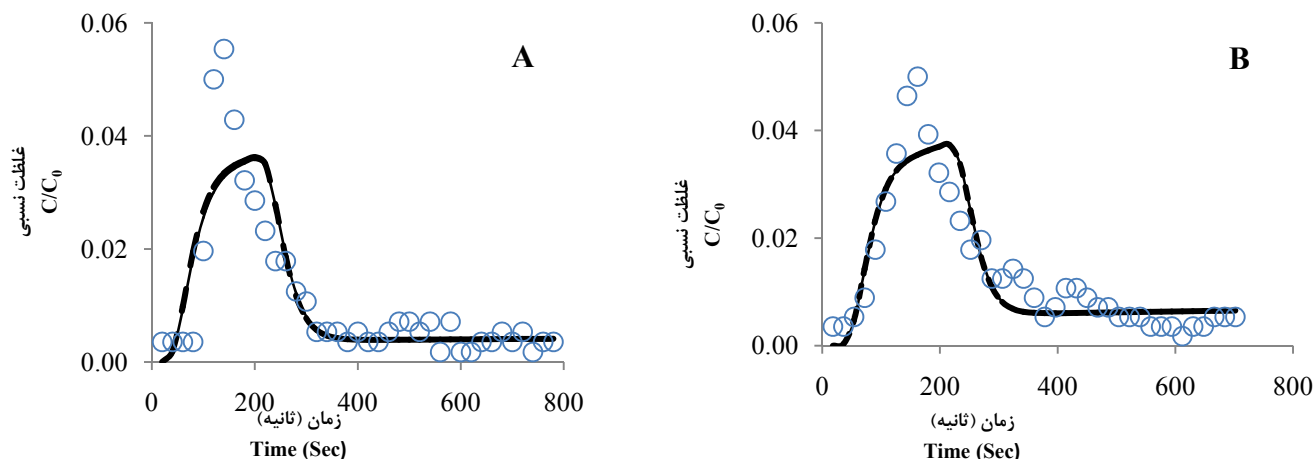
می‌باشند. با توجه به این که نقطه صفر بار الکتریکی نانوذرات مگنتیت اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات، ۶/۵ می‌باشد (۳)، بار نانوذرات در این شرایط مثبت است. بنابراین در این شرایط، کوارتز دارای بار موافق جذب می‌باشد. بنابراین از دلایل انتقال اندک نانوذرات در شرایط اشباع حاکم بر ستون‌های خاک مورد مطالعه، احتمالاً می‌توان جذب آن به کانی‌های با بار موافق جذب مانند کوارتز را نام برد. همچنین جدول ۵ تأثیر تغییر غلظت ورودی نانوذرات و بار آبی را بر درصد نانوذرات در زه‌آب خروجی نشان می‌دهد. پارامترهای k_{att} و k_{det} ستون‌های A (بار آبی ۲ سانتی‌متر) و B (بار آبی ۱۰ سانتی‌متر) نشان می‌دهد که سرعت جذب در ستون B بیشتر بوده است که دلیل آن را می‌توان هم‌امور شدن نانوذرات در ستون آب قبل از ورود به ستون خاک دانست. سرعت واجذب ذرات نیز در این ستون بیشتر از سرعت واجذب در ستون A می‌باشد، زیرا شدت جریان منفذی ستون B (cm h^{-1} ۳۳۴/۴۴) اندکی بیشتر از ستون A (cm h^{-1} ۳۱۸/۲۴) است و با افزایش شدت جریان منفذی زمان تماس نانوذرات با سطح خاک کاهش می‌یابد. با توجه به جدول ۴ حداکثر غلظت نسبی در منحنی رخنه ستون A (۰/۰۶) و ستون B (۰/۰۵) تفاوت چندانی ندارد. با مقایسه k_{att} و k_{det} ستون‌های C (غلظت نانوذرات ۰/۱ گرم در لیتر) و D (غلظت نانوذرات ۰/۵ گرم در لیتر) نیز نتیجه گیری می‌شود که در ستون C سرعت جذب نسبت به ستون D کمتر و سرعت واجذب بیشتر است. در نتیجه با توجه به جدول ۴ حداکثر غلظت نسبی در منحنی رخنه ستون C بیشتر از ستون D می‌باشد.

رسوب نانوذرات جستجو کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار k_{att} بیش از ۱۰ تا ۱۰۰ برابر k_{det} می‌باشد که نشان‌دهنده این است که جذب نانوذرات در خاک شنی مورد مطالعه تقریباً غیرقابل برگشت است. در این پژوهش امکان استفاده از بیش از یک مکان سینتیک جذب در خاک شنی مورد مطالعه نیز بررسی گردید. پارامترهای مدل سینتیک جذب دومکانی در جدول ۵ به‌خوبی نشان می‌دهند که در تمام موارد در هر دو مکان جذب سریع و واجذب کند است که می‌توان هر دو مکان سینتیک جذب را مربوط به کانی‌های با بار موافق جذب دانست. بنابراین با توجه به رفتار مشابه جذب- واجذب در دو مکان می‌توان گفت مدل سینتیک جذب تک مکانی به‌تثایی قادر به برآورد مطلوب و قابل قبول منحنی‌های رخنه نانوذرات در خاک شنی مورد مطالعه می‌باشد. منحنی‌های رخنه اندازه‌گیری شده نانوذرات در شکل‌های ۸ و ۹ به‌خوبی نشان می‌دهند که غلظت نانوذره در زه‌آب خروجی به سرعت به نقطه اوج رسیده است و پس از آن منحنی دارای پراکندگی زیادی نیست و تقریباً روند یکنواختی را طی می‌کند که دلیل آن می‌تواند وجود مکان‌های با انرژی جذب و دفع مشابه در خاک باشد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد نقطه صفر بار الکتریکی کوارتز ۳/۷-۱/۳ (۶)، دولومیت حدود ۸-۵ (۱۳ و ۱۶) و گئوتیت برابر با ۵/۹-۷ (۷) می‌باشد. بار کانی‌ها در pH‌های کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی، مثبت و در pH‌های بیشتر از آن منفی است. بنابراین با توجه به این‌که pH سوسپانسیون نانوذرات مگنتیت اصلاح‌شده ورودی به ستون خاک شنی برابر ۵/۵ بود، کوارتز دارای بار سطحی منفی و دولومیت و گئوتیت دارای بار سطحی مثبت

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب- واجذب تک مکانی و دو مکانی برآزش یافته بر منحنی رخنه نانوذرات (عدد درون پرانتز انحراف استاندارد هر پارامتر را نشان می‌دهد)

Table 5- Parameters of one site and two site attachment- detachment kinetics models fitted to the nanoparticles breakthrough curve (numbers in parentheses indicate the standard deviation of each parameter)

پارامتر Parameter	ستون A Column A		ستون B Column B		ستون C Column C		ستون D Column D	
	تک مکانی One Site	دو مکانی Two Site	تک مکانی One Site	دو مکانی Two Site	تک مکانی One Site	دو مکانی Two Site	تک مکانی One Site	دو مکانی Two Site
k_{att1} (h^{-1})	114 (1.13×10)	70.50 (2.98×10^{-13})	154 (1.13×10)	94.90 (2.44×10^{-13})	72.20 (4.9)	53.30 (2.39×10^{-13})	98.40 (5.87)	66.50 (2.42×10^{-13})
k_{det1} (h^{-1})	7.45×10^{-1} (3.07×10^{-1})	4.18×10^{-1} (2.98×10^{-13})	8.83×10^{-1} (1.75×10^{-1})	7.77×10^{-1} (2.44×10^{-13})	3.99 (3.21×10^{-1})	2.52 (2.39×10^{-13})	3.11 (2.31×10^{-1})	2.24 (2.42×10^{-13})
k_{att2} (h^{-1})	-	70.10 (2.98×10^{-13})	-	94.90 (1.13×10)	-	53.30 (4.8)	-	66.50 (5.86)
k_{det2} (h^{-1})	-	8.83×10^{-1} (2.98×10^{-13})	-	7.77×10^{-1} (2.93×10^{-1})	-	2.52 (4.29×10^{-1})	-	2.24 (3.36×10^{-1})
R^2	0.762	0.761	0.841	0.841	0.863	0.861	0.859	0.858



شکل ۸- منحنی رخنه انتقال نانوذرات اندازه‌گیری شده (دایره توخالی) و برآورد شده با مدل‌های تک مکانی (خط چین) و دو مکانی (خط مستند) در دو بار آبی ۲ (A) و ۱۰ سانتیمتر (B)

Figure 8- Nanoparticles breakthrough curve: measured (hollow circles) and one site (dash line) and two site (continuous line) models estimation in head of 2 (A) and 10 cm (B)

جدول ۶- نتایج ارزیابی مدل‌های انتقال با آماره‌های کارایی مدل (E)، RMSE، GMER و GSDER

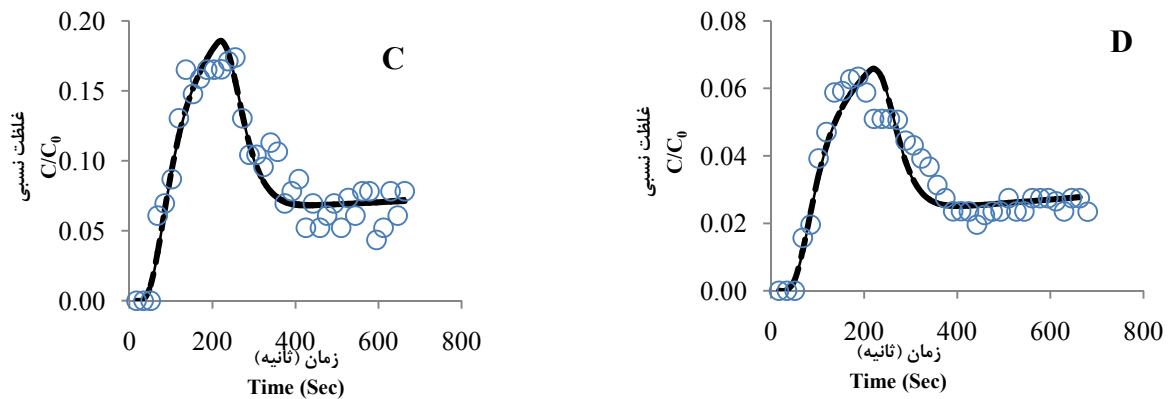
Table 6- The results of transport models evaluation using coefficients of E, RMSE, GMER and GSDER

ستون Column	آماره Coefficient	مدل Model	
		جذب-وا جذب تک مکانی One site Att-Det	جذب-وا جذب دو مکانی Two site Att-Det
		A	E 0.761 RMSE 0.0064 GMER 0.902 GSDER 3.05
B	E 0.839 RMSE 0.0050 GMER 0.730 GSDER 7.01	0.839 0.0050 0.726 7.09	
C	E 0.851 RMSE 0.0181 GMER 0.993 GSDER 1.22	0.846 0.0184 0.988 1.23	
D	E 0.844 RMSE 0.0065 GMER 0.989 GSDER 1.16	0.842 0.0065 0.986 1.17	

ارزیابی کارایی مدل‌های جذب-وا جذب

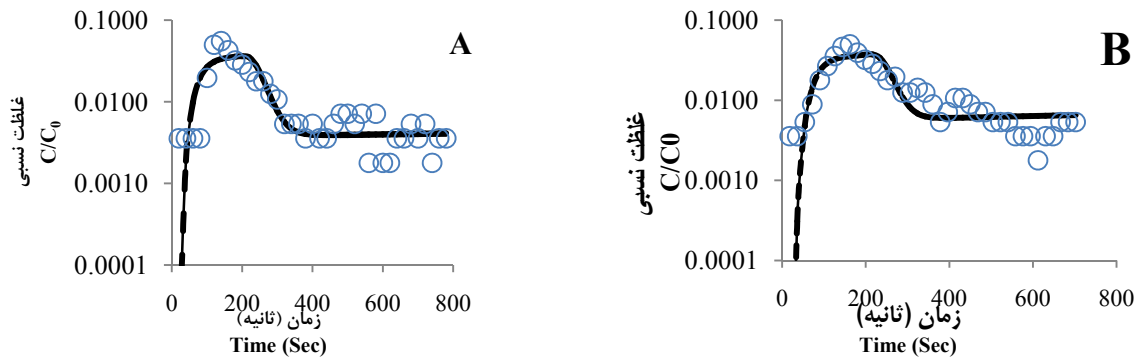
نتایج ارزیابی دو مدل مورد بررسی در جدول ۶ ارائه شده است. برای ارزیابی مدل‌ها در برآورد منحنی رخنه نانوذرات در نیم‌رخ ستون خاک از آماره تعیین کارایی مدل (E)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، میانگین هندسی نسبت خطا (GMER) و انحراف معیار هندسی نسبت خطا (GSDER) استفاده شد. مقایسه مقادیر این آماره‌ها نشان داد که هر دو مدل سینتیک تک مکانی و دو مکانی برآوردی مطلوب و قابل قبول از منحنی رخنه نانوذرات در خاک شنی داشته‌اند، همچنین نتایج دو مدل بسیار مشابه و نزدیک به هم بود.

به منظور بررسی بهتر دقت مدل‌ها در برآورد دنباله منحنی رخنه در شکل‌های ۱۰ و ۱۱، منحنی‌های رخنه نانوذرات در مقیاس لگاریتمی ارائه شده‌اند. اغلب منحنی رخنه نیمه‌لگاریتمی ذرات کلئوئید دارای چولگی است. یک افزایش تدریجی در شاخه صعودی آن و سپس یک سطح هموار و نهایتاً در شاخه نزولی آن دنباله‌ای خیلی بلند مشاهده می‌شود. با توجه به شکل‌های ۱۰ و ۱۱، تمام مدل‌ها برآورد خوبی از کلیه دامنه منحنی رخنه نانوذرات از جمله دنباله منحنی رخنه داشته‌اند.



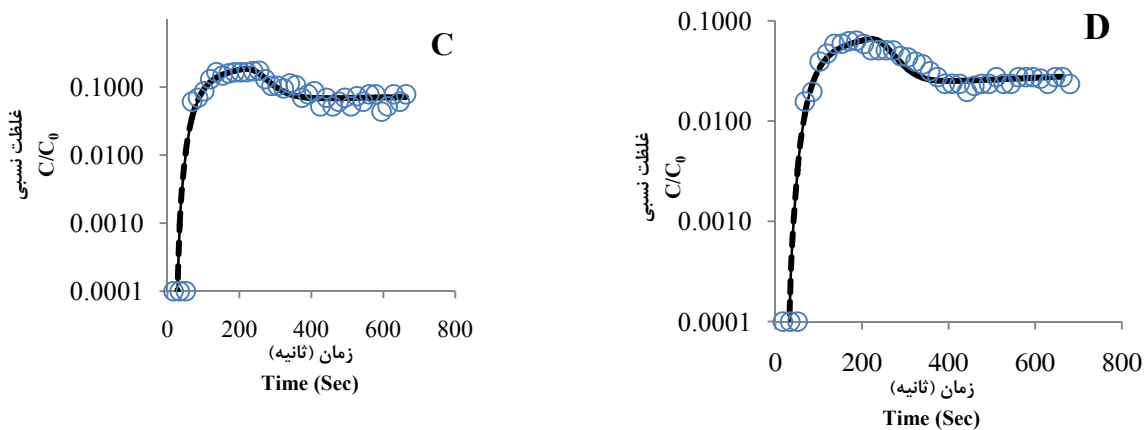
شکل ۹- منحنی رخنه انتقال نانوذرات اندازه گیری شده (دایره توخالی) و برآورد شده با مدل های تک مکانی (خط چین) و دو مکانی (خط ممتد) در دو غلظت ۰/۱ (C) و ۰/۵ گرم در لیتر (D)

Figure 9- Nanoparticles breakthrough curve: measured (hollow circles) and one site (dash line) and two site (continuous line) models estimation in concentration of 0.1 (C) and 0.5 grams per liter (B)



شکل ۱۰- منحنی رخنه انتقال نانوذرات اندازه گیری شده (دایره توخالی) و برآورد شده با مدل های تک مکانی (خط چین) و دو مکانی (خط ممتد) در دو بار آبی ۲ (A) و ۱۰ سانتی متر (B) در مقیاس لگاریتمی

Figure 10- Logarithmic nanoparticles breakthrough curve: measured (hollow circles) and one site (dash line) and two site (continuous line) models estimation in head of 2 (A) and 10 cm (B)



شکل ۱۱- منحنی رخنه انتقال نانوذرات اندازه گیری شده (دایره توخالی) و برآورد شده با مدل های تک مکانی (خط چین) و دو مکانی (خط ممتد) در دو غلظت ۰/۱ (C) و ۰/۵ گرم در لیتر (D) در مقیاس لگاریتمی

Figure 11- Logarithmic nanoparticles breakthrough curve: measured (hollow circles) and one site (dash line) and two site (continuous line) models estimation in concentration of 0.1 (C) and 0.5 grams per liter (B)

- 1- Alibeigi S., and Vaezi M. 2008. Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe^{2+} : Fe^{3+} . *Journal of Chemistry Engineering Technology*, 31(11):1591–1596.
- 2- Ben-Moshe T., Ishai D., and Brian B. 2010. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Journal of Chemosphere*, 81: 387–393.
- 3- Chen L., Wang T., and Tong J. 2011. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples. *Trends in Analytical Chemistry*. 30 (7): 1095-1108.
- 4- Chen Y., and Li F. 2010. Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 347:277–281.
- 5- Fang J., Shan X., Wen B., Lin J., and Owens G. 2009. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Journal of Environmental Pollution*, 157: 1101–1109.
- 6- Fuerstenau D.W. 1970. Interfacial processes in mineral/water systems. *Pure and Applied Chemistry*: 135-164.
- 7- Gaboriaud F., and Ehrhardt J.J. 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *GeochimicaetCosmochimicaActa*, 67 (5): 967-983.
- 8- Grieger K.D., Fjordbøgea A., Hartmanna B., Erikssona K., Bjerga L., and Bauna A. 2010. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off?. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118: 165-183.
- 9- Guzman K.A.D., Finnegan M.P., and Banfield J.F. 2006. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Technology*, 40: 7688–7693.
- 10- Hassanizadeh S.M., and Schijven J.F. 2000. Use of bacteriophages as tracers for the study of removal of viruses. In: Dassargues, A. (Ed.), *Tracers and Modeling in Hydrogeology*. Proceedings of TRAM, held in Liege. *Journal of Belgium*, 23: 167–174.
- 11- Huang S.H., Liao M.H., and Chen D.H. 2006. Fast and efficient recovery of lipase by polyacrylic acid-coated magnetic nano-adsorbent with high activity retention. *Journal of Purification Technology*, 51: 113–117.
- 12- Liu R., and Zhao D. 2007. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Journal of Chemosphere*, 68 :1867–1876.
- 13- Marouf R., Marouf-KhelifaKh., Schott J., and Khelifa A. 2009. Zeta potential study of thermally treated dolomite samples in electrolyte solutions. *J. Microporous and Mesoporous Materials*: 122: 99-104.
- 14- Marquardt D.W. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear. *SIAM. Journal of Application Material*, 11: 431–441.
- 15- Ozmen M., Can K., Arslan G., Tor A., Cengeloglu Y., and Ersoz M. 2010. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. *Journal of Desalination*, 254: 162–169.
- 16- Pokrovsky O.S., Schott J., and Thomas F. 1999. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *J. Geochimica et CosmochimicaActa*, 63 (19-20) : 3133-3143.
- 17- Reible D., Lampert D., Constant D., Mutch J., and Zhu Y. 2006. Active capping demonstration in the Anacostia River. *Journal of Remediation*, 17: 39–53.
- 18- Schijven J.F.; Hoogenboezem W.; Hassanizadeh S.M. and Peters J.H. 1999. Modeling removal of bacteriophages MS2 and PRD1 by dune recharge at castricum, The Netherlands. *Journal of Water Research*, 35: 1101–1111.
- 19- Si S., Kotal A., and Mandal T.K. 2004. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Jornal of Chemistry Material*, 16: 3489–3496.
- 20- Simunek J., Sejna M., Saito H., Sakai M., and van Genuchten M.Th. 2008. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, Version 4.0x Hydrus Series 3, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, CA, USA.
- 21- Toride N., Leij F.J., and van Genuchten M.Th. 1999. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments Version 2.1 Research Report, vol. 137. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, CA.
- 22- Xu Y., Liu R., and Zhao D. 2009. Reducing leachability and bioaccessibility of toxic metals in soils, sediments, and solid /hazardous wastes using stabilized nanoparticles. *Journal of Nanotechnology Applications for Clean Water*: 365–374.
- 23- Yang C.C., Tua H., and Hunga C. 2007. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface

- environment. *Separation and Purification Technology*, 58: 166-172.
- 24- Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323-332.
- 25- Zhang Z., Li M., Chen W., Zhu Sh., Liu N., and Zhu L. 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Journal of Environmental Pollution*, 158: 514-519.

Transport Modeling of Modified Magnetite Nanoparticles with Sodium Dodecyl Sulfate in a Saturated Sandy Soil

A. Farrokhian Firouzi¹- H. Hamidifar²- M. J. Amiri³- M. Bahrami^{4*}

Received:25-10-2014

Accepted:22-07-2015

Introduction: Nanoparticles due to their large specific area and reactivity recently have been used in several environmental remediation applications such as degradation of organic compounds and pesticides and adsorption of heavy metals and inorganic anions. Because of concern over potential threats of nanoparticle releases into the soil-water environment, a number of studies have been carried out to investigate the transport, retention and deposition of nanoparticles in saturated porous media. Many of these studies are based on measurements of transport in columns packed with idealized porous media consisting of spherical glass beads or sand. The nanoparticles are usually introduced into the column and breakthrough curve concentrations are measured at the column outlet. To examine the effect of various parameters on the transport of nanoparticles in porous medium, for convenience, all the parameters considered the same in the experiments, and only one parameter in the experiments is changed and investigated.

Materials and Methods: The objective of this research is quantitative study of modified magnetite nanoparticles transport in saturated sand-repacked columns. The modified magnetite nanoparticles with Sodium dodecyl sulfate were synthesized following the protocol described by Si et al. (2004). The experimental setup included a suspension reservoir, Teflon tubing, a HPLC pump, and a glass column (2.5 cm i.d. and 20 cm height). Therefore, breakthrough curves of modified magnetite nanoparticles with Sodium dodecyl sulfate and chloride were determined under saturated conditions and influence of nanoparticles concentration (0.1 and 0.5 g.L⁻¹) and pore velocity (pressure head of 2 and 10 cm) on nanoparticles transport were investigated. For each medium bed, the background solution were first pumped through the column in the up-flow mode to obtain a steady flow state. Then, a tracer test was conducted by introducing CaCl₂ solution into the column. The response curve was followed by analyzing the concentration history of Cl⁻¹ in the effluent. Then, the influent was switched back to the background solution to thoroughly elute the tracer. Following the tracer test, a modified magnetite nanoparticles with sodium dodecyl sulfate was introduced into the column and the nanoparticle breakthrough curves were obtained by measuring the concentration history of total Fe in the effluent. Total iron concentration was analyzed with a flame atomic-absorption spectrophotometer.

One site and two site kinetic attachment-detachment models in HYDRUS-1D software were used to predict the nanoparticles transport. Also parameters of model efficiency coefficient (E), root mean square error (RMSE), geometric mean error ratio (GMER), and geometric standard deviation of error ratio (GSDER) were used to determine the accuracy of the models.

Results and Discussion: SEM measurements demonstrated that the particle size of nanoparticles was about 40-60 nm. The hydrodynamic dispersion coefficient (D) for each medium was obtained by fitting the classic 1-D convection-dispersion equation (CDE) to the experimental breakthrough data using the CXTFIT code (STANMOD software, USDA). The relative concentration of nanoparticles in comparison with chloride in the collected effluent from soil columns were much lower indicating a strong retention of nanoparticles in studied porous media, thereby attachment, deposition and possibly straining of nanoparticles.

Modeling results showed that in all sites of both models (one site and two-site kinetic attachment-detachment models), attachment was rapid and detachment was slow. These attachment kinetic sites may be because of consistent charges of minerals with attachment. Therefore, considering to same attachment-detachment behavior in two sites of two-site kinetic model, it is concluded that the one site kinetic model had eligible estimation of nanoparticles breakthrough curve in the studied sandy soil columns lonely. Efficiency of one site and two-site models varied from 0.761 to 0.851 and 0.760 to 0.846 respectively that indicated both models had good estimation of nanoparticles transport in the sandy soil. Also, logarithmic form of nanoparticles breakthrough curve showed that both models had good estimation of all ranges of breakthrough curve containing its tail.

Conclusion: Investigation of transport modeling of modified magnetite nanoparticles with Sodium dodecyl

1-Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University

2-Assistant Professor, Department of Water Sciences, Faculty of Agriculture, Shiraz University

3, 4- Assistant Professors, Department of Water Sciences and Engineering, Faculty of Agriculture, Fasa University

(*-Corresponding Author Email: mehdibahrami121@gmail.com)

sulfate in a saturated sandy soil showed that decreasing the nanoparticles concentration would enhanced the mobility of modified magnetite nanoparticles, but increasing of pressure head had no effect on nanoparticles mobility. The results of models evaluation showed that both one site and two-site models had eligible estimation of nanoparticles transport in the studied sandy soil columns.

Keywords: Attachment, Detachment, HYDRUS-1D, Kinetic, Saturated flow