

## منحنی رخنه نانوذرات مگنتیت پایدار شده با سدیم دودسیل سولفات در دو خاک درشت بافت

احمد فرخیان فیروزی، محمدجواد امیری، حسین حمیدی فر و مهدی بهرامی<sup>1</sup>

دانشیار دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران؛ farrokhan@gmail.com

استادیار دانشگاه فسا، ایران؛ mjavad.amiri62@gmail.com

استادیار دانشگاه شیراز؛ hhamidi64@yahoo.com

استادیار دانشگاه فسا؛ mehdibahrami121@gmail.com

دریافت: 94/10/20 و پذیرش: 96/7/12

### چکیده

با توجه به کاربرد روزافزون نانوذرات و ورود آن‌ها به زیست بوم، ضروری است انتقال نانوذرات در خاک مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. هدف این پژوهش مطالعه کمی انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده با سدیم دودسیل سولفات در ستون‌های دو نوع خاک (شن لومی آلوده به کادمیم و شن) در شرایط رطوبتی اشباع بود. بدین منظور، با انجام آزمایش‌های انتقال در ستون‌های شیشه‌ای، منحنی رخنه نانوذرات و کلراید در شرایط اشباع اندازه‌گیری شد و تأثیر غلظت نانوذرات (0/1 و 0/5 گرم در لیتر) و اثر عامل فیزیکی شدت جریان منفذی (تحت بار آبی 2 و 10 سانتی‌متر محلول زمینه) بر انتقال نانوذرات در خاک شنی بررسی شد. نتایج نشان داد که در شرایط استفاده از نانوذرات با غلظت 0/1 گرم در لیتر، 100% نانوذرات در لایه 0/5 سانتی‌متر از سطح خاک شن لومی باقی ماند که نشان دهنده جذب نانوذرات به رس‌های خاک و پالایش فیزیکی نانوذرات مگنتیت پایدار شده می‌باشد. اما منحنی رخنه نانوذرات در خاک شنی نشان داد که با افزایش قطر ذرات خاک نسبت به خاک شن لومی تحرک نانوذرات در خاک بیشتر شد. با تغییر شدت جریان منفذی در ستون خاک شنی، حداکثر غلظت نسبی نانوذرات در جریان خروجی تغییری نکرد. با کاهش غلظت نانوذرات در سوسپانسیون ورودی به ستون خاک شنی انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده افزایش یافت. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که قابلیت انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده با سدیم دودسیل سولفات در خاک‌های مورد مطالعه بسیار کم بود.

واژه‌های کلیدی: انتقال نانوذرات، جریان منفذی، محیط متخلخل، منحنی دررو

<sup>1</sup> نویسنده مسئول، آدرس: فارس - فسا - دانشگاه فسا - دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی آب.

## مقدمه

کاربرد فن آوری نانو در پالایش زیست بوم در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. در سرنوشت، دسترسی زیستی و فعالیت نانوذرات مهندسی (نانوذراتی که در آزمایشگاه و به روش‌های شیمیایی سنتز می‌شود) در محیط‌های طبیعی پدیده‌های انتقال و نگاهداشت تعیین‌کننده می‌باشند. بنابراین درک فرایندهای انتقال و نگاهداشت این نانوذرات در نیمرخ خاک، برای ارزیابی اثرات منفی زیست محیطی آنها ضروری به نظر می‌رسد (ترکزبان و همکاران، 2008). مکانیزم‌های متعددی انتقال و سرنوشت نانوذرات را در خاک تحت شرایط جریان اشباع و غیراشباع کنترل می‌نمایند. از جمله این مکانیزم‌ها می‌توان انتقال (شامل جریان توده‌ای و انتشار)، تبادل نانوذرات بین فاز جامد و مایع یعنی جذب<sup>1</sup> و واجذب<sup>2</sup>، پالایش فیزیکی<sup>3</sup>، همآوری<sup>4</sup> و در شرایط غیراشباع جذب مرز مشترک آب- هوا<sup>5</sup> را نام برد (توفنکچی و البملج، 2004).

نانوذرات آهن که به خاک‌ها یا منابع آبی آلوده تزریق می‌شوند، با منبع آلودگی تماس برقرار می‌نمایند و یا به سمت آب‌های زیرزمینی آلوده حرکت می‌کنند. فاصله بین منبع تزریق و منطقه آلوده شده معمولاً ده‌ها متر است. با وجود این که عدم تحرک یا تحرک بسیار محدود نانوذرات آهن هم در مطالعات آزمایشگاهی و هم در مطالعات صحرائی اثبات شده است، رسیدن نانوذرات آهن به آب‌های زیرزمینی یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش‌رو جهت پالایش درجا می‌باشد (تیرافری و ستهی، 2008). تاکنون بحث‌های زیادی پیرامون این مسأله شده است که آیا نانوذرات انتقال یافته توسط آب‌های زیرزمینی می‌توانند بر همه آلاینده‌ها اثر بگذارد یا خیر؟ و دیگر این که اگر سرعت انتقال نانوذرات شدیداً افزایش یابد، آیا ممکن است موجب خروج این ذرات از محل شود و یک مشکل زیست محیطی را به وجود آورد (کین، 2009)؟ انتقال نانوذرات در خاک وابسته به عوامل محیطی مانند pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، غلظت آلاینده‌ها، فرآیند ساخت نانوذرات، انباشتگی و تجمع ذرات، ژئوشیمی آب‌های زیرزمینی (قدرت یونی، مواد آلی محلول و میزان کربن آلی)، سن نانوذرات، جریان آب زیرزمینی و طبیعت آبخوان مانند اندازه ذرات خاک،

چگالی خاک، نوع خاک و ضخامت آن می‌باشد (گازمن و همکاران، 2006؛ کانل و همکاران، 2007؛ فانگ و همکاران، 2011). این‌گونه عنوان شده است که نانوذرات آهن به سختی در محیط‌های متخلخل انتقال می‌یابند، این امر به دلیل تمایل ذرات به جمع شدن سریع و تشکیل تجمع ناپایدار کلئیدی می‌باشد که اصطلاحاً همآوری گفته می‌شود (یانگ و همکاران، 2007). اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از سورفکتانت‌های یونی یا پلی‌کترولیت‌های جذب شونده، 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.

پژوهشگران در آزمایش‌های بررسی اثر پارامترهای مختلف بر انتقال نانوذرات در محیط‌های متخلخل، جهت سهولت کار، همه پارامترها را یکسان در نظر گرفته‌اند و تنها یک پارامتر را در آزمایش تغییر داده و مورد بررسی قرار می‌دهند. بن‌موشه و همکاران (2010) تأثیر فاکتورهای مختلف مانند قدرت یونی، شدت جریان و pH را بر انتقال نانوذرات مگنتیت، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید مس و اکسید روی در محیط‌های متخلخل مطالعه نمودند. نتایج نشان داد تحرک نانوذرات اکسید تیتانیوم در محیط‌های متخلخل از سایر نانوذرات بیشتر بود. همچنین افزایش قدرت یونی سبب افزایش رسوب نانوذرات شد. از طرف دیگر افزایش شدت جریان سبب افزایش تحرک نانوذرات در محیط متخلخل شد. رایچادوری و همکاران (2010) انتقال نانوذرات آهن صفر در محیط‌های متخلخل را مطالعه و گزارش کردند که با افزایش غلظت نانوذرات در سوسپانسیون ورودی، ذرات تمایل بیشتری به همآوری دارند و انتقال آن‌ها در محیط متخلخل کمتر می‌شود. ارسنکال و همکاران (2011) اثر غلظت را بر تحرک نانوذرات مگنتیت پوشش یافته با پلی‌اکریلیک اسید بررسی نمودند. تحلیل زمانی منحنی رخنه نانوذرات نشان داد که مقدار نانوذرات واجذب شده از ستون با رقیق شدن سوسپانسیون ورودی به‌طور دائم کاهش یافت. بررسی اندازه ذرات در محلول خروجی از ستون نشان داد که اندازه ذرات با غلظت نانوذرات همبستگی منفی دارد.

با توجه به افزایش استفاده از نانوذرات آهن برای پالایش آب و خاک آلوده، (گریگر و همکاران، 2010؛ هی و همکاران، 2009؛ کانل و چوی، 2007؛ کانل و همکاران، 2007؛ کین، 2009؛ لیو و ژائو، 2007؛ ازمن و

<sup>1</sup> Attachment

<sup>2</sup> Detachment

<sup>3</sup> Straining

<sup>4</sup> Aggregation

<sup>5</sup> Air-Water interface

همکاران، 2010) ضروری است اثر پارامترهای مختلف بر انتقال این ذرات در محیط‌های مختلف بررسی شود. لذا هدف این پژوهش مطالعه انتقال نانوذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) پایدارشده با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات<sup>1</sup> (SDS)، در دو خاک درشت بافت بود. بدین منظور، مجموعه‌ای از آزمایش‌ها در ستون‌های خاک (خاک شن لومی آلوده به کادمیم و خاک شنی) برای بررسی انتقال نانوذرات در حالت اشباع انجام شد و تأثیر غلظت نانوذرات (0/1 و 0/5 گرم در لیتر) و اثر عامل فیزیکی شدت جریان منفذی (تحت بار آبی 2 و 10 سانتی‌متر محلول زمینه) بر انتقال نانوذرات در خاک شنی بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

پس از سنتز نانوذرات مگنتیت پایدار شده و تعیین ویژگی‌های آن، اثر دانه‌بندی خاک بر انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده در دو خاک درشت بافت بررسی شد. جهت نیل به این هدف، ابتدا انتقال نانوذرات با غلظت 0/1 گرم در لیتر و اثر آن بر آبشویی کادمیم در خاک شن لومی آلوده مطالعه شد. سپس اثر غلظت نانوذرات و شدت جریان منفذی بر انتقال نانوذرات در خاک شنی بررسی گردید (چون خاک شنی قابلیت جذب کادمیم را ندارد، صرفاً خاک شن لومی آلوده شد و از آنجا که نانوذرات در این خاک تحرکی نشان نداد اثر پارامترهای مؤثر بر انتقال فقط در خاک شنی مطالعه شد).

### سنتز نانوذرات مگنتیت پایدارشده

روش به‌کار برده شده توسط سی و همکاران (2004) برای سنتز نانو ذرات مگنتیت پایدارشده تغییر داده و به‌کار برده شد. نانوذرات با افزودن محلول 0/625% (وزنی/حجمی) سدیم دودسیل سولفات ( $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ) (SDS) و هیدروکسید سدیم (NaOH) 0/5 مولار به محلول کلرید آهن ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) (5گرم در لیتر آهن) در دمای محیط سنتز شد. پس از آماده سازی محلول‌ها، محلول کلرید آهن به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط آرام به محلول SDS افزوده شد. محلول حاصله به مدت 30 دقیقه روی شیکر با سرعت 80 دور در دقیقه تکان داده شد، سپس با افزودن قطره قطره هیدروکسید سدیم 0/5 مولار، pH محلول بین 11 تا 12 تنظیم شد. پس از آن محلول به مدت یک ساعت با سرعت 120 دور در دقیقه هم زده شد. سپس برای شستن ماده جامد سیاه رنگ حاصله، آب مقطر روی آن ریخته و هم زده شد و با گذاشتن ظرف روی مگنت و دور ریختن آب، ماده

حاصله باقی ماند. عمل شستشو تا زمانی ادامه می‌یابد که رنگ ماده حاصله کاملاً سیاه شده و آبی که در تماس با آن قرار دارد شفاف شود. سپس ماده حاصله به مدت 12 ساعت در دمای 40 درجه سانتیگراد خشک شد. ماده خشک شده در هاون کوبیده شده و به مدت 15 دقیقه درون محلول هیدروکسید سدیم 0/1 مولار قرار گرفت. پس از چندین مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت 12 ساعت در دمای 40 درجه سانتیگراد خشک شد. سپس ماده حاصله با آسیاب برقی کوبیده شد تا پودر نانوذرات مگنتیت حاصل شود. لازم به‌ذکر است در سنتز شیمیایی نانوذرات (روش پایین به بالا که به معنی ساخت نانوذرات از ترکیب چند ماده اولیه است) از ترکیب چند ماده، نانوذرات حاصل می‌شود. قبل از آسیاب کردن ماده حاصله، نانوذرات حاصل شده ولی به هم چسبیده‌اند که باید ابتدا خشک شده و سپس با آسیاب پودر شود.

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تعیین شکل و اندازه نانوذرات مگنتیت پایدار شده تولیدی، از دستگاه پراش نگار پرتو X (XRD) برای شناسایی ترکیب نانوذرات و از دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی مختلف موجود در سطح نانوذرات استفاده شد (یانگ و همکاران، 2007؛ کاراتانائیس و همکاران، 2012).

### اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

نمونه خاک پس از هوا خشک شدن از الک 2 میلی‌متری عبور داده شد. پ‌هاش در گل اشباع (نسبت 1:1 خاک: آب) و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع (نسبت 1:1 خاک: آب)، ماده آلی به روش اکسایش تر با اسید سولفوریک و تیتراسیون با فروآمونیم سولفات به روش نلسون (نلسون و سامرز، 1982) و توزیع اندازه ذرات به روش هیدرومتری اندازه‌گیری شد (بیچ و همکاران، 1996). اندازه ذرات و چگالی ظاهری خاک با استفاده از دستگاه Master sizer و سطح ویژه خاک با جذب- واجذب نیتروژن با روش BET<sup>2</sup> در 77/30K اندازه‌گیری شد (سانتامارینا و همکاران، 2002). ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نیز با جایگزینی کاتیون‌ها با استات سدیم (چاپمن، 1965)، کربنات کلسیم معادل به روش آلپسون و مودی (1965) و کانی‌های موجود در این خاک به روش XRD تعیین شد. آهن (رز و وانگ، 1993) و کادمیم قابل جذب (گری و همکاران، 2003) به روش DTPA اندازه‌گیری شد. نیتروژن کل خاک با دستگاه کج‌دال (برمنز، 1996)، فسفر قابل جذب به روش اولسن

<sup>2</sup> Brunauer-Emmett-Teller

<sup>1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate

مقدار کادمیم جذب خاک شده به دست آمد. از آنجا که در نهایت عصاره رویی دور ریخته و خاک خشک شد لذا کادمیم فاز محلول برابر صفر بوده و کادمیم باقی مانده در خاک برابر با کادمیم جذب شده به کانی‌های رسی، پیوند شده با مواد آلی، کربنات کلسیم، سولفیدها، اکسیدهای آهن و آلومینیوم، منگنز و شکل رسوب شده آن است. لذا منظور از کادمیم جذب شده به خاک، مقدار کادمیم تبدیلی کانی‌های رسی و متصل شده به مواد آلی، کربنات کلسیم، سولفیدها، اکسیدهای آهن و آلومینیوم، منگنز و رسوب شده آن می‌باشد. سپس تحرک نانوذرات مگنتیت پایدار شده، در این خاک بررسی شد. بدین منظور از ستون‌های شیشه‌ای که تا ارتفاع 10 سانتی‌متر از خاک شن لومی جمع آوری شده از مزرعه دانشگاه شهید چمران و آلوده شده به کادمیم با دانسیته 1/3 گرم بر سانتی‌متر مکعب پر شده بودند استفاده شد.

در این آزمایش‌ها محلول 0/01 مولار کلراید کلسیم ( $\text{CaCl}_2$ ) به عنوان محلول زمینه استفاده شد. به منظور انجام آزمایش انتقال نانوذرات در خاک آلوده، ابتدا ستون خاک از پایین و به تدریج با محلول زمینه اشباع شد. سپس بار آبی به ارتفاع 20 سانتی‌متر از محلول زمینه روی ستون ایجاد شد و هنگام آزمایش سوسپانسیون نانوذرات با غلظت 0/1 گرم در لیتر در مدت زمان 5 دقیقه، به صورت پالس از بالا جایگزین آن گردید. پس از آن به مدت 2 ساعت با محلول زمینه آب‌شویی ادامه یافت. در فواصل 5 دقیقه هم‌زمان از زه‌آب خروجی برای اندازه‌گیری غلظت آهن و کادمیم نمونه‌برداری انجام شد. کدورت سوسپانسیون نانوذرات با UV-visible spectrophotometer (APEL-PD-303UV) در طول موج 508 نانومتر و غلظت کادمیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (مدل واریو 6، ساخت کشور آلمان) اندازه‌گیری شد. برای تبدیل مقدار کدورت به غلظت آهن از منحنی واسنجی استفاده شد. برای تهیه منحنی واسنجی، کدورت چند نمونه آهن با غلظت مشخص اندازه‌گیری شد. پس از انجام آزمایش، منحنی‌های رخنه نانوذرات و کادمیم بر حسب غلظت در برابر زمان رسم شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

سپس انتقال عنصر غیر واکنش‌گر کلراید نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پس از انجام آزمایش انتقال نانوذرات، آبشویی ستون خاک با محلول زمینه 0/01 مولار  $\text{CaCl}_2$  انجام شد. پس از برقراری جریان پایدار، بار آبی به ارتفاع 20 سانتی‌متر از محلول 0/05 مولار  $\text{CaCl}_2$  به مدت 5 دقیقه به صورت پالسی به خاک تزریق شد. پس از پایان تزریق مجدداً محلول زمینه

(اولسن و سامرز، 1982) و با دستگاه اسپکتوفتومتر، سدیم و پتاسیم محلول و قابل دسترس به ترتیب از روش عصاره اشباع استات آمونیوم یک نرمال و با دستگاه فلیم فتومتر (هلمکه و اسپارکز، 1996)، کلسیم و منیزیم محلول با استفاده از عصاره گیر آب مقطر (نسبت 1:5 خاک به آب) عصاره‌گیری و از طریق تیتراسیون قرائت شد (سوارز، 1996).

#### آزمایش‌های انتقال

به منظور بررسی انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده، آزمایش‌ها در ستون‌های شیشه‌ای عمودی (با ارتفاع 20 و قطر 2/5 سانتی‌متر) در دو خاک (خاک شن لومی آلوده به کادمیم و خاک شنی) و با سه تکرار انجام شد. چون خاک شنی قابلیت جذب کادمیم را ندارد، صرفاً خاک شن لومی آلوده شد و از آنجا که نانوذرات در این خاک تحرکی نشان نداد اثر پارامترهای مؤثر بر انتقال فقط در خاک شنی مطالعه شد.

#### آماده کردن سوسپانسیون نانوذرات

برای تهیه سوسپانسیون نانوذرات ابتدا جرم موردنظر از نانوذرات مگنتیت پایدار شده به طور دقیق وزن و در بالن 1000 میلی لیتری حاوی مقداری آب دیونیزه ریخته شد. سپس سوسپانسیون به مدت 15 دقیقه اولتراسونیک ((50 KH ultrasonicator (DSA100-SK2) شد و به حجم یک لیتر رسانده شد. سوسپانسیون حاصل با  $\text{pH} = 5/5$  برای آزمایش انتقال مورد استفاده قرار گرفت.

#### آزمایش انتقال در خاک شن لومی آلوده به کادمیم

آلوده کردن خاک به کادمیم با استفاده از روش به‌کار برده شده توسط لیو و ژائو (2007) انجام شد. در این روش 1000 میلی‌لیتر محلول نیترات کادمیم (با غلظت 250 میلی‌گرم بر لیتر کادمیم) با الکترولیت زمینه کلراید کلسیم 0/01 مولار به نسبت 1:5 (گرم خاک : میلی‌لیتر محلول) به 200 گرم خاک اضافه شد، مخلوط به مدت 96 ساعت در دمای آزمایشگاه روی شیکر با سرعت ثابت 120 دور در دقیقه هم زده شد تا غلظت کادمیم جذب شده در خاک 1250 میلی‌گرم بر کیلوگرم شود:

(1)

$$C = \frac{1000 \text{mL} \cdot 250 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{Cd}}{200 \text{grSoil}} = 1250 \frac{\text{mgCd}}{\text{KgSoil}}$$

سپس مخلوط به مدت 10 دقیقه در 1500 دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و خاک در دمای 70 درجه سانتی‌گراد خشک شد (غلظت کادمیم در محلول رویی حاصل از سانتریفیوژ قرائت شد و از تفاضل غلظت کادمیم اولیه با کادمیم محلول رویی حاصل از سانتریفیوژ

کدورت به غلظت آهن از منحنی واسنجی استفاده شد (بن‌موشه و همکاران، 2010). پس از انجام آزمایش، منحنی رخنه کلراید بر حسب غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) (نسبت غلظت اندازه‌گیری شده در زه‌آب خروجی C به غلظت اولیه ورودی  $C_0$ ) در برابر حجم منفذی رسم شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مشخصات ستون‌های شنی که با علائم A، B، C و D مشخص شده‌اند در جدول 1 ارائه شده است.

### نتایج و بحث

#### ویژگی‌های نانوذرات مگنتیت

همان‌گونه که نتایج SEM، XRD و FTIR مربوط به نانوذرات سنتز شده به ترتیب در شکل‌های 1 تا 3 نشان می‌دهد نانوذرات مگنتیت سنتز شده دارای شکل کروی هستند و اندازه ذرات تولیدی در محدوده 40 تا 60 نانومتر می‌باشد. همچنین پیک‌های نانوذرات مگنتیت پایدار شده نسبت به مگنتیت خالص (بدون پوشش) پهن‌تر می‌باشند و این نشان دهنده پایداری بهتر ذرات پایدار شده و در نتیجه اندازه کوچک‌تر آن‌ها می‌باشد (علی‌بیگی و واعظی، 2008).

حضور مگنتیت با سه طیف جذبی حدود 371/578، 989/690 و  $726/075 \text{ cm}^{-1}$  در شکل 3 نشان داده شده است (گازمن و همکاران، 2006؛ ازمن و همکاران، 2010). پیک‌های حدود 3402/03، 3853/15، 3443/35 و 2341/11  $\text{cm}^{-1}$  و 2917/89 مربوط به پیوند O-H می‌باشند. دیگر پیک‌های حدود 1627/73، 1480/63 و  $1020/42 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به  $C=O$ ،  $(CH_2)_n$  و C-O می‌باشند (سی و همکاران، 2004؛ هوانگ و همکاران، 2006). در نتیجه ترکیب هر دو نمونه مگنتیت است.

جایگزین آن شد. تغییرات قابلیت هدایت الکتریکی زهاب خروجی جمع‌آوری شده با دستگاه EC سنج اندازه‌گیری شد. سپس قابلیت هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده با توجه به منحنی واسنجی به غلظت کلراید تبدیل شد. برای تهیه این منحنی واسنجی، EC محلول‌های کلر با غلظت معلوم اندازه‌گیری شد. پس از انجام آزمایش، منحنی رخنه کلراید بر حسب غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) (نسبت غلظت اندازه‌گیری شده در زه‌آب خروجی C به غلظت اولیه ورودی  $C_0$ ) در برابر حجم منفذی رسم شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

#### آزمایش انتقال نانوذرات در خاک شنی

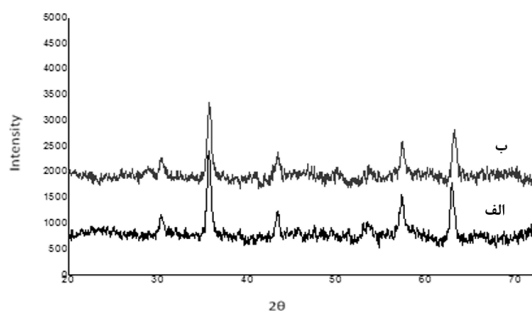
به منظور بررسی اثر نوع خاک بر انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده، آزمایش انتقال نانوذرات در ستون‌های خاک شنی انجام شد. این آزمایش در 4 ستون شنی دست خورده (ارتفاع ستون 20 سانتی‌متر و قطر آن 2/5 سانتی‌متر) که به طور کاملاً یکنواخت و تقریباً مشابه پر شدند، بررسی شد. ابتدا کف لوله شیشه‌ای با استفاده از غشای پلی‌استرن بسته شد و سطح دیواره لوله با چسب و مقداری ماسه آغشته گردید تا از ایجاد جریان ترجیحی جلوگیری شود. سپس تا ارتفاع 10 سانتی‌متر آن با خاک شنی با دانسیته 1/5 گرم بر سانتی‌متر مکعب به صورت یکنواخت پر شد. ستون خاک از پایین و به تدریج با محلول زمینه 0/01 مولار  $\text{CaCl}_2$  اشباع شد. برای تعیین پارامترهای شدت جریان منفذی<sup>1</sup> (V) و ضریب انتشار (D) در محیط متخلخل، ابتدا محلول 0/05 مولار  $\text{CaCl}_2$  به مدت 180 ثانیه توسط پمپ پرستالتیک از بالا به ستون وارد شد و منحنی رخنه کلراید رسم گردید. سپس، ستون محیط متخلخل با محلول زمینه آب‌شویی شد و پس از آن سوسپانسیون نانوذرات به مدت 180 ثانیه از بالا به ستون پمپ شد (ستون‌های A و B با غلظت سوسپانسیون 0/3 گرم در لیتر و شدت جریان منفذی مختلف که به صورت بار آبی 2 و 10 سانتی‌متر از محلول زمینه اعمال شد و ستون‌های B و C با دو غلظت 0/1 و 0/5 گرم در لیتر سوسپانسیون و بار آبی محلول زمینه 4 سانتی‌متر). در خصوص تفاوت شرایط تیمارها و نامتعادل بودن آزمایش‌ها می‌توان گفت هدف بررسی اثر غلظت و شدت جریان منفذی بود که برای بررسی هر پارامتر، پارامتر دیگر ثابت در نظر گرفته شد. زه‌آب خروجی در زمان‌های معین جمع‌آوری شد و کدورت سوسپانسیون نانوذرات با UV-visible spectrophotometer (APEL-PD-303UV) در طول موج 508 نانومتر اندازه‌گیری شد. برای تبدیل مقدار

<sup>1</sup> Pore Velocity

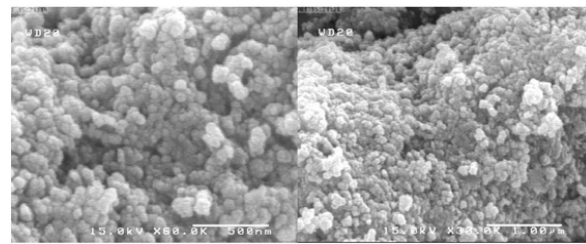
جدول 1- ویژگی‌های ستون‌های محیط متخلخل مورد آزمایش

غلظت نانوذرات (g.l <sup>-1</sup> )	بار آبی محلول زمینه روی ستون (cm)	تخلخل (%)	ستون خاک
0/3	2	41/62	A
0/3	10	41/28	B
0/1	4	41/92	C
0/5	4	42/08	D

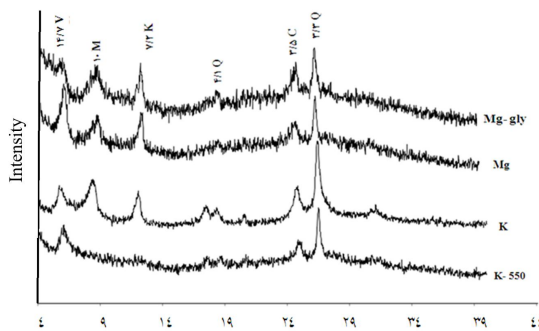
سپس پارامترهای شدت جریان منفذی (V) و ضریب انتشار (D) منحنی رخنه کلراید با استفاده از روش غیرخطی تخمین پارامتر<sup>1</sup> بر اساس الگوریتم لونبرگ-مارکواردت<sup>2</sup> (مارکواردت، 1963) برآورد شد. بدین منظور از برنامه کامپیوتری CXTFIT (STANMOD\_version2.07) (تورايد و همکاران، 1999) استفاده شد.



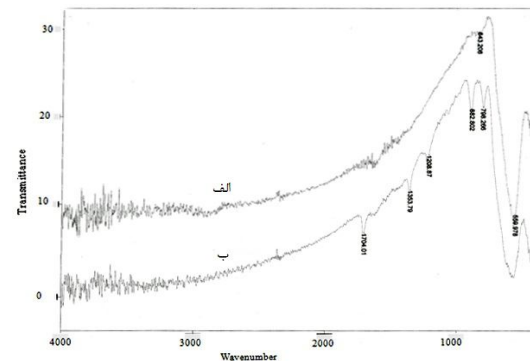
شکل 2- پراش نگاشت اشعه ایکس از نانوذرات مگنتیت بدون پوشش (الف) و پایدار شده با SDS (ب)



شکل 1- تصویر SEM مربوط به نانوذرات مگنتیت پایدار شده



شکل 4- پراش نگاشت اشعه ایکس ذرات رس مربوط به خاک با بافت شن لومی



شکل 3- طیف مادون قرمز مربوط به نانوذرات مگنتیت خالص (الف) و پایدار شده (ب)

خلاصه مشخصات نانوذرات مورد استفاده در جدول 2 نشان داده شده است.

جدول 2- مشخصات نانوذرات مورد استفاده

مگنتیت	جنس ذرات
40-60 نانومتر	اندازه ذرات
کروی	شکل ذرات
Fe-O, O-H, C=O, (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , C-O	گروه‌های عاملی

<sup>1</sup> Non-Linear Parameter Optimization

<sup>2</sup> Levenberg-Marquardt iteration method

جدول 3- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک شن لومی مورد مطالعه (با توجه به این که خاک شنی شستشو داده شد تنها آزمایش‌های دانه-بندی و کانی‌شناسی آن انجام شد که در نتایج مربوط به این خاک آورده شده است)

مقدار	ویژگی خاک	مقدار	ویژگی خاک
0/12	کربن آلی (درصد)	82/9	شن (%)
2/8	فسفر (میلی گرم بر کیلوگرم)	12/6	سیلت (%)
45	پتاسیم (میلی گرم بر کیلوگرم)	4/5	رس (%)
0/003	نیتروژن (میلی گرم بر کیلوگرم)	شن لومی	بافت خاک
5	کلسیم (میلی اکی والان بر لیتر)	115/49	متوسط قطر ذرات (میکرومتر)
6/5	منیزیم (میلی اکی والان بر لیتر)	2/77	سطح ویژه ( $m^2 g^{-1}$ )
10/13	سدیم (میلی اکی والان بر لیتر)	8	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol <sub>L</sub> /kg)
0/32	آهن قابل جذب (میلی گرم بر کیلوگرم)	38/25	کربنات کلسیم معادل (درصد)
0/01	کادمیم قابل جذب (میلی گرم بر کیلوگرم)	8/03	pH <sub>(1:1)</sub>
		2/19	قابلیت هدایت الکتریکی در نسبت 1:1 (dS/m)

تحركی نداشتند (بردفورد و همکاران، 2003؛ هی و همکاران، 2009؛ توفنکجی و ایملج، 2004).

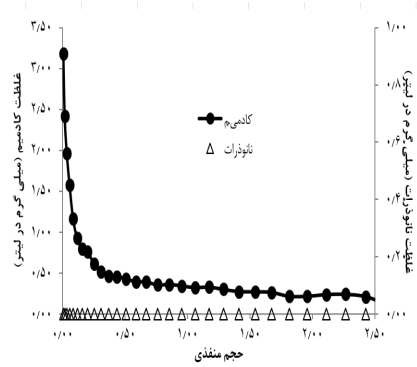
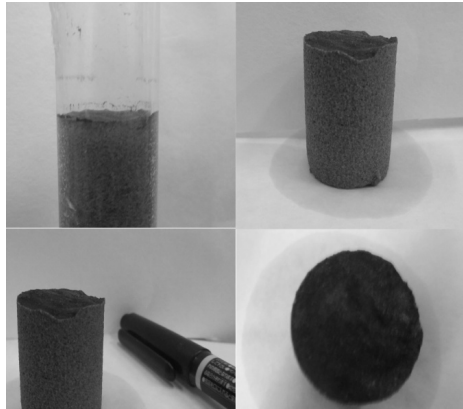
همچنین در شکل (7) انتقال عنصر غیر واکنش-گر کلراید و انتقال نانوذرات با غلظت 0/1 گرم در لیتر در خاک شن لومی مورد مقایسه قرار گرفتند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، غلظت نانوذرات در زه‌آب خروجی تا پایان آزمایش صفر بود. این در حالی است که کلراید به عنوان یک عنصر غیرواکنش‌گر تقریباً به‌طور کامل از خاک خارج شده است. با توجه به این که نانوذرات مگنتیت پایدار شده در خاک شن لومی تحركی نداشت، دلایل عدم تحرك این ذرات در خاک مورد مطالعه را که دارای حدود 5 درصد رس و 12 درصد سیلت است، می‌توان پالایش فیزیکی نانوذرات توسط ذرات خاک، رسوب نانوذرات، جذب نانوذرات به ذرات خاک و همآوری نانوذرات دانست.

#### انتقال نانوذرات در خاک شنی

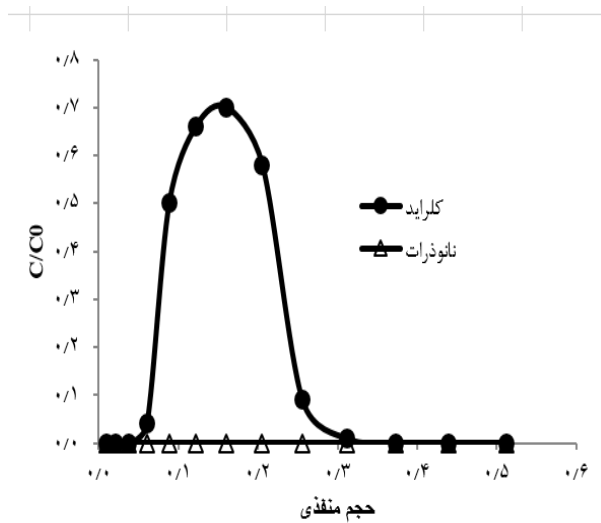
منحنی دانه‌بندی شن مورد استفاده در آزمایش با استفاده از سری الک‌ها تعیین شد که نتایج در شکل 8 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود 94/97% ذرات دارای قطر کمتر از 0/6 میلی‌متر می‌باشند. متوسط قطر ذرات شن مورد مطالعه 419/5 میکرون محاسبه شد.

#### انتقال نانوذرات در خاک شن لومی آلوده به کادمیم

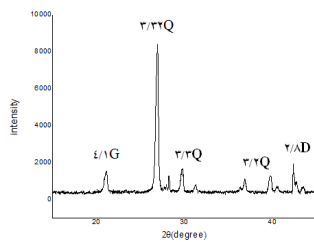
در این قسمت، هدف مطالعه تحرك نانوذرات در ستون خاک شن لومی بود که ضمن آن امکان اثر نانوذرات بر تثبیت کادمیم در خاک آلوده نیز بررسی شد. نتایج نشان داد عدم تحرك نانوذرات در این خاک سبب آبشویی کادمیم و خروج آن از ستون خاک شد. در شکل 5 غلظت نانوذرات و کادمیم در زهاب خروجی آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با گذشت زمان کادمیم در ستون خاک آبشویی گردید، اما غلظت نانوذرات در زه‌آب خروجی تا پایان آزمایش صفر بود. در خاک آلوده شده کادمیم موجود در خاک به شکل‌های جذب شده به کانی‌های رسی، پیوند شده با مواد آلی، کربنات کلسیم، سولفیدها، اکسیدهای آهن و آلومینیوم، منگنز و شکل رسوب شده آن است. نتایج نشان می‌دهد که غلظت کادمیم در زهاب خروجی بصورت نمایی کاهش یافته است. این در حالی است که مقدار نانوذرات در زهاب خروجی از ابتدا تا پایان آزمایش صفر بوده است که یکی از دلایل آن می‌تواند جذب و پالایش فیزیکی نانوذرات توسط ذرات خاک باشد. همچنین برای بررسی بیشتر نگهداشت نانوذرات در نیمرخ خاک، ستون خاک به چند قطعه برش داده شد که نتایج حاصل از اندازه‌گیری نانوذرات در نیمرخ خاک نشان داد که تمام نانوذرات در لایه 0/5 سانتی‌متری نیمرخ خاک، نگهداشته شده است (شکل 6). بنابراین نانوذرات مگنتیت پایدار شده به وسیله مکانیزم‌هایی مانند پالایش فیزیکی، جذب و رسوب در لایه سطحی خاک نگهداشته شده‌اند لذا عملاً



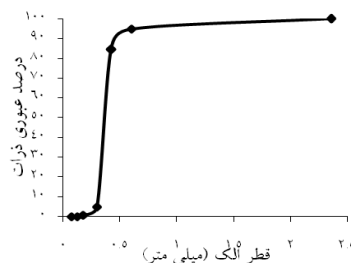
شکل 5- نمودار تغییرات غلظت کادمیم و نانوذرات با زمان در زه آب  
شکل 6- ته‌نشین شدن نانوذرات در لایه سطحی خاک در آزمایش انتقال نانوذرات در خاک شن لومی



شکل 7- نمودار منحنی رخنه انتقال نانوذرات و کلراید در خاک شن لومی



شکل 9- پراش نگاشت اشعه ایکس مربوط به دانه‌های شن



شکل 8- نمودار منحنی دانه‌بندی شن مورد استفاده در آزمایش

#### انتقال کلراید

منحنی‌های رخنه کلراید اندازه‌گیری شده و برآورد شده با برنامه CXTFIT در شکل 10 برای هر یک از ستون‌های شنی مورد آزمایش ارائه شده است. همان-

شکل 9 نیز پراش نگاشت اشعه X تهیه شده از ذرات شن مورد استفاده را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود کانی‌های موجود در خاک شامل کوارتز، دولومیت و گئوتیت می‌باشند.



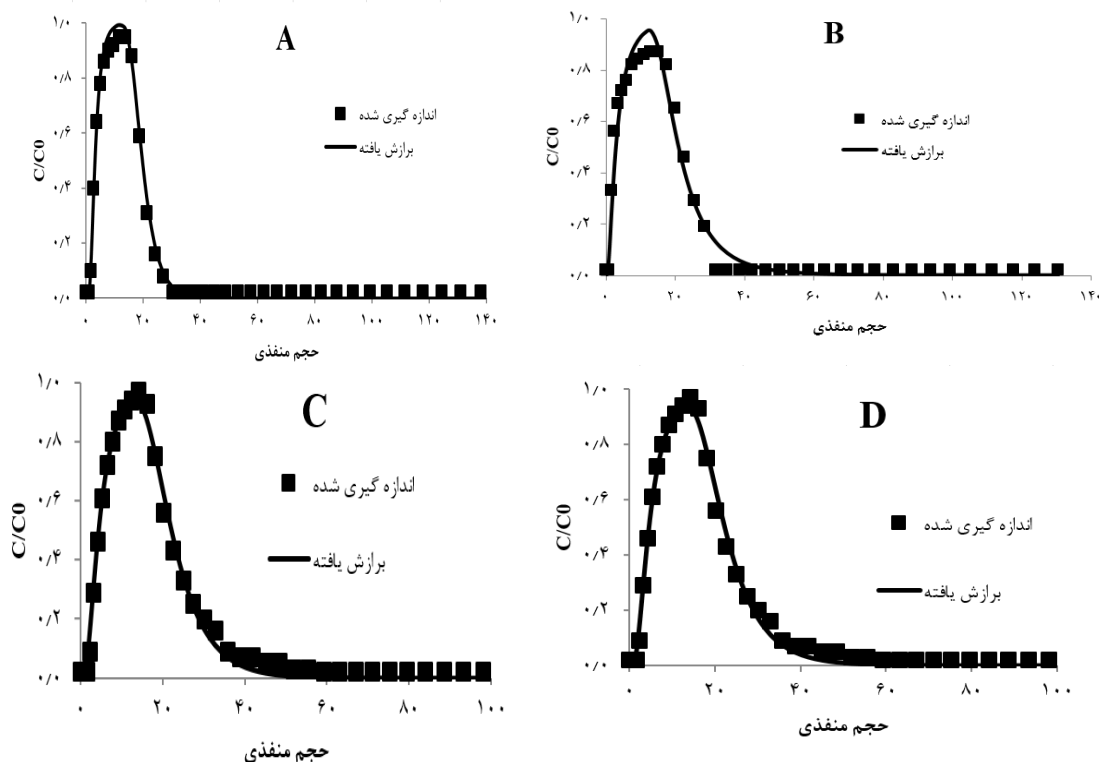
بود (4/46 تا 10/87 میلی‌متر) که نشان می‌دهد خاک بسیار همگن بوده است. محاسبات آنالیز حساسیت روی اثر  $\lambda$  نشان داد که تغییر مقدار آن از 0/008 تا 0/024 متر اثر کمی بر مقادیر سایر پارامترها دارد (اسخایفن و حسنی‌زاده، 2000). همان‌طور که مشاهده می‌شود، معادله CDE به خوبی بر داده‌های اندازه‌گیری شده برازش یافت و مقدار ضریب تبیین ( $R^2$ ) بین مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده از 0/98 تا 0/99 متغیر است.

گونه که در نمودارها مشاهده می‌شود منحنی‌های رخنه کلراید در ستون‌های خاک شکل تقریباً نرمالی دارند که نشان‌دهنده این است که ستون‌ها به صورت همگن پر شده‌اند و خاک فاقد جریان ترجیحی بوده است. همچنین در جدول (4) پارامترهای انتقال عنصر غیر واکنش‌گر کلراید که توسط برنامه CXTFIT تخمین زده شده است، برای هر یک از ستون‌های شنی ارائه شده است. مقدار انتشارپذیری ( $\lambda$ ) در ستون‌های مورد مطالعه بسیار پایین

جدول 4- پارامترهای انتقال عنصر ردیاب کلراید در ستون‌های شنی

ستون خاک	V (cmh <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
A	<sup>a</sup> 318/24	<sup>b</sup> 141/84	0/99
B	<sup>a</sup> 334/44	<sup>a</sup> 363/60	0/98
C	<sup>b</sup> 253/44	<sup>b</sup> 152/28	0/99
D	<sup>b</sup> 253/44	<sup>b</sup> 152/28	0/99

حروف انگلیسی متفاوت بیان‌گر تفاوت معنادار بر اساس آزمون دانکن در سطح خطای 0/05 می‌باشد



شکل 10- منحنی رخنه کلراید اندازه‌گیری شده (مربع) و برآورد شده (خط ممتد) با مدل CXTFIT با بار آبی 2 سانتی‌متر (A) و 10 سانتی‌متر (B) و در غلظت 0/1 گرم در لیتر (C) و 0/5 گرم در لیتر (D)

#### انتقال نانوذرات در ستون خاک شنی

در شکل 11 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

بار آبی روی ستون فرصت همآوری داشته و لذا هر چه بار آبی بیشتر باشد فرصت همآوری نانوذرات نیز بیشتر است. برای تغییر مؤثر شدت جریان منفذی بهتر است به جای تنظیم بار آبی، دبی ورودی به ستون به طور مستقیم با پمپ تنظیم شود. در پژوهش چوی و همکاران (2008) نیز تغییر سرعت جریان تأثیری بر میزان نگهداشت نانوذرات در ستون شن نداشت. طبق نتایج سایر پژوهشگران (کانل و چوی، 2007؛ فانگ و همکاران، 2009؛ بن‌موشه و همکاران، 2010) شدت جریان بیشتر، حرکت آب را در منافذ درشت افزایش می‌دهد و انتقال جرم از فاز مایع به جامد کاهش می‌یابد.

همچنین نتایج مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن نشان داد غلظت نسبی نانوذره در زه‌آب خروجی در غلظت ورودی 0/1 به طور معناداری بیشتر از غلظت‌های دیگر و نیز در بار آبی 4 سانتی‌متر به طور معناداری بیشتر از بارهای دیگر است.

#### نتیجه‌گیری

الف) نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در خاک شن لومی آلوده به کادمیم، نشان داد که 100% نانوذرات در لایه 0/5 سانتی‌متری از سطح خاک باقی ماند.

ب) انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده در ستون خاک شنی در تمام موارد اندک بود و حداکثر غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) به دست آمده، 0/17 بود. دلیل کم بودن انتقال نانوذرات در خاک شنی مورد مطالعه را می‌توان جذب و عدم پایداری سوسپانسیون نانوذرات مگنتیت در نتیجه همآوری و رسوب آن دانست. البته تأثیر جذب به دلیل مقدار کم رس خاک شنی، در مقایسه با سایر پدیده‌ها بسیار کمتر است.

ج) با تغییر بار آبی روی ستون خاک شنی، حداکثر غلظت نسبی نانوذرات در جریان خروجی تغییری نکرد. زیرا با تغییر بار آبی تغییر شدت جریان منفذی که از پارامترهای تأثیرگذار بر انتقال می‌باشد، ناچیز بود.

د) با کاهش غلظت نانوذرات در سوسپانسیون ورودی به ستون خاک شنی، انتقال نانوذرات مگنتیت پایدار شده افزایش یافت. زیرا با افزایش غلظت، همآوری نانوذرات افزایش پیدا کرد و در نتیجه ذرات بزرگتری تشکیل شدند که در اثر جذب، رسوب و احتمالاً پالایش فیزیکی، انتقال‌پذیری آن کاهش می‌یابد.

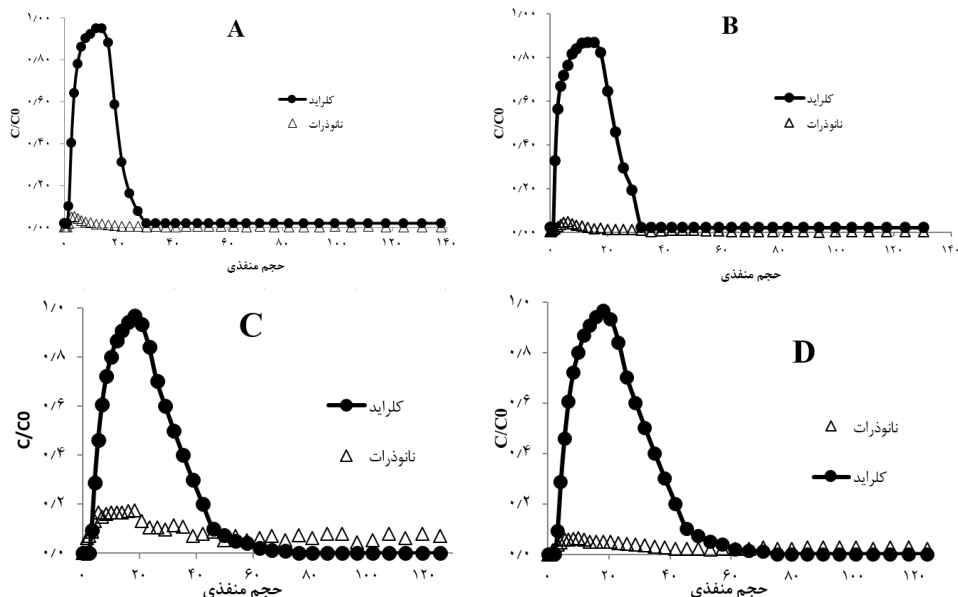
می‌شود غلظت نسبی نانوذرات در مقایسه با کلراید در تمامی ستون‌های خاک بسیار کمتر بود که نشان‌دهنده نگهداشت قوی نانوذرات در محیط متخلخل مورد مطالعه در نتیجه جذب، رسوب و احتمالاً پالایش فیزیکی نانوذرات است. در مقایسه منحنی رخنه کلراید و نانوذرات ملاحظه می‌شود که حداکثر غلظت نسبی نانوذرات ( $C_{max}/C_0$ ) حدود 0/2 می‌باشد که نشان‌دهنده انتقال بسیار کم نانوذرات مگنتیت پایدار شده با سدیم دسیل سولفات در خاک شنی می‌باشد. همچنین منحنی رخنه نانوذرات در مقایسه با کلراید دارای دنباله<sup>1</sup> نسبتاً بلندی می‌باشد که نشان دهنده سرعت واجذب کند نانوذرات از خاک است.

شکل‌های 12 و 13 مقایسه منحنی رخنه‌های اندازه‌گیری شده نانوذرات را در ستون‌ها و جدول 5 نیز مقدار غلظت نسبی نانوذرات را در زه‌آب خروجی ستون‌ها نشان می‌دهد.

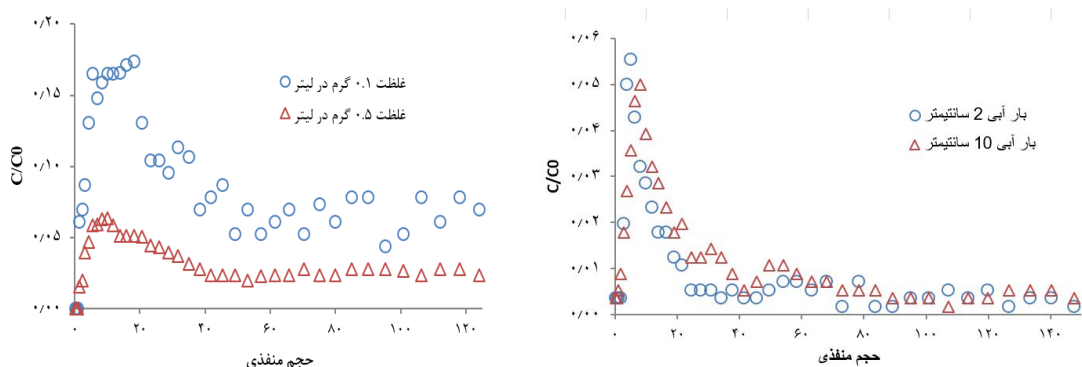
نتایج نشان داد انتقال نانوذرات در خاک با افزایش غلظت نانوذرات در سوسپانسیون ورودی به ستون خاک کاهش یافت. می‌توان دلیل چنین رفتاری را افزایش جذب نانوذرات به ذرات محیط متخلخل و همآوری نانوذرات در غلظت بالاتر دانست که باعث افزایش پالایش فیزیکی و در نتیجه سبب کاهش انتقال نانوذرات می‌شود. زیرا در غلظت‌های کم، همآوری نانوذرات در حین انتقال محدود می‌باشد و جذب نانوذرات به دانه‌های شن، میزان انتقال ذرات را تعیین می‌کند. برعکس در غلظت‌های زیاد، همآوری و رسوب نانوذرات میزان انتقال آنها را تعیین می‌نماید. نتایج مشابه برای انتقال نانوذرات با غلظت‌های مختلف در پژوهش‌های دیگر گزارش شده است (صالح و همکاران، 2006؛ چوی و همکاران، 2008؛ رایچادوری و همکاران، 2010). با افزایش بار آبی روی ستون خاک از 2 به 10 سانتی‌متر، تغییری در منحنی رخنه نانوذرات ایجاد نشد. زیرا با تغییر بار آبی محلول زمینه از 2 به 10 سانتی‌متر، شدت جریان منفذی از 318/24 به 334/44 سانتی‌متر بر ساعت تغییر کرد. همچنین می‌توان گفت که هر چه بار آبی روی ستون بیشتر باشد نانوذرات فرصت بیشتری را جهت همآوری و تشکیل ذرات بزرگ‌تر دارند. بنابراین پس از ورود به درون ستون خاک، قابلیت انتقال آن کاهش می‌یابد.

از آنجا که نانوذرات مورد استفاده در تماس با یکدیگر هم‌اور می‌شوند، سوسپانسیون درون اولتراسونیک قرار داشت و حین شیک و به هم خوردن به درون ستون پمپاژ می‌گردید. نانوذرات قبل از ورود به ستون خاک در

<sup>1</sup> Tailing



شکل 11- منحنی رخنه عنصر غیر واکنش گر کلراید (دایره توپر) و نانوذرات آهن مگنتیت (مثلث توخالی) در خاک شنی



شکل 13- منحنی رخنه اندازه‌گیری شده نانوذرات با غلظت متغیر

شکل 12- منحنی رخنه اندازه‌گیری شده نانوذرات با بار آبی متغیر

جدول 5- مقدار نانوذرات در زه آب خروجی تحت تأثیر تغییرات بار آبی محلول زمینه روی ستون و غلظت ورودی نانوذرات

ستون خاک	بار آبی (cm)	شدت جریان منفذی (cm/h)	غلظت نانوذرات (g/L)	غلظت نسبی نانوذره در زه- آب خروجی
A	2	318/24	0/3	<sup>b</sup> 0/06
B	10	334/44	0/3	<sup>b</sup> 0/05
C	4	253/44	0/1	<sup>a</sup> 0/17
D	4	253/44	0/5	<sup>b</sup> 0/06

حروف انگلیسی متفاوت بیان‌گر تفاوت معنادار بر اساس آزمون دانکن در سطح خطای 0/05 می‌باشد.

### فهرست منابع:

1. Alibeigi, S. and M. Vaezi. 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., D. Ishai and B. Brian. 2010. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. J. Chemosphere, 81: 387-393.

3. Bradford, S.A., J. Simunek, M. Bettahar, M.T. van Genuchten, and S.R. Yates. 2003. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2242–2250.
4. Bradford, S. A. and M. Bettahar. 2006. Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media. *J. Contaminant Hydrology*, 82 (1–2): 99–117.
5. Bremner, J.M. 1996. Nitrogen—total. In D.L. Sparks et al., Eds. *Methods of Soil Analysis, Part 3-Chemical Methods*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 1085–1121.
6. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 2. Monogr. Ser.*, vol. 9. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 891–900.
7. Chen, L., T. Wang, and J. Tong. 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.
8. Choy, C. C., M. Wazne, and X. Meng. 2008. Application of an empirical transport model to simulate retention of nanocrystalline titanium dioxide in sand columns. *J. Chemosphere*, 71: 1794-1801.
9. Ersenkal, D. A., A. Ziyilan, N.H. Ince, H.Y. Acar, M. Demirer, and N. K. Coptu. 2011. Impact of dilution on the transport of poly (acrylic acid) supported magnetite nanoparticles in porous media. *J. Contaminant Hydrology*. 126: 248-257.
10. Fang, J., X. Shan, B. Wen, J. Lin, and G. Owens. 2009. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *J. Environmental Pollution*, 157: 1101–1109.
11. Fang, J., X. Q. Shan, B. Wen, J. M. Lin, G. Owens, and Sh. Zhou. 2011. Transport of copper as affected by titania nanoparticles in soil columns. *J. Environmental pollution*, 159: 1248–1256.
12. Fuerstenau, D.W. 1970. Interfacial processes in mineral/water systems. *Pure and Applied Chemistry*: 135-164.
13. Gaboriaud, F., and J. J. Ehrhardt. 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (5): 967-983.
14. Gray, C.W., R.G., McLaren, and J. Shiowatana. 2003. The determination of labile cadmium in some biosolids-amended soils by isotope dilution plasma mass spectrometry. *Aust. J. Soil Res.* 41: 589–597.
15. Grieger, K. D., A. Fjordbøgea, B. Hartmanna, K. Erikssona, L. Bjerga, and A. Bauna. 2010. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *J. Contaminant Hydrology*, 118: 165-183.
16. Guzman, K. A. D., M. P. Finnegan, and J. F. Banfield. 2006. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *J. Environmental Science and Technology*, 40: 7688–7693.
17. He, F., M. Zhang, T. Qian, and D. Zhao. 2009. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 334:96–102.
18. Helmke, P.A. and D.L. Sparks. 1996. Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. In D.L. Sparks et al., Eds. *Methods of Soil Analysis, Part 3-Chemical Methods*. SSSA Book Series No. 5, SSSA and ASA, Madison, WI, pp. 551–574.
19. Huang, S. H., M. Liao, H. and D. H. Chen. 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.

20. Kanel, S.R. and H. Choi. 2007. Transport characteristic of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. *Water Science & technology*, 55 (1) 157-162.
21. Kanel, S. R., D. Nepal, B. Manning, and H. Choi. 2007. Transport of surface modified iron nanoparticles in porous media and application to arsenic (III) remediation. *J. Nanoparticle Research*, 9: 725–735.
22. Karatapanis, A. E., D. E. Petrakis, and C. D. Stalikas. 2012. A layered magnetic iron/iron oxide nanoscavenger for the analytical enrichment of ng-L-1 concentration levels of heavy metals from water. *J. Analytica Chimica Acta* 726: 22–27
23. Keane, A. 2009. Fate, transport and toxicity of nanoscale zero-valent iron (nZVI) used during superfund remediation. 13-15.
24. Liu, R., and D. Zhao. 2007. In situ immobilization of Cu (II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *J. Chemosphere*, 68:1867–1876.
25. Marouf, R., Kh. Marouf-Khelifa, J. Schott, and A. Khelifa. 2009. Zeta potential study of thermally treated dolomite samples in electrolyte solutions. *J. Microporous and Mesoporous Materials*: 122: 99-104.
26. Marquardt, D. W. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear. *SIAM. Journal of Application Material*, 11: 431–441.
27. Nelson, D.W, and L.E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Part 2. In :Page, A.L. Ed .*Methods of Soil Analysis*, second ed .ASA and SSSA, Madison, WI, pp .539–579.
28. Olsen, S.R. and Sommers, L.E. 1982. Phosphorus. In A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney, Eds. *Methods of Soil Analysis*, 2nd ed. Part 2. Agronomy No. 9. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 403–430.
29. Ozmen, M., K. Can, G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, and M. Ersoz. 2010. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Journal of Desalination*, 254: 162–169.
30. Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1996. *Methods of Soil Analysis, Part II, Physical properties*, ASA, SA, Madison, WI.
31. Raychoudhury, T., Gh. Naja, and S. Ghoshal. 2010. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *J. Contaminant Hydrology*, 118: 143–151.
32. Ross, G.J. and C. Wang. 1993. Extractable Al, Fe, Mn, and Si. In M.R. Carter, Ed. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 239–246.
33. Saleh, N., K. Sirk, Y. Liu, T. Phenrat, B. Dufour, K. Matyjaszewski, R.D. Tilton, and G.A. Lowry. 2006. Surface modification enhance nanoiron transport and DNAPL targeting in saturated porous media. *Environmental engineering and science*, 24 (1): 1-41.
34. Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., and E. Prencke. 2002. Specific surface area: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39: 233-241.
35. Schijven, J. F., and S. M. Hassanizadeh. 2000. Kinetic modeling of virus transport at the field scale. *J. Contaminant Hydrology*, 55: 113–135.
36. Si, S., A. Kotal, and T. K. Mandal. 2004. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *J. Chemistry Material*, 16: 3489–3496.
37. Simunek, J., M. Th. vanGenuchten, and M. Sejna. 2005. The HYDRUS-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, version 3.0, HYDRUS Software Series 1, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA.
38. Suarez, D.L. 1996. Beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium. In D.L. Sparks et al., Eds. *Methods of Soil Analysis, Part 3—Chemical Methods*. SSSA Book Series No. 5, SSSA and ASA, Madison, WI, pp. 575–602.

39. Tiraferi, A., and R. Sethi. 2008. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by Guar gum. *J. nanoparticle research*, 11: 635-645.
40. Toride, N., F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten. 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.
41. Torkzaban, S., Y. Kim, M. Mulvihill, J. Wan, and T. Tokunaga. 2010. Transport and deposition of functionalized CdTe nanoparticles in saturated porous media. *J. Contaminant Hydrology*, 118: 208–217.
42. Tufenkji, N. and M. Elimelech. 2004. Deviation from classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions. *Langmuir* 20:10818–10828.
43. Yang, C.C., H. Tua, and C. Hunga. 2007. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment. *J. Separation and Purification Technology*, 58: 166-172.

## Breakthrough Curves of SDS Stabilized Magnetite Nanoparticles in Two Coarse Textured Soils

A. Farrokhian Firouzi, M. J. Amiri, H. Hamidifar, and M. Bahrami<sup>1</sup>

Associate Professor., Shahid Chamran University; E-mail: farrokhian@gmail.com

Assistant Professor., Fasa University; E-mail: mjavad.amiri62@gmail.com

Assistant Professor., Shiraz University; E-mail: hhamidi64@yahoo.com

Assistant Professor., Fasa University; E-mail: mehdibahrami121@gmail.com

Received: January, 2016 and Accepted: October, 2017

### Abstract

Due to the increasing usage of nanoparticles and its entry into the environment, it is necessary to study the transport of nanoparticles in soil. The purpose of this research was quantitative study of transport of SDS modified magnetite nanoparticles in two soil types (sand and loamy sand) columns under saturation conditions. For this, transport, experiments were done in glass columns for measurement of breakthrough curves of nanoparticles and chloride in saturated conditions, and effect of nanoparticles concentration (0.1 and 0.5 g L<sup>-1</sup>) and pore velocity (2 and 10 cm pressure head) was investigated on nanoparticles transport. The results showed that 100% of nanoparticles remained in 0.5 cm layer of loamy sand soil indicating nanoparticles attachment to soil clays and modified magnetite nanoparticles straining. However, nanoparticles breakthrough curve in sandy soil compared with loamy sand soil indicated that increasing soil particle diameter caused greater mobility of nanoparticles in soil, because of reduction of porous medium particles specific surface area and increase in pores diameter. By changing the pressure head on the sandy soil column, the maximum relative concentration of nanoparticles in the outflow remained unchanged. Transport of modified magnetite nanoparticles increased with decreasing concentration of nanoparticles in inflow suspension to the sandy soil column. Because of concentration increase, nanoparticles aggregation increased and, consequently, larger particles were formed and transport was reduced due to the attachment, detachment, and possibly straining.

**Keywords:** Nanoparticles Transport, Pore Velocity, Porous Media, Breakthrough Curve.

---

<sup>1</sup> Corresponding author: Water Science and Engineering Department, Faculty of Agriculture, Fasa University, Fasa.