



انجمن ملی مهندسی و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هفتم، شماره پنجم، ۱۳۹۹

۴۷-۶۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2020.17764.3335

مقاله کامل علمی - پژوهشی

## شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی زیست‌تخریب‌پذیر و سبز در خاک شنی تحت شرایط جریان اشباع ماندگار

محمدتقی کوهیان افضل<sup>۱</sup>، \*احمد فرخیان فیروزی<sup>۲</sup> و مهدی تقوی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانش‌آموخته دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز،

<sup>۲</sup>دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز،

<sup>۳</sup>استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۵

### چکیده

**سابقه و هدف:** یکی از جدیدترین فناوری‌ها برای حذف آلاینده‌ها از منابع خاک و آب استفاده از نانوتکنولوژی می‌باشد. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل غیرسمی بودن، واکنش‌پذیری و سطح ویژه بالا و قدرت جذب‌کنندگی مطلوب، کاربرد زیادی در تصفیه و پالایش منابع آلوده آب و خاک دارند. با افزایش انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط، کارایی آن‌ها در احیاء و حذف آلاینده‌های مختلف افزایش خواهد یافت. بنابراین بررسی عوامل مؤثر بر تحرک و انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و شناسایی مکانیسم‌های مؤثر بر انتقال و نگهداشت آن‌ها در خاک اهمیت فراوانی دارد. پلیمر طبیعی و سبز گوارگام که یک پلیمر محلول در آب و طبیعی از گروه پلی‌ساکاریدها می‌باشد دارای خواص مطلوبی مانند غیرسمی، آبدوست، پایداری بالا، رسوب کم به دلیل ویسکوسیته استاتیک بالا، فشار اندک در زمان پمپاژ به دلیل ویسکوسیته دینامیک اندک و مهم‌تر از همه ارزان بودن و کاهش هزینه‌های اجرای طرح می‌باشد. هدف از انجام این پژوهش شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر توسط برنامه HYDRUS-1D و همچنین بررسی تأثیر غلظت نانوذرات و قدرت یونی محلول بر انتقال نانوذرات در ستون‌های شن بوده است.

**مواد و روش‌ها:** نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به روش احیای شیمیایی سولفات آهن توسط بوروهیدرید سدیم سنتز شدند. به منظور جلوگیری از مجتمع شدن و هم‌آوری نانوذرات نسبت به پایدارسازی آن‌ها با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌اکریلامید (PAM) و پلیمر طبیعی، سبز و غیر سمی گوارگام (GG) و همچنین پلی استایرن سولفونات (PSS) اقدام گردید. انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در این پژوهش به صورت ستونی (پیوسته) بوده که پمپاژ نانوذرات توسط پمپ پرستالیک با یک پالس ۱۵ دقیقه‌ای انجام شد. مطالعه مذکور به صورت ۲ آزمایش جداگانه، به صورت فاکتوریل با ۲ فاکتور شامل نوع نانوذرات و غلظت نانوذرات و

\* مسئول مکاتبه: a.farrokhan@scu.ac.ir

آزمایش دیگر نوع نانوذرات و قدرت یونی و ۳ تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی، انجام گردید. شبیه‌سازی انتقال نانوذرات و کلراید در ستون‌های شن به‌ترتیب توسط نرم‌افزارهای CXTFIT و HYDRUS-1D انجام شد. مدل سینتیک جذب- و جذب با مکانیزم‌های مختلف تئوری پالایش، پالایش فیزیکی و لانگمویر برای نگهداشت نانوذرات در محیط متخلخل برای شبیه‌سازی انتقال نانوذرات در خاک استفاده شدند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که با افزایش مقادیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده و قدرت یونی محلول، انتقال همه نانوذرات سنتز شده در ستون‌های شن کاهش یافت. شبیه‌سازی انتقال نانوذرات توسط مدل سینتیک انتقال ذرات برنامه HYDRUS-1D نشان داد که مکانیزم‌های تئوری پالایش، پالایش فیزیکی و لانگمویر به‌ترتیب بهترین برآورد را از انتقال نانوذرات دارا بودند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریلامید، گوارگام، پلی‌استایرن سولفونات، پلی‌وینیل پیرولیدون و نانوذرات بدون پوشش به‌ترتیب بیش‌ترین تا کم‌ترین انتقال در ستون‌های شن را به خود اختصاص دادند.

**نتیجه‌گیری:** با افزایش پایداری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و کاهش اندازه آن‌ها، توانایی انتقال آن‌ها در محیط متخلخل افزایش می‌یابد. پلیمر طبیعی و سبز گوارگام سبب اصلاح سطوح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و افزایش پایداری آن‌ها گردید، بنابراین با توجه به زیست‌تجزیه‌پذیر بودن آن به‌عنوان جایگزینی برای پلیمرهای مصنوعی پیشنهاد می‌گردد؛ هم‌چنین این پلیمر به‌دلیل فراوان بودن، ارزان بودن، غیرسمی بودن و ویسکوسیته دینامیک پایین در مقیاس‌های وسیع مزرعه‌ای نیز قابل‌استفاده و مقرون به صرفه خواهد بود. شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در خاک به درک مکانیزم‌های مؤثر بر انتقال آن‌ها کمک کرده و مفید است.

**واژه‌های کلیدی:** انتقال، ستون شن، شبیه‌سازی، گوارگام، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

#### مقدمه

یکی از مهم‌ترین زمینه‌های کاربرد فناوری نانو، استفاده از آن برای حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی است (۳، ۱۲ و ۱۳). در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به‌دلیل دارا بودن خواص ویژه مانند سطح ویژه و قابلیت واکنش‌پذیری زیاد، قدرت جذب‌کنندگی مطلوب جهت حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مختلف از منابع آب و خاک بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۳). از آنجائی‌که با افزایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل، کارایی آن‌ها در محیط متخلخل افزایش می‌یابد بنابراین افزایش پایداری آن‌ها در محلول و هم‌چنین درک عوامل مؤثر و مکانیزم‌های مؤثر بر انتقال و نگهداشت آن‌ها اهمیت

شایانی دارد. مهم‌ترین مکانیزم‌های کنترل‌کننده انتقال نانوذرات در محیط متخلخل شامل جریان توده‌ای، انتشار هیدرودینامیکی، پخشیدگی، برهمکنش نانوذرات با ذرات خاک (جذب و واجذب)، محبوس شدن، پالایش فیزیکی<sup>۱</sup>، رسیدن<sup>۲</sup>، مجتمع شدن<sup>۳</sup> و متراکم شدن<sup>۴</sup> می‌باشند (۱۰ و ۲۱). هم‌چنین ویژگی‌های محلول (pH و قدرت یونی)، اندازه و نوع نانوذرات در انتقال و نگهداشت مؤثرند (۷). در فرآیند محبوس شدن با افزایش غلظت نانوذرات و اشباع شدن سطوح

- 1- Blocking
- 2- Straining
- 3- Ripening
- 4- Aggregation
- 5- Agglomeration

سنتز شده انجام دادند به بررسی نقش عواملی مانند اندازه ذرات و غلظت نانو ذرات تزریق شده پرداختند. نتایج ایشان بیانگر آن بود که با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تزریق شده در محیط متخلخل انتقال آن‌ها در ستون‌های شن کاهش می‌یابد (۶). یانگ و همکاران (۲۰۱۵) طی پژوهشی بر روی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با سیلیس در محیط متخلخل دریافتند که انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش در محیط متخلخل بسیار ناچیز و نزدیک به صفر است. کاهش انتقال نانوذرات در اثر افزایش مقادیر قدرت یونی، مربوط به کاهش ضخامت لایه پخشیده دوگانه است. به‌طوری‌که با افزایش قدرت یونی، یون‌های سدیم اضافه شده در محلول سبب کاهش ضخامت لایه دوگانه پخشیده شده و به‌دنبال آن نیروهای جاذبه و اندروالسی بر نیروهای دافعه الکترواستاتیک غلبه نموده و این باعث مجتمع شدن نانوذرات می‌گردد (۲۷). رایچودھاری و همکاران (۲۰۱۲) طی پژوهشی دریافتند که پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با کربوکسی متیل سلولز می‌تواند انتقال آن‌ها را در محیط متخلخل افزایش دهد. نتایج نشان داد که با افزایش قدرت یونی و غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی انتقال آن‌ها در محیط متخلخل کاهش می‌یابد (۲۱). جیموارانگکول و همکاران (۲۰۱۱) بر روی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با سه پلیمر پلی وینیل الکل کو وینیل استات، پروتئین سویا و پلی اکریلیک اسید به مطالعه پرداختند. نتایج نشان داد که پلی وینیل الکل کو وینیل استات مؤثرترین پلیمر در انتقال نانوذرات بود و تقریباً ۱۰۰ درصد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با این پلیمر در ستون‌های مربوطه انتقال یافتند (۹). امروزه بهترین روش برای جلوگیری از تجمع و رسوب نانوذرات و افزایش انتقال آن‌ها در محیط متخلخل آن است که

واکنشی، نانوذرات مربوطه از سطوح واکنشی بلوکه شده و غلظت خروجی آن‌ها از محیط متخلخل افزایش می‌یابد (۱۰ و ۱۶). در مکانیسم پالایش فیزیکی، نانوذرات با اندازه بزرگ‌تر در منافذ کوچک‌تر به دام افتاده و این سبب کاهش غلظت نسبی نانوذرات در زه آب خروجی می‌گردد (۲۰). مکانیسم تجمع به غلظت نانوذرات وابسته می‌باشد به‌طوری‌که با افزایش غلظت نانوذرات به دلیل افزایش برخورد بین نانوذرات، نانوذراتی با قطر بزرگ‌تر تشکیل خواهد شد (۱۹). مکانیزم متراکم شدن نیز مشابه تجمع، وابسته به غلظت بوده که با افزایش غلظت نانوذرات، نانوذرات مربوطه متراکم می‌شوند ولی برخلاف فرآیند تجمع، به دلیل وجود نیروهای واندروالسی فرآیند تراکم برگشت‌پذیر است (۵ و ۲۲). منظور از رسیدن همان نزدیک شدن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به یکدیگر در اثر نیروی جاذبه بین نانوذرات معلق و نانوذرات رسوب کرده و افزایش رسوب (کاهش غلظت خروجی) نانوذرات می‌باشد (۱۱، ۱۵، ۱۸ و ۲۰). برای افزایش انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مهم‌ترین نکته این است که سطح آن‌ها توسط پوشش‌هایی مانند پلیمرها، سورفاکتانت‌ها، ترکیبات آلی و معدنی اصلاح شود تا با افزایش انتقال آن‌ها در محیط کارایی احیای آلاینده هدف افزایش یابد (۱۷ و ۱۵). پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلی وینیل پیرولیدون و پلی اکریلامید و هم‌چنین پلیمرهای سبز، طبیعی، غیرسمی و ارزان مانند گوارگام، نشاسته و گزانتان‌گام، کارایی مؤثری در پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی داشته و علاوه بر این که آثار نامطلوب و جانبی پس از اتمام آزمایش از خود در طبیعت بر جای نمی‌گذارند، قابلیت بالایی در تشکیل نانوذرات با اندازه کوچک و پایدار دارند (۱۴). در مطالعه‌ای که دوان و همکاران (۲۰۱۸) بر روی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

همه ارزان بودن و کاهش هزینه‌های اجرای طرح می‌باشد که اهمیت زیادی دارد. از اهداف این مطالعه می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود: ۱- شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده در ستون شن به منظور درک مکانیسم‌های موثر بر انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده ۲- بررسی اثر غلظت نانوذرات و قدرت یونی محلول بر انتقال نانوذرات در ستون شن ۳- سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پوشش‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌اکریلامید و پلی‌وینیل پیرولیدون و سبز گوارگام در راستای کاهش یا حذف اثرات نامطلوب نانوذرات بر منابع آب و خاک و محیط زیست.

### مواد و روش‌ها

به منظور سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی زیست‌تخریب‌پذیر و سبز، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سولفات آهن به صورت جداگانه به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۵ درصد پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌وینیل پیرولیدون و پلی‌اکریلامید، پلیمر سبز، غیرسمی و طبیعی گوارگام و پلیمر پلی استایرن سولفونات اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی چرخانیده شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر محلول بوره‌دیرید سدیم ۱/۰۵ مولار به منظور احیاء ترکیب کمپلکس ذرات آهن دو ظرفیتی و پلیمرهای مورد نظر، تحت تأثیر گاز نیتروژن در راستای فراهم آوردن شرایط خلأ به مخلوط مذکور اضافه گردید. پس از احیای یون‌های آهن دو ظرفیتی و تشکیل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سیاه رنگ، نانوذرات سنتز شده توسط یک آهن‌ربای قوی از محلول نهایی مجزا گردیده و توسط آب مقطر و استون شسته شده و توسط دسیکاتور در شرایط خلأ خشک شد (۴ و ۱۴).  
شناسایی ویژگی‌های ساختمانی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی: اندازه و شکل نانوذرات آهن صفر

سطح نانوذرات را اصلاح کرده و با پلیمرها یا جاذب‌ها آغشته نمود. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش، پتانسیل زیادی در تشکیل سریع تجمعات و انباشتگی داشته و سبب ایجاد مجموعه‌هایی می‌شوند که واکنش‌پذیری خود را به طور معنی‌داری از دست می‌دهند و تحرک آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. بنابراین پوشش‌دار کردن نانوذرات و درک عوامل مختلف مؤثر بر انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در راستای احیای کارآمدتر آلاینده‌های هدف ضروری خواهد بود. از طرف دیگر استفاده از پلیمرهای طبیعی و سبزمانند گوارگام و نیز پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به منظور پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بسیار دارای اهمیت می‌باشد. در پژوهش حاضر از برنامه HYDRUS-1D و مدل انتقال سینتیک جذب- و اجذب ذرات<sup>۱</sup> با مکانیسم‌های مختلف نگهداشت نانوذرات (تئوری پالایش<sup>۲</sup>، پالایش فیزیکی<sup>۳</sup> و بلوکه شدن لانگمویر<sup>۴</sup>) برای شبیه‌سازی انتقال نانوذرات در ستون شن استفاده شد. در این مطالعه از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان احیاکنندگان غیرسمی، ارزان، دارای سطح ویژه بالا و کارآمد مواد آلاینده استفاده شده و شبیه‌سازی انتقال این ذرات در ستون شن به منظور درک عوامل مختلف تأثیرگذار بر فرآیند انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی انجام شد. به منظور پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از پلیمرهای طبیعی و سبز و نیز زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شد. پلیمر گوارگام مورد استفاده در این مطالعه دارای خواص مطلوبی مانند غیرسمی، آبدوست، پایداری بالا، رسوب کم به دلیل ویسکوسیته استاتیک بالا، فشار اندک در زمان پمپاژ و تزریق به دلیل ویسکوسیته دینامیک اندک و مهم‌تر از

- 1- Kinetic model- particle transport using attachment/detachment
- 2- Filtration theory
- 3- Physical straining
- 4- Lungmuirian blocking

ظرفیتی سنتز شده به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-906E) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S4160) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور محاسبه مقادیر پتانسیل زتا و قطر هیدرودینامیک نانوذرات از دستگاه زتا سایزر (Brookhaven Instruments Corporation) جهت انجام آزمایش رسوب سنجی از دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH DR-5000) استفاده شد.

**ستون شن:** در این پژوهش محیط متخلخل همگن شنی جهت انتقال نانوذرات استفاده شد. جدول ۱ خصوصیات محیط متخلخل را نشان داده که بر اساس آن میانگین قطر ذرات شن ۰/۳۷۵ میلی متر بوده است. همچنین مقدار ضریب یکنواختی محیط متخلخل کم تر از ۵ (۱/۴۱۳) است که نشانگر یکنواخت بودن محیط شن مورد استفاده است. در این مطالعه ۲ آزمایش فاکتوریل جداگانه ۳\*۵، هر کدام با ۲ فاکتور شامل نوع نانوذرات و غلظت نانوذرات و آزمایش دیگر نوع نانوذرات و قدرت یونی (شامل ۵ نوع نانوذرات و ۳ غلظت نانوذرات شامل ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر و ۳ قدرت یونی شامل ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار) در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام گردید.

**آزمایش انتقال نانوذرات در ستون شن:** جهت انجام آزمایش انتقال نانوذرات، ستون شن همگن با طول ۴۰ و قطر ۵ سانتی متر در حالت اشباع آماده شد و با استفاده از پمپ پرستالیک (این پمپ به منظور تزریق پیوسته و با سرعت و میزان حجم مشخص برای انواع سیالات با دقت بالا و سرعت پمپاژ قابل تنظیم به کار می رود) تا ۱۰ برابر حجم منفذی محلول زمینه (۰/۱ مولار  $\text{CaCl}_2$ ) از آن عبور داده شد تا هر گونه ناخالصی از بین رفته و بار سطحی یکنواخت حاصل شود. از آنجایی که یونهای کلر و کلسیم با غلظت ذکر شده، فراوانترین یونهای موجود در آبهای

زیرزمینی می باشند، بنابراین برای شبیه سازی بهتر وضعیت آب های زیرزمینی از این یونها با غلظت یاد شده به عنوان یون های زمینه استفاده گردید (۲۰). در این پژوهش ابتدا منحنی رخنه عنصر غیرواکتش گر کلراید با تزریق محلول زمینه ۰/۰۱ مولار  $\text{CaCl}_2$  با یک پالس ۱۵ دقیقه ای و تحت شرایط جریان ماندگار به دست آمد. سپس در محیط برنامه CXTFIT معادله CDE بر منحنی رخنه کلراید برازش داده شد و پارامترهای معادله انتقال املاح شامل ضریب پخشیدگی (D) و سرعت منفذی آب (V) به دست آمد (۲۵). سپس با این دو پارامتر و اندازه گیری شدت جریان داری (q) در آزمایشگاه که به روش بار ثابت صورت گرفت، مقدار رطوبت حجمی ( $q/v=\theta$ ) و ضریب انتشار پذیری ( $D/v=\lambda$ ) محاسبه گردید. مقدار رطوبت حجمی و ضریب انتشار پذیری به عنوان ورودی های مدل HYDRUS-ID برای شبیه سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده قرار گرفت. سپس آزمایش انتقال نانوذرات انجام شد؛ در حین انجام آزمایش به منظور جلوگیری از رسوب گذاری و مجتمع شدن سوسپانسیون نانوذرات، سوسپانسیون با استفاده از دستگاه التراسونیک پراکنده گردید. در این آزمایش نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده شامل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش های پلی اکریلامید، گوارگام، پلی استایرن سولفونات، پلی وینیل پیرولیدون و نانوذرات بدون پوشش با غلظت های ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر (قدرت یونی ۱ میلی مولار) و قدرت یونی ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار (غلظت نانوذرات ۲ گرم در لیتر) در شرایط اشباع، جریان ماندگار تحت تأثیر گاز ازت و توسط پمپ پرستالیک به ستون های شن تزریق شد. گاز ازت به منظور ایجاد شرایط خلأ و جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات در حین سنتز مورد استفاده قرار گرفته و تزریق نانوذرات با یک پالس ۱۵ دقیقه ای به

ظرفیتی سنتز شده به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-906E) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S4160) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور محاسبه مقادیر پتانسیل زتا و قطر هیدرودینامیک نانوذرات از دستگاه زتا سایزر (Brookhaven Instruments Corporation) جهت انجام آزمایش رسوب سنجی از دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH DR-5000) استفاده شد.

**ستون شن:** در این پژوهش محیط متخلخل همگن شنی جهت انتقال نانوذرات استفاده شد. جدول ۱ خصوصیات محیط متخلخل را نشان داده که بر اساس آن میانگین قطر ذرات شن ۰/۳۷۵ میلی متر بوده است. همچنین مقدار ضریب یکنواختی محیط متخلخل کم تر از ۵ (۱/۴۱۳) است که نشانگر یکنواخت بودن محیط شن مورد استفاده است. در این مطالعه ۲ آزمایش فاکتوریل جداگانه ۳\*۵، هر کدام با ۲ فاکتور شامل نوع نانوذرات و غلظت نانوذرات و آزمایش دیگر نوع نانوذرات و قدرت یونی (شامل ۵ نوع نانوذرات و ۳ غلظت نانوذرات شامل ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر و ۳ قدرت یونی شامل ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار) در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام گردید.

**آزمایش انتقال نانوذرات در ستون شن:** جهت انجام آزمایش انتقال نانوذرات، ستون شن همگن با طول ۴۰ و قطر ۵ سانتی متر در حالت اشباع آماده شد و با استفاده از پمپ پرستالیک (این پمپ به منظور تزریق پیوسته و با سرعت و میزان حجم مشخص برای انواع سیالات با دقت بالا و سرعت پمپاژ قابل تنظیم به کار می رود) تا ۱۰ برابر حجم منفذی محلول زمینه (۰/۱ مولار  $\text{CaCl}_2$ ) از آن عبور داده شد تا هر گونه ناخالصی از بین رفته و بار سطحی یکنواخت حاصل شود. از آنجایی که یونهای کلر و کلسیم با غلظت ذکر شده، فراوانترین یونهای موجود در آبهای

جمع‌آوری شده از اسید کلریدریک ۲ مولار استفاده گردید (۷). شایان ذکر است محلول‌های با قدرت یونی مختلف از ترکیب کلرید سدیم و بی‌کربنات سدیم به دست آمد.

ستون‌های شن انجام گرفت. مقدار آهن نمونه‌ها در زه‌آب‌های جمع‌آوری شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی برای بررسی میزان انتقال نانوذرات در ستون شن مورد آزمایش تعیین شد. قبل از اندازه‌گیری میزان آهن، برای هضم نانوذرات موجود در زه‌آب‌های

جدول ۱- خصوصیات محیط متخلخل مورد مطالعه.

Table 1. Properties of the porous media.

1.675	جرم مخصوص ظاهری ( $\text{g/cm}^3$ ) Bulk density ( $\text{g/cm}^3$ )
0.375	میانگین قطر ذرات (mm) Mean of particles diameter (mm)
0.417, 0.295	$d_{60}$ و $d_{10}$
1.413	ضریب یکنواختی ( $C_u$ ) Uniformity coefficient ( $C_u$ )
2.66	جرم مخصوص حقیقی ( $\text{g/cm}^3$ ) Particle density ( $\text{g/cm}^3$ )
40	طول ستون خاک (cm) The column length (cm)
5	قطر داخلی ستون (cm) The column inner diameter (cm)
1, 2 and 3	غلظت نانوذرات (g/L) Nanoparticle concentration (g/L)
298	دما Temperature (K)

که در آن،  $c$  غلظت نانوذرات در فاز مایع ( $\text{N}_c \text{L}^{-3}$ )،  $s$  غلظت نانوذرات در فاز جامد ( $\text{N}_c \text{M}^{-1}$ )،  $D$  ضریب انتشار هیدرودینامیکی خاک ( $\text{L}^2 \text{T}^{-1}$ )،  $\theta$  رطوبت حجمی ( $\text{L}^3 \text{L}^{-3}$ )،  $q$  شدت جریان آب در خاک ( $\text{LT}^{-1}$ ) و  $N_c$  تعداد نانوذرات می‌باشد. در تئوری پالایش کلاسیک تبادل جرم بین فاز جامد و مایع به شکل زیر بیان می‌شود:

معادلات حاکم بر انتقال نانوذرات در خاک: انتقال نانوذرات در محیط متخلخل با معادله اصلاح شده انتقال-انتشار مدل‌سازی می‌گردد که در آن مکان‌های سینتیک برای فرآیندهای جذب ( $S_1$ ) و پالایش فیزیکی<sup>۱</sup> ( $S_2$ ) لحاظ شده است (۲۳):

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \theta \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial q}{\partial x} \quad (1)$$

#### 1- Straining

که در آن،  $S_{max}$  ماکزیمم غلظت در فاز جامد ( $N_c M^{-1}$ ) می‌باشد. اگر مکان‌های جذب را به دو جزء ( $S=S_1+S_2$ ) تقسیم شود و فرض شود فرآیند جذب در هر یک از مکان‌ها متفاوت است رابطه ۲ را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \psi_t k_a c - k_d \rho s + k_{str} \psi_x c \quad (6)$$

که در آن،  $k_{str}$  ضریب پالایش فیزیکی ( $T^{-1}$ )،  $\psi_t$  و  $\psi_x$  تابع نگهداشت نانوذرات ذرات در خاک بوده که به ترتیب وابسته به زمان و مکان می‌باشند. بردفورد و همکاران (۲۰۰۳) فرض کردند که تأثیر فرآیند پالایش وابسته به عمق<sup>۱</sup> را بر نگهداشت ذرات کلونید از معادله زیر پیروی می‌کند که در آن  $d_c$  قطر ذرات شن،  $X$  فاصله از سطح خاک و  $\beta$  فاکتور تجربی برابر با  $0.43$  است (۲).

$$\Psi = \left( \frac{d_c + X - X_0}{d_c} \right)^{-\beta} \quad (7)$$

تعیین دقت مدل‌های انتقال ذرات: برای ارزیابی دقت مدل‌ها و تعیین شباهت مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده، ریشه میانگین مجموع مربعات خطا مطابق رابطه زیر محاسبه شد (۸، ۲۳ و ۲۵).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (O_i - P_i)^2}{n}} \quad (8)$$

که در آن،  $O_i$  و  $P_i$  به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده،  $n$  تعداد مشاهدات است. از مقادیر ضریب تبیین ( $R^2$ ) نیز جهت برآورد میزان همبستگی بین داده‌های مشاهده‌ای و داده‌های شبیه‌سازی شده استفاده گردید.

6- Depth-dependent straining process

$$\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \theta \psi_t k_a c - k_d \rho_b s \quad (2)$$

که در آن،  $\rho_b$  جرم مخصوص ظاهری خاک ( $M L^{-3}$ )،  $\psi_t$  تابع نگهداشت نانوذرات به عنوان تابعی از زمان (بدون بعد)،  $k_a$  و  $k_d$  به ترتیب نرخ جذب و واجذب نانوذرات ( $T^{-1}$ ) است. مقدار جذب نانوذرات با مدل کلاسیک تئوری پالایش<sup>۱</sup> قابل محاسبه است:

$$k_a = \frac{3(1-\theta)}{2d_c} \eta \alpha v \quad (3)$$

که در آن،  $K_a$  ضریب جذب ( $T^{-1}$ )،  $\theta$  رطوبت حجمی ( $L^3 L^{-3}$ )،  $v$  سرعت آب منفذی ( $L T^{-1}$ )،  $d_c$  قطر ذرات شن ( $L$ )،  $\alpha$  ضریب چسبندگی (بدون بعد) و  $\eta$  کارایی محیط متخلخل در حذف ذرات نانو (بدون بعد)<sup>۲</sup> است. در مکانیسم دینامیک لانگمیر<sup>۳</sup>  $\psi_t$  (بدون بعد) با معادله زیر بیان می‌شود (۱):

$$\Psi_t = \frac{S_{max} - S}{S_{max}} = 1 - \frac{S}{S_{max}} \quad (4)$$

که در آن،  $S_{max}$  ماکزیمم غلظت نانوذرات در فاز جامد ( $N_c M^{-1}$ ) است. همچنین بلوکه شدن سطوح جذب<sup>۴</sup> را می‌توان با مدل جذب متوالی تصادفی<sup>۵</sup> توصیف کرد (۲):

$$\begin{aligned} \Psi &= 1 - 4a + 3.308a^2 + 1.4069a^3 \quad \text{for } S \ll 0.8S_{max} \\ \Psi &= \frac{(1-bS)^3}{2dS_0^2 b^3} \quad \text{for } S > 0.8S_{max} \\ b &= \frac{1}{S_{max}} \\ a &= 0.546 \frac{S}{S_{max}} \end{aligned} \quad (5)$$

1- Filtration theory model

2- Single-collector efficiency

3- Langmurian Dynamics

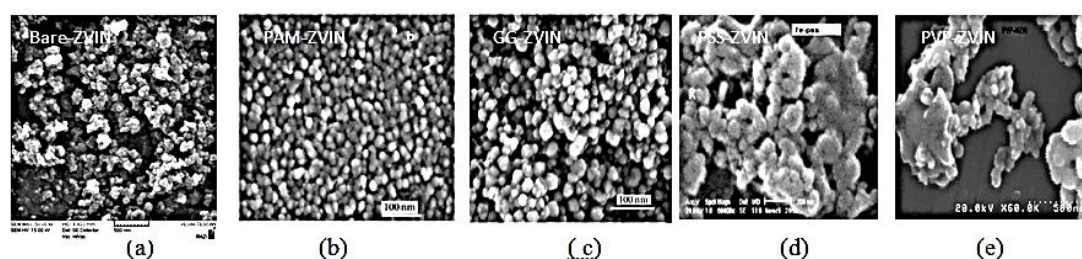
4- Blocking of adsorption sites

5- Random sequential adsorption model

## نتایج و بحث

کروی ضعیف‌تری را از خود به نمایش گذاشتند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی‌اکریلامید (PAM-ZVINS) و گوارگام (GG-ZVINS) (شکل ۱، b، c) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد پلیمرهای مذکور مانند وزن مولکولی بالا، پایداری زیاد، گروه‌های عاملی خاص مانند هیدروکسیل در گوارگام و آمید در پلی‌اکریلامید، ایجاد زنجیره‌های مولکولی طولانی و دافعه الکترواستاتیک بالا اشکال کروی‌تری را نشان دادند (۱ و ۱۷). این امر به وضوح در تصاویر مربوطه نشان داده شده است (شکل ۱).

بررسی شکل و اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده: خصوصیات مورفولوژیکی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین گردید. بر اساس تصاویر مربوطه، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده دارای اشکال کروی و شبه‌کروی بودند. برخی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مانند نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش (شکل ۱، a)، با پوشش پلی وینیل پیرولیدون (PVP-ZVINS) (شکل ۱، e) و پلی استایرن سولفونات (PSS-ZVINS) (شکل ۱، d) اشکال



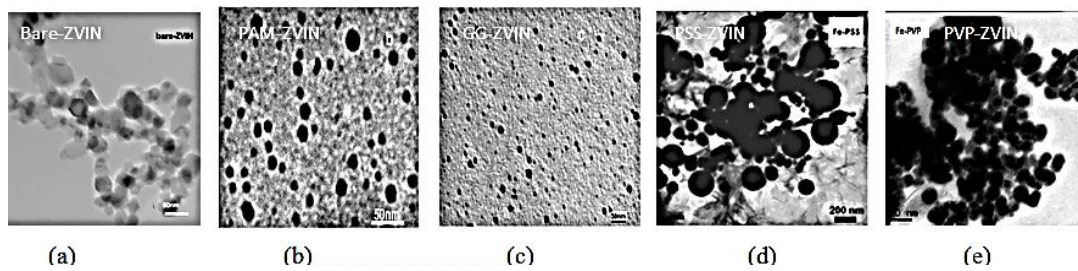
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده (نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های به ترتیب a- بدون پوشش، b- پلی‌اکریلامید، c- گوارگام، d- پلی‌استایرن سولفونات و e- پلی‌وینیل پیرولیدون).

Figure 1. SEM images of synthesized ZVINSs (a) Bare-ZVINSs, (b) PAM-ZVINSs, (c) GG-ZVINSs, (d) PSS-ZVINSs and (e) PVP-ZVINSs.

به دلیل وجود نیروهای واندروالسی و فرومغناطیسی بین ذرات، تمایل بالای هم‌اور شدن و رسوب در محیط‌های آب و سطح ذرات شن، بیش‌ترین قطر نانوذرات سنتز شده را به خود اختصاص دادند (۱۴ و ۲۰). مجتمع شدن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و با پوشش‌های پلی وینیل پیرولیدون و پلی‌استایرن سولفونات به خوبی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری قابل مشاهده است (شکل‌های ۱ و ۲).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس اشکال مربوطه و نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری میانگین قطر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و با پوشش‌های پلی‌اکریلامید، گوارگام، پلی‌استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون به ترتیب برابر با ۴۰، ۱۴، ۱۷، ۲۹ و ۳۴ نانومتر بودند. بر اساس این نتایج، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش





شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده (نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های به ترتیب a- بدون پوشش، b- پلی اکریلامید، c- گوارگام، d- پلی استایرن سولفونات و e- پلی وینیل پیرولیدون).

Figure 2. TEM images of synthesized ZVINSs (a) Bare-ZVINSs, (b) PAM-ZVINSs, (c) GG-ZVINSs, (d) PSS-ZVINSs and (e) PVP-ZVINSs.

بیش‌ترین پایداری را دارا بوده و پس از آن به ترتیب نانوذرات با پوشش‌های گوارگام، پلی استایرن سولفونات، پلی وینیل پیرولیدون و بدون پوشش بیش‌ترین پایداری را به خود اختصاص دادند.

**قطر هیدرودینامیکی:** نتایج این مطالعه نشان داد که مقادیر قطر هیدرودینامیکی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و با پوشش‌های پلی اکریلامید، گوارگام، پلی استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون به ترتیب برابر با ۲۷۰۰، ۱۰۵، ۱۳۸، ۲۱۳ و ۲۵۷ نانومتر بود. بنابراین نانوذراتی که دارای کم‌ترین مقادیر قطر هیدرودینامیک هستند در واقع کم‌ترین میزان هم‌آوری و مجتمع شدن ذرات را داشته و نهایتاً بیش‌ترین پایداری کلئیدی را دارا هستند. بنابراین پس از پلی اکریلامید نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام، پلی استایرن سولفونات، پلی وینیل پیرولیدون و بدون پوشش به ترتیب دارای بیش‌ترین تا کم‌ترین مقادیر پایداری بودند. مقادیر ضریب پخشیدگی و هم‌چنین سرعت منفذی آب از طریق انتقال کلراید در ستون‌های شن با استفاده از روش غیرخطی تخمین پارامتر بر اساس الگوریتم لونبرگ- مارگورت و استفاده از برنامه CXTFIT تخمین زده شد.

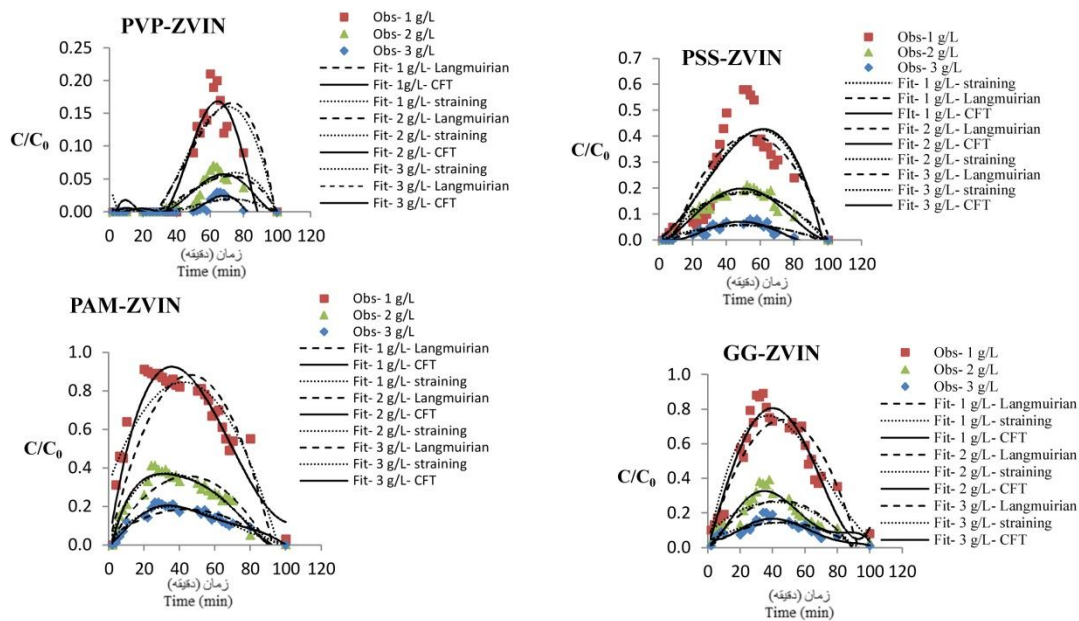
**پتانسیل زتا:** پتانسیل زتا به‌عنوان شاخص پایداری کلئیدی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی محسوب می‌گردد که این پارامتر نشان‌دهنده نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین ذرات باردار است که با افزایش مقادیر آن (منفی‌تر شدن) میزان نیروهای دافعه بین ذرات افزایش یافته و همین امر سبب جلوگیری از مجتمع شدن ذرات گردیده و ذرات سنتز شده علاوه بر دارا بودن اندازه کوچک‌تر دارای پایداری بیش‌تری خواهند بود (۴ و ۱۴). قطر هیدرودینامیکی پارامتری است که نشان‌دهنده قطر لایه پوششی هیدراته اطراف نانوذرات به‌علاوه افزایش قطر ناشی از هم‌آوری نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌باشد (۴ و ۱۶). در این مطالعه نتایج حاصل از پتانسیل زتا نشان داد که مقادیر مربوط به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش و با پوشش‌های پلی اکریلامید، گوارگام، پلی استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون به ترتیب برابر با  $1/48$ ،  $-54/8$ ،  $-46/3$ ،  $-35/7$  و  $-10/46$  میلی‌ولت بود که منفی‌ترین مقادیر مربوط به نانوذرات با پوشش پلی اکریلامید و پس از آن به ترتیب نانوذرات با پوشش‌های گوارگام، پلی استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون قرار گرفتند. بنابراین بر اساس پتانسیل زتا، نانوذرات با پوشش پلی اکریلامید

کاهش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل خواهد شد که این همان فرایند پالایش فیزیکی است. در فرآیند بلوکه شدن با افزایش غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، با کاهش رسوب نانوذرات، غلظت خروجی از انتهای ستون افزایش می‌یابد (۵ و ۲۰). در این مطالعه بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده، با افزایش غلظت اولیه نانوذرات، مقادیر  $C/C_0$  (غلظت نسبی) نانوذرات از ستون‌های شن کاهش یافت. به عبارت دیگر با افزایش غلظت نانوذرات از ۱ به ۲ و ۳ گرم در لیتر، درصد انتقال نانوذرات در ستون‌های شن کاهش یافت. این موضوع متضاد با مکانیسم بلوکه شدن است، چرا که در این مکانیسم با افزایش غلظت اولیه نانوذرات، مقدار خروجی نانوذرات افزایش می‌یابد. بنابراین فرآیند بلوکه شدن نقشی در انتقال نانوذرات در این پژوهش نداشته است (۱۶ و ۲۰). این نتایج با یافته‌های حاصل از مطالعات سایر پژوهشگران بر روی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی همخوانی داشت به طوری که در مطالعات مذکور نیز با افزایش غلظت اولیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، درصد انتقال نانوذرات و مقادیر  $C/C_0$  کاهش یافت (۶، ۱۷، ۱۹، ۲۴ و ۲۷). نتایج این پژوهش نشان داد که نوع و غلظت نانوذرات و اثر متقابل آن دو، تأثیر معنی‌داری بر انتقال نانوذرات در ستون‌های شن در سطح ۱ درصد داشت. نتایج مقایسه میانگین به روش دانکن نیز نشان داد که غلظت‌های ۱ و ۳ گرم در لیتر نانوذرات به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین انتقال را در ستون‌های شن داشتند (شکل ۳).

تأثیر غلظت نانوذرات بر انتقال آن‌ها در ستون شن: بر اساس منحنی‌های رخنه ارائه شده در شکل‌های ۳ و ۴، با افزایش غلظت اولیه نانوذرات از ۱ به ۲ و ۳ گرم در لیتر، میزان انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ستون‌های شن کاهش یافت. مطابق نتایج ارائه شده در منحنی‌های رخنه مربوطه، با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده از ۱ تا ۳ گرم در لیتر، غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در ستون‌های شن محتوی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی اکریلامید، گوارگام، پلی‌استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون به ترتیب از ۰/۹۱ به ۰/۲۲، ۰/۸۸ به ۰/۲، ۰/۵۸ به ۰/۰۸ و ۰/۲۱ به ۰/۰۳ کاهش یافت (شکل ۳). این موضوع را می‌توان به افزایش نقش هر یک از مکانیسم‌های مجتمع شدن، پالایش فیزیکی، بلوکه شدن و جذب به سطح ذرات محیط متخلخل نسبت داد. زیرا با افزایش غلظت نانوذرات جذب سطحی، بلوکه شدن و پالایش فیزیکی افزایش می‌یابد (۱۶). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش نیز به دلیل وجود نیروهای فرومغناطیسی و واندروالسی بین ذرات و نیز ناپایداری و قطر زیاد ذرات، هیچ‌گونه انتقالی در طول مدت این آزمایش از خود نشان ندادند. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل افزایش احتمال تصادم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی که ناشی از حرکت براونی بین نانوذرات می‌باشد، فرآیند مجتمع شدن نانوذرات به وقوع خواهد پیوست و همین امر مانع انتقال نانوذرات به دلیل افزایش قطر آن‌ها می‌گردد. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات به دلیل افزایش قطر نانوذرات، احتمال به دام افتادن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در منافذ با قطر کوچک‌تر افزایش یافته و همین امر سبب

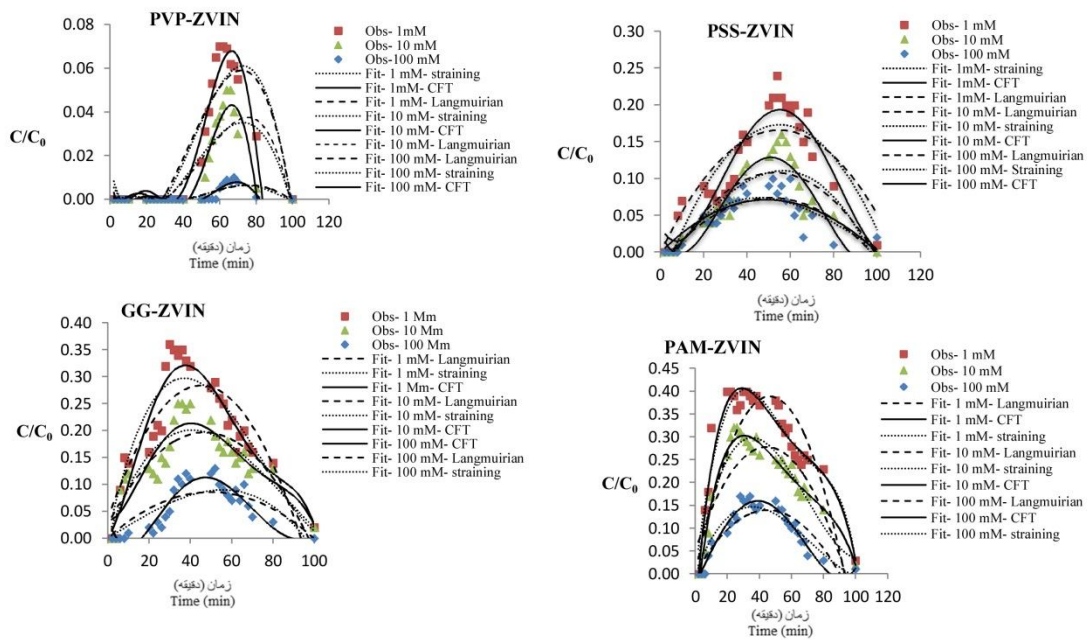
پلی استایرن سولفونات، پلی وینیل پیرولیدون و بدون پوشش به ترتیب بیشترین تا کمترین مقادیر انتقال در ستون شن را داشتند. نتایج نشان داد که نوع نانوذرات و قدرت یونی و اثر متقابل آن دو، تأثیر معنی داری بر انتقال نانوذرات در ستون‌های شن در سطح ۱ درصد داشت. نتایج مقایسه میانگین به روش دانکن نیز نشان داد که نوع نانوذرات و قدرت‌های یونی مختلف تأثیر معنی داری بر انتقال نانوذرات در ستون‌های شن در سطح ۱ درصد داشت. بدین صورت که بیشترین درصد انتقال نانوذرات در قدرت‌های یونی ۱ و سپس قدرت‌های یونی ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار مشاهده شد. این نتایج با نتایج حاصل از مطالعات سایر پژوهشگران بر روی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی همخوانی داشت (۱۱ و ۲۰).

تأثیر قدرت یونی بر انتقال نانوذرات در ستون شن: با افزایش مقادیر قدرت یونی به دلیل کاهش قطر لایه دوگانه پخشیده و غالب شدن نیروهای جاذبه و اندروالی بر نیروهای دافعه الکترواستاتیک، فرآیند مجتمع شدن نانوذرات افزایش یافته که منجر به تشکیل ذرات با اندازه بزرگتر گردید و همین امر سبب کاهش مقادیر غلظت نسبی نانوذرات در زه آب خروجی ستون‌های شن گردید. بر اساس نتایج حاصله از منحنی‌های رخنه، با افزایش مقادیر قدرت یونی از ۱ به ۱۰۰ میلی مولار، غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی اکریلامید، گوارگام، پلی استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون به ترتیب از ۰/۴ به ۰/۱۷، ۰/۳۶ به ۰/۱۲، ۰/۲ به ۰/۰۷ و ۰/۰۷ به ۰/۰۱ کاهش یافت (شکل ۴). پس از پلی اکریلامید، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های گوارگام،



شکل ۳- منحنی رخنه اندازه‌گیری شده و برآورد شده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر اساس غلظت نانوذرات (غلظت نانوذرات ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر، قدرت یونی ۱ میلی مولار کلرید سدیم و ۱ میلی مولار بی‌کربنات سدیم، pH برابر با ۷/۵، داده‌های مشاهده‌ای = Obs، داده‌های برازش شده = Fit، تئوری پالایش = CFT، پالایش فیزیکی = straining، بلوکه شدن لانگمیر = Lungmuirian).

Figure 3. Measured and fitted Breakthrough curve upon to the ZVINS dosage (ZVINS dosage: 1, 2 and 3 g/L, ionic strength of 1 mM sodium chloride and 1 mM sodium bicarbonate, pH=7.5).



شکل ۴- منحنی رخنه اندازه‌گیری شده و برآورد شده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر اساس قدرت یونی (غلظت نانوذرات ۲ گرم در لیتر، قدرت یونی ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار، داده‌های مشاهده‌ای = Obs، داده‌های برازش شده = Fit، تئوری پالایش = CFT، پالایش فیزیکی = straining، بلوکه شدن لانگمیر = Lungmuirian).

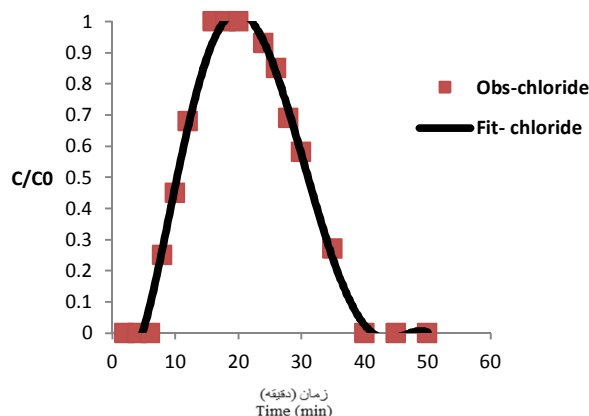
Figure 4. Measured and fitted Breakthrough curve of ZVINs upon to the ionic strength (ZVINs dosage: 2 g/L, ionic strength 1, 10 and 100 Mm, pH=7).

رابطه ۸ محاسبه گردید برای مدل‌های تئوری پالایش (CFT)، پالایش فیزیکی و بلوکه شدن لانگمیر براساس غلظت نانوذرات به ترتیب برابر با ۰/۸۷۸ و ۰/۰۷، ۰/۷۸، ۰/۰۸ و ۰/۶۸۵ و ۰/۱۴ بود (جدول ۳). هم‌چنین مقادیر ضریب تبیین و RMSE برای مدل‌های تئوری پالایش (CFT)، بلوکه شدن لانگمیر و پالایش فیزیکی براساس قدرت یونی به ترتیب برابر با ۰/۸۷۴ و ۰/۰۶، ۰/۶۹۹ و ۰/۱۲ و ۰/۷۸۳ و ۰/۰۷ بود. این موضوع نشان داد که در مدل سینتیک انتقال ذرات، مکانیسم‌های تئوری پالایش، پالایش فیزیکی و محبوس شدن لانگمیر به ترتیب بهترین شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده را داشتند (جدول ۴). منحنی‌های رخنه مربوطه در همه موارد شکل نامتقارنی داشتند (شکل‌های ۳ و ۴). بر اساس مدل تئوری پالایش، اختلاف سرعت حرکت نانوذرات سنتز شده در محیط متخلخل و سیال‌های

شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در ستون شن: نتایج حاصل از شبیه‌سازی انتقال نانوذرات توسط مدل سینتیک انتقال با در نظر گرفتن مکانیسم‌های مختلف برای نگهداشت ذرات در محیط متخلخل و بر اساس رابطه‌های ۱، ۳، ۶ و ۷ نشان داد که با افزایش مقادیر قدرت یونی و غلظت نانوذرات، مقادیر ضریب جذب و پالایش فیزیکی افزایش و مقادیر ضریب واجذب کاهش یافت. مدل‌های تئوری پالایش (CFT)، پالایش فیزیکی و بلوکه شدن لانگمیر مربوط به انتقال نانوذرات مختلف که به ترتیب در رابطه‌های ۲، ۳، ۱، ۶ و ۷ و ۴ و ۵ نمایش داده شده است، به ترتیب دارای بیش‌ترین مقادیر ضریب تبیین و کم‌ترین مقادیر جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) بین داده‌های مشاهده‌ای و شبیه‌سازی شده انتقال نانوذرات بودند (شکل‌های ۳ و ۴ و جدول‌های ۳ و ۴). مقادیر ضریب تبیین و RMSE که از طریق

گوارگام، پلی استایرن سولفونات و پلی وینیل پیرولیدون به ترتیب بیشترین تا کمترین مقدار انتقال را در محیط متخلخل داشتند. تفاوت در مقدار انتقال این نانوذرات وابسته به عواملی مانند میزان پایداری نانوذرات، نوع پوشش نانوذرات، غلظت نانوذرات و قطر هیدرودینامیک نانوذرات بوده که در این مطالعه نانوذرات با پوشش پلی اکریلامید با دارا بودن کمترین مقادیر قطر هیدرودینامیک و بیشترین مقادیر پتانسیل زتا، بیشترین درصد انتقال را در ستون‌های شن داشتند. شکل‌های ۳ و ۴ و جدول‌های ۳ و ۴ به ترتیب منحنی رخنه انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و پارامترهای شبیه‌سازی شده مربوط به آن‌ها را براساس مدل سینتیک انتقال ذرات تک مکانی و رابطه ۱ نشان داده است. از آنجایی که در این مطالعه شرایط اشباع، جریان ماندگار، محیط متخلخل یکنواخت و ستون‌های خاک همگن استفاده گردید، براساس مکانیسم تئوری پالایش، مقادیر قطر ذرات و رطوبت حجمی به دلیل ثابت بودن مقدار، نقشی در تغییرات مقادیر ضریب جذب نداشته و تنها فاکتور مؤثر در این خصوص ضریب چسبندگی خواهد بود که این ضریب در رابطه ۳ نشان داده شده است. تمامی منحنی‌های رخنه شبیه‌سازی شده انتقال نانوذرات دارای اشکال نامتقارن بودند که نشان می‌دهد فرآیندهای جذب و واجذب در سطوح ذرات خاک صورت گرفته و همه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تزریق شده در ستون‌های شن انتقال نیافته و مقادیر انتقالی در همه موارد کم‌تر از یک بوده است (۶ و ۷). شکل منحنی رخنه کلر در همه موارد به صورت متقارن بوده که بیانگر عدم واکنش‌پذیری آن با محیط متخلخل، همگن بودن محیط متخلخل و عدم جریان ترجیحی در ستون شن می‌باشد. همچنین در این منحنی غلظت نسبی به حداکثر مقدار خود یعنی ۱ می‌رسد که خود گواهی بر غیرواکنش‌پذیر بودن کلرید می‌باشد (شکل ۵).

محیط و همچنین تفاوت گشتاور و اینرسی ذرات متحرک در محیط سبب جذب و بارگذاری نانوذرات در سطوح ذرات شن خواهد شد. سایر فرآیندهای نگهداشت ذرات مانند مجتمع شدن، پالایش فیزیکی و بلوکه شدن نانوذرات در این مدل نقش چندانی نخواهند داشت. نتایج این مطالعه نشان داد که مقادیر ضریب جذب با افزایش غلظت نانوذرات و قدرت یونی محلول افزایش یافت. همچنین بر اساس نوع پلیمر مورد استفاده در پوشش‌دار کردن نانوذرات، مقادیر ضریب جذب تغییر یافت به طوری که بیشترین مقادیر ضریب جذب به ترتیب مربوط به نانوذرات با پوشش PVP، PSS، GG و PAM بود (جدول ۳). در همه تیمارها مقادیر مربوط به ضریب جذب نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده بسیار بیش‌تر از مقادیر ضریب واجذب بود که بیانگر آن است که تمایل نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به جذب در سطوح ذرات خاک بسیار بیش‌تر از دفع آن است (جدول‌های ۳ و ۴). به همین دلیل است که در فرآیند انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی باید از پلیمرهای مناسب در راستای جلوگیری و کاهش جذب نانوذرات در سطوح ذرات شن اقدام نمود. پلیمرهای مربوطه با ایجاد لایه‌های پوششی در اطراف سطوح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و تشکیل لایه‌های عایق و بازدارنده، از فرآیندهای مجتمع شدن و جذب نانوذرات در سطوح ذرات شن جلوگیری می‌نمایند. پلیمرهای با بار منفی مانند پلی استایرن سولفونات در این مطالعه از طریق ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین نانوذرات و سطوح ذرات شن و پلیمرهای با بار خنثی مانند گوارگام، پلی اکریلامید و پلی وینیل پیرولیدون از طریق دافعه استریک یا همان ایجاد ممانعت‌های فضایی در اثر حضور پلیمر مربوطه در سطوح نانوذرات این مهم را بر عهده دارند (۲۴، ۲۶ و ۲۷). به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با پوشش‌های پلی اکریلامید،



شکل ۵- منحنی رخنه انتقال کلر در ستون‌های شن (غلظت کلرید کلسیم ۰/۰۵ مولار، داده‌های مشاهده‌ای = Obs، داده‌های برازش داده‌شده = Fit).

Figure 5. Measured and fitted Breakthrough curve of chloride transport in sand columns (calcium chloride dosage 0.05 molar).

است. همان‌طور که از نتایج جدول پیداست معادله CDE به نحو احسن بر داده‌های حاصل از آزمایش برازش داده شده است که ضریب تبیین ( $R^2$ ) بالای حاصل از مدل، خود گواه آن است.

جدول ۲ نتایج مربوط به پارامترهای انتقال کلراید در ستون‌های شن شامل ضریب پخشیدگی، سرعت منفذی و ضریب انتشارپذیری حاصل‌شده از برنامه CXTFIT که به‌منظور محاسبه پارامترهای ورودی مدل HYDRUS-1D به‌کار می‌رود را نشان داده

جدول ۲- پارامترهای انتقال کلراید در محیط متخلخل توسط برنامه CXTFIT.

Table 2. Chloride transport parameters in porous media using CXTFIT software.

$R^2$	ضریب انتشارپذیری Dispersivity coefficient ( $cm \lambda = D/v$ )	ضریب پخشیدگی Diffusivity coefficient ( $cm^2 sec^{-1}$ )	سرعت منفذی Pore velocity ( $cm sec^{-1}$ )	ستون شن Sand column
0.995	0.128	0.00811	0.0633	1
0.992	0.134	0.00734	0.0544	2
0.983	0.121	0.00755	0.0619	3
0.927	0.07	0.00452	0.0587	4
0.970	0.06	0.00311	0.0495	5
0.987	0.12	0.00612	0.0510	6
0.979	0.08	0.00291	0.0359	7
0.992	0.06	0.00157	0.0258	8
0.962	0.168	0.00692	0.0411	9
0.974	0.175	0.00546	0.0311	10
0.936	0.06	0.00171	0.0248	11
0.951	0.193	0.00213	0.0110	12
0.967	0.07	0.00414	0.0579	13
0.955	0.08	0.00383	0.0443	14
0.983	0.09	0.00535	0.0551	15
0.925	0.156	0.00722	0.0462	16
0.937	0.17	0.00656	0.0386	17
0.966	0.244	0.00318	0.0130	18
0.933	0.197	0.00469	0.0238	19
0.980	0.207	0.00530	0.0256	20
0.954	0.163	0.00558	0.0341	21
0.919	0.386	0.00406	0.0105	22
0.979	0.436	0.00916	0.0210	23
0.941	0.556	0.00785	0.0141	24

جدول ۳- پارامترهای شبیه‌سازی شده انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توسط مدل سینتیک انتقال ذرات بر اساس غلظت نانوذرات.

Table 3. Simulated transport parameters of ZVINs using Kinetic model upon to the ZVINs dosage.

RMSE	پالایش فیزیکی Physical straining				بلوکه شدن لاگموریر Lungmuirian blocking				تئوری پالایش Colloid filtration theory				غلظت Dosage (g/L)	
	R <sup>2</sup>	K <sub>str</sub>	K <sub>d</sub>	K <sub>a</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub>	K <sub>a</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub>	K <sub>a</sub>		
0.08	0.853	3.03×10 <sup>-4</sup>	3.27×10 <sup>-7</sup>	2.69×10 <sup>-3</sup>	0.07	0.844	2.13×10 <sup>-7</sup>	2.48×10 <sup>-3</sup>	0.05	0.933	2.35×10 <sup>-8</sup>	2.12×10 <sup>-3</sup>	PVP	1
0.08	0.743	3.13×10 <sup>-5</sup>	5.46×10 <sup>-6</sup>	1.66×10 <sup>-4</sup>	0.09	0.705	4.12×10 <sup>-6</sup>	1.95×10 <sup>-4</sup>	0.08	0.733	3.33×10 <sup>-7</sup>	2.77×10 <sup>-4</sup>	PSS	
0.07	0.885	5.77×10 <sup>-6</sup>	6.61×10 <sup>-5</sup>	2.05×10 <sup>-6</sup>	0.08	0.727	5.15×10 <sup>-5</sup>	1.88×10 <sup>-6</sup>	0.05	0.917	5.32×10 <sup>-6</sup>	1.97×10 <sup>-6</sup>	GG	
0.08	0.755	3.02×10 <sup>-8</sup>	3.83×10 <sup>-3</sup>	2.14×10 <sup>-7</sup>	0.13	0.523	2.58×10 <sup>-3</sup>	1.24×10 <sup>-7</sup>	0.07	0.879	5.17×10 <sup>-4</sup>	1.94×10 <sup>-7</sup>	PAM	
0.08	0.852	5.41×10 <sup>-4</sup>	2.18×10 <sup>-7</sup>	3.21×10 <sup>-7</sup>	0.07	0.832	1.75×10 <sup>-7</sup>	2.77×10 <sup>-3</sup>	0.06	0.892	1.78×10 <sup>-8</sup>	2.86×10 <sup>-3</sup>	PVP	2
0.05	0.939	4.67×10 <sup>-5</sup>	3.28×10 <sup>-6</sup>	2.73×10 <sup>-4</sup>	0.07	0.896	3.28×10 <sup>-6</sup>	2.39×10 <sup>-4</sup>	0.04	0.964	3.15×10 <sup>-7</sup>	3.14×10 <sup>-4</sup>	PSS	
0.12	0.552	6.41×10 <sup>-6</sup>	4.38×10 <sup>-5</sup>	4.15×10 <sup>-6</sup>	0.21	0.474	4.74×10 <sup>-5</sup>	5.15×10 <sup>-6</sup>	0.07	0.868	4.48×10 <sup>-6</sup>	2.58×10 <sup>-6</sup>	GG	
0.06	0.932	5.47×10 <sup>-8</sup>	2.60×10 <sup>-3</sup>	2.70×10 <sup>-7</sup>	0.16	0.651	1.11×10 <sup>-3</sup>	1.88×10 <sup>-7</sup>	0.05	0.943	2.13×10 <sup>-4</sup>	2.77×10 <sup>-7</sup>	PAM	3
0.13	0.624	6.82×10 <sup>-4</sup>	1.11×10 <sup>-7</sup>	4.38×10 <sup>-3</sup>	0.17	0.552	1.04×10 <sup>-7</sup>	4.13×10 <sup>-3</sup>	0.06	0.811	1.02×10 <sup>-8</sup>	4.38×10 <sup>-3</sup>	PVP	
0.13	0.673	6.41×10 <sup>-5</sup>	1.19×10 <sup>-6</sup>	3.55×10 <sup>-4</sup>	0.08	0.728	1.09×10 <sup>-6</sup>	5.65×10 <sup>-4</sup>	0.07	0.859	1.11×10 <sup>-7</sup>	5.61×10 <sup>-4</sup>	PSS	
0.14	0.640	8.19×10 <sup>-6</sup>	1.02×10 <sup>-5</sup>	5.49×10 <sup>-6</sup>	0.15	0.567	3.06×10 <sup>-5</sup>	6.22×10 <sup>-6</sup>	0.07	0.808	2.13×10 <sup>-6</sup>	4.36×10 <sup>-6</sup>	GG	
0.07	0.914	6.62×10 <sup>-8</sup>	1.17×10 <sup>-3</sup>	4.33×10 <sup>-7</sup>	0.08	0.742	0.89×10 <sup>-3</sup>	5.01×10 <sup>-7</sup>	0.05	0.938	1.06×10 <sup>-4</sup>	4.69×10 <sup>-7</sup>	PAM	

جدول ۴- پارامترهای شبیه‌سازی شده انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توسط مدل سینتیک انتقال ذرات بر اساس قدرت یونی.

Table 4. Simulated transport parameters of ZVFNs using Kinetic model upon to the ionic strength.

RMSE	پالایش فیزیکی Physical straining				بلوکه شدن لانگمویر Langmuirian blocking				تئوری پالایش Colloid filtration theory				نانوذرات Nanoparticles	قدرت یونی IS (mM) <sup>ه</sup>
	R <sup>2</sup>	K <sub>sr</sub>	K <sub>d</sub>	K <sub>a</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub>	K <sub>a</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub>	K <sub>a</sub>		
0.07	0.855	3.24×10 <sup>-4</sup>	3.15×10 <sup>-7</sup>	2.26×10 <sup>-3</sup>	0.06	0.835	3.04×10 <sup>-7</sup>	2.11×10 <sup>-3</sup>	0.04	0.961	2.78×10 <sup>-8</sup>	2.43×10 <sup>-3</sup>	PVP	
0.08	0.787	4.91×10 <sup>-5</sup>	6.17×10 <sup>-6</sup>	2.44×10 <sup>-4</sup>	0.09	0.740	5.17×10 <sup>-6</sup>	2.69×10 <sup>-4</sup>	0.06	0.881	3.58×10 <sup>-7</sup>	3.12×10 <sup>-4</sup>	PSS	1
0.08	0.833	6.11×10 <sup>-6</sup>	7.76×10 <sup>-5</sup>	2.45×10 <sup>-6</sup>	0.08	0.707	6.20×10 <sup>-5</sup>	2.18×10 <sup>-6</sup>	0.07	0.876	6.11×10 <sup>-6</sup>	2.61×10 <sup>-6</sup>	GG	
0.06	0.918	3.14×10 <sup>-8</sup>	4.11×10 <sup>-3</sup>	2.26×10 <sup>-7</sup>	0.11	0.609	3.37×10 <sup>-3</sup>	1.32×10 <sup>-7</sup>	0.05	0.941	6.59×10 <sup>-4</sup>	2.52×10 <sup>-7</sup>	PAM	
0.06	0.716	4.71×10 <sup>-4</sup>	2.13×10 <sup>-7</sup>	2.91×10 <sup>-3</sup>	0.07	0.709	2.16×10 <sup>-7</sup>	3.08×10 <sup>-3</sup>	0.05	0.932	2.31×10 <sup>-8</sup>	3.17×10 <sup>-3</sup>	PVP	
0.09	0.738	5.27×10 <sup>-5</sup>	4.53×10 <sup>-6</sup>	2.87×10 <sup>-4</sup>	0.08	0.724	4.63×10 <sup>-6</sup>	3.18×10 <sup>-4</sup>	0.07	0.851	3.13×10 <sup>-7</sup>	3.72×10 <sup>-4</sup>	PSS	10
0.08	0.769	7.29×10 <sup>-6</sup>	5.45×10 <sup>-5</sup>	4.71×10 <sup>-6</sup>	0.09	0.711	5.11×10 <sup>-5</sup>	6.21×10 <sup>-6</sup>	0.08	0.788	5.82×10 <sup>-6</sup>	3.39×10 <sup>-6</sup>	GG	
0.05	0.912	6.81×10 <sup>-8</sup>	2.38×10 <sup>-3</sup>	3.13×10 <sup>-7</sup>	0.08	0.718	1.59×10 <sup>-3</sup>	2.71×10 <sup>-7</sup>	0.04	0.965	3.12×10 <sup>-4</sup>	3.14×10 <sup>-7</sup>	PAM	
0.11	0.613	7.12×10 <sup>-4</sup>	1.06×10 <sup>-7</sup>	3.48×10 <sup>-3</sup>	0.16	0.590	1.93×10 <sup>-7</sup>	4.25×10 <sup>-3</sup>	0.06	0.809	1.79×10 <sup>-8</sup>	5.69×10 <sup>-3</sup>	PVP	
0.08	0.740	6.66×10 <sup>-5</sup>	1.88×10 <sup>-6</sup>	4.13×10 <sup>-4</sup>	0.10	0.712	2.18×10 <sup>-6</sup>	7.02×10 <sup>-4</sup>	0.1	0.681	1.29×10 <sup>-7</sup>	6.21×10 <sup>-4</sup>	PSS	100
0.12	0.661	9.63×10 <sup>-6</sup>	2.19×10 <sup>-5</sup>	5.84×10 <sup>-6</sup>	0.14	0.630	4.16×10 <sup>-5</sup>	7.14×10 <sup>-6</sup>	0.06	0.872	3.22×10 <sup>-6</sup>	5.14×10 <sup>-6</sup>	GG	
0.07	0.862	8.87×10 <sup>-8</sup>	1.53×10 <sup>-3</sup>	5.07×10 <sup>-7</sup>	0.08	0.713	1.16×10 <sup>-3</sup>	6.63×10 <sup>-7</sup>	0.05	0.944	3.34×10 <sup>-4</sup>	5.49×10 <sup>-7</sup>	PAM	



صفر ظرفیتی به درک مکانیسم‌های کنترل‌کننده انتقال و نگهداشت نانوذرات در خاک کمک می‌کند.

### تقدیر و تشکر

از همه حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه شهید چمران اهواز تقدیر و تشکر می‌گردد. از پرسنل محترم آزمایشگاه آب و خاک مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی شهرکرد به‌ویژه جناب آقای مهندس فرزانه به‌خاطر همکاری در انجام آنالیز نمونه‌های آب و خاک قدردانی می‌گردد.

### داده‌ها و اطلاعات

منبع اطلاعات و داده‌های این تحقیق برگرفته از رساله دکترای تخصصی گروه علوم و مهندسی خاک (گرایش فیزیک و حفاظت خاک) دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز بوده و بخش عمده‌ای از آزمایش‌ها و آنالیزهای آن در آزمایشگاه آب و خاک مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی شهرکرد انجام گردیده است.

### تعارض منافع

در این مقاله تعارض منافی وجود ندارد و این مسأله مورد تأیید همه نویسندگان است.

### نتیجه‌گیری کلی

بر اساس نتایج حاصله با کاربرد پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌اکریلامید و پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلیمر گوارگام، انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمرهای مذکور در ستون‌های شن افزایش یافت. نتایج انتقال نانوذرات در ستون‌های شن نشان داد که نانوذرات با پوشش‌های پلی‌اکریلامید، گوارگام، پلی‌استایرن سولفونات، پلی‌وینیل‌پیرولیدون و بدون پوشش به‌ترتیب بیش‌ترین تا کم‌ترین انتقال را در ستون‌های شن داشتند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمر گوارگام کارایی بالایی در پایدارسازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی داشته به‌طوری‌که پس از پلی‌اکریلامید بیش‌ترین انتقال را در ستون‌های شن به خود اختصاص داد. بنابراین پلیمر گوارگام به‌دلیل خواص طبیعت دوست، غیر سمی، ارزان، زیست‌تخریب‌پذیر و گرانبه‌تر دینامیک پایین را می‌توان در مقیاس‌های بزرگ برای حذف آلاینده‌های منابع آب‌و‌خاک استفاده کرد. نتایج شبیه‌سازی انتقال نانوذرات با مدل سینتیک جذب-واجذب نشان داد مکانیسم‌های تئوری پالایش، پالایش فیزیکی و محبوس شدن لانگمیر به‌ترتیب بهترین برآورد انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده را داشتند. به‌طورکلی شبیه‌سازی انتقال نانوذرات آهن

### منابع

- Adamczyk, Z., Siwek, B., Zembala, M., and Belouschek, P. 1994. Kinetics of localized adsorption of colloid particles. *Advance in Colloid and Interface Science*. 48: 151-280.
- Bradford, S.A., Šimůnek, J., Bettahar, M., van Genuchten, M.Th., and Yates, S.R. 2003. Modeling colloid attachment, straining and exclusion in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*. 37: 2242-2250.
- Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M., and Hofmann, T. 2008. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology*. 17: 326-343.
- Cirtiu, C.M., Raychoudhury, T., Ghoshal, S., and Moores, A. 2011. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post- grafted with common polymers. *Colloids and Surfaces. a: Physicochem*. 390: 1-3. 95-104.

5. Darlington, T.K., Neigh, A.M., Spencer, M.T., Guyen, O.T.N., and Oldenburg, S.J. 2009. Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil. *Environ Toxicol. Chem.* 28: 1191-1199.
6. Duan, R., Dong, Y., and Zhang, Q. 2018. Characteristics of Aggregate Size Distribution of Nanoscale Zero-Valent Iron in Aqueous Suspensions and Its Effect on Transport Process in Porous Media. *Water.* 10: 6. 1-14.
7. Esfahani, A.R., Firouzi, A.F., Sayyad, G., and Kiasat, A.R. 2014. Transport and retention of polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles in saturated porous media: effects of initial particle concentration and ionic strength. *J. Ind. Eng. Chem.* 20: 5. 2671-2679.
8. 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. J. Belgium.* 23: 167-174.
9. Jiemvarangkul, P., Zhang, W.X., and Lien, H.L. 2011. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chem. Engin. J.* 170: 482-491.
10. Johnson, P.R., and Elimelech, M. 1995. Dynamics of colloid deposition in porous media: blocking based on random sequential adsorption. *Langmuir.* 11: 801-812.
11. Kanel, S.R., Nepal, D., Manning, B., and Choi, H. 2007. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation. *Nanoparticle Research.* 9: 725-735.
12. Khalil, A., Eljamal, O., Eljamal, R., Sugihara, Y., and Matsunaga, N. 2018. Treatment and regeneration of nanoscale zero-valent iron spent in water remediation. *Evergreen.* 04: 01. 21-28.
13. Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., and Lead, J.R. 2008. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability and effects. *Environ Toxicol Chem.* 27: 1825-1851.
14. Kouhiyan Afzal, M.T., Farrokhan Firouzi, A., and Taghavi, M. 2017. Synthesis of bare and four different polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles and their efficiency on hexavalent chromium removal from aqueous solutions. *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2: 4. 278-289.
15. Kuhnan, F., Bhattacharjee, B.K., Elimelech, M., and Kretzschmar, R. 2000. Transport of iron oxide colloid in packed quartz sand media: monolayer and multilayer deposition. *J. Coll. Interface Sci.* 231: 1. 32-41.
16. Pehnrat, T., Saleh, Sirk, N., Kim, H.J., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. 2008. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanoparticle Res.* 10: 5. 795-814
17. Lin, Y.H., Tseng, H.H., Wey, M.Y., and Lin, M.D. 2010. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Science of the Total Environment.* 408: 10. 2260-2267.
18. Petosa, A.R., Jaisi, D.P., Quevedo, I.R., Elimelech, M., and Tufenkji, N. 2010. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environmental Science and Technology.* 44: 17. 6532-6549.
19. Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. 2009. Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe<sup>0</sup> nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 43: 507-1514.
20. Ramazanpour Esfahani, A., Farrokhan Firouzi, A., Sayyad, Gh., and Kiasat, A.R. 2013. Transport and retention of polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles in saturated porous media: Effects of initial particle concentration and ionic strength. *J. Indus. Engin. Chem.* 20: 5. 2671-2679.

21. Raychoudhury, T., Naja, G., and Ghoshal, S. 2010. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *J. Contamin. Hydrol.* 118: 3-4. 143-151.
22. Singh, R., and Misra, V. 2016. Stabilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles: Role of Polymers and Surfactants. P 985-1007, In: Aliofkhazraei M. (eds) *Handbook of Nanoparticles*. Springer International Publishing, Switzerland.
23. 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, CA, USA, 296p.
24. Tiraferri, A., and Sethi, R. 2013. Enhanced transport of zero-valent iron nanoparticles in saturated porous media by Guar gum. *J. Nanopart. Res.* 11: 635-645.
25. 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. 137. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, CA, 121p.
26. Xue, D., and Sethi, R. 2012. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *J. Nanopart Res.* 14: 1239.
27. Yang, Z., Qiu, X., Fang, Z., and Pokeung, T. 2015. Transport of nano zero-valent iron supported by mesoporous silica microspheres in porous media. *Water Science and Technology.* 71: 12. 1800-1805.



## Simulation transport of biodegradable and green zerovalent iron nanoparticles in sandy soil under saturated steady state flow conditions

M.T. Kouhiyan Afzal<sup>1</sup>, \*A. Farrokhian Firouzi<sup>2</sup> and M. Taghavi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Graduate, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz,

<sup>2</sup>Associate Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz,

<sup>3</sup>Assistant Prof., Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz

Received: 03.07.2020; Accepted: 08.26.2020

### Abstract

**Background and Objectives:** One of the newest techniques for pollutant removal from soil and water resources is utilizing nanotechnology. Application of zerovalent iron nanoparticles (ZVINS) for filtration of soil and water resources is growing as fast as possible due to non-toxic, high reactivity, high surface area, and high adsorbent power characteristics. By increasing ZVINS transport, the reduction and removal efficiency of different pollutants from the goal media will increase. So analyzing the effective factors on ZVINS mobility and transport and realizing the effective mechanisms on ZVINS transport and retention of them in the soil is so vital. Utilizing the guar gum as the natural and green polymer will cause to improve the ZVINS stability. The guar gum as a water soluble and natural polymer from polysaccharide groups has beneficial characteristics comprising of non-toxic, hydrophilic, high stability, low sedimentation due to high static viscosity, low injection pressure due to low dynamic viscosity and especially non-expensive and reducing project costs. The objective of this research was to simulate biodegradable polymer stabilized ZVINS transport in sand columns using HYDRUS-1D software and investigation the effects of initial particles concentration and ionic strength on ZVINS transport and retention in porous media.

**Materials and Methods:** The ZVINS were synthesized using chemical reduction of ferrous sulfate by sodium borohydride. In this research, five different ZVINS stabilized with different polymers including biodegradable polyacrylamide (PAM) and polyvinylpyrrolidone (PVP), green natural guar gum (GG) and polystyrene sulfonate (PSS), and bare zero-valent iron nanoparticles were synthesized for preventing ZVINS from being aggregated. The ZVINS were injected in the sand columns in the form of pulse input for a fixed period of time (15 minutes.) using peristaltic pump. The research was conducted using two separate factorial experiments designs as a completely randomized with two factors and three replications (factors of experiment 1: ZVINS types and ZVINS dosages; factors of experiment 2: ZVINS types and ionic strength). Transport of ZVINS and chloride ( $Cl^{-1}$ ) were simulated by HYDRUS-1D and CXTFIT software, respectively. Kinetic attachment-detachment model colloid with filtration theory (CFT), physical straining, lungmuirian, and blocking models were used to simulate ZVINS transport in soil.

**Results:** The results revealed that with increasing ZVINS concentration and solution ionic strength, the ZVINS transport in the sand columns decreased. The results also indicated that colloid filtration theory (CFT), physical straining and lungmuirian blocking mechanisms had

\* Corresponding Author; Email: a.farrokhian@scu.ac.ir

more accurate to predict ZVINS transport in the porous media, respectively. The results showed that PAM, PVP, PSS, GG stabilized ZVINS and the bare ones had maximum transport in sand columns, respectively.

**Conclusion:** Transport of ZVINS in the sand columns were increased by stabilizing and application of biodegradable polyacrylamide (PAM), polyvinylpyrrolidone (PVP) and Gurgum (GG) coatings as natural and green biopolymers. The findings of this research showed that applying of guar gum as a natural and green polymer improves the ZVINS stability. Therefore, current polymer is a suitable substitute for artificial polymers. The results also revealed that guar gum due to non- expensive, non-toxic, abundance, and low dynamic viscosity could be used as the ZVINS stabilizer for field scales; therefore, the field injection and target pollutants reduction costs would be diminished as a result. Overall, simulation ZVINS transport is so vital for understanding of mechanisms which control ZVINS transport and retention in soil.

**Keywords:** Guar gum, Sand column, Simulating, Transport, Zerovalent iron nanoparticles

