

تأثیر غلظت پس‌زمینه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم بر انتقال آن‌ها در خاک‌های غیراشباع

سمیرا امید، بیژن قهرمان¹ و امیر فتوت و کامران داوری

دانشجوی دکتری، دانشگاه فردوسی مشهد؛ samira.omidi@mail.um.ac.ir

استاد گروه مهندسی آب، دانشگاه فردوسی مشهد؛ bijangh@um.ac.ir

استاد گروه خاک، دانشگاه فردوسی مشهد؛ afotovat@um.ac.ir

استاد گروه مهندسی آب، دانشگاه فردوسی مشهد؛ kamdav@um.ac.ir

دریافت: 97/11/9 و پذیرش: 98/4/12

چکیده

برای مدیریت هر دو جنبه مثبت و منفی کاربرد مواد نانو هنگام ورود به سامانه‌های طبیعی، اطلاع از نحوه توزیع و سرنوشت این مواد در این سامانه‌ها ضرورت دارد. در این باره، غلظت پس‌زمینه نانوذرات یکی از عوامل مؤثر بر فرایند انتقال است. در این تحقیق، به منظور بررسی اثر غلظت پس‌زمینه بر انتقال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، ابتدا انتقال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در قالب آزمایش‌های ستونی خاک دست‌نخورده در دبی‌های مختلف جریان بررسی شد. دبی به ترتیب برابر با هدایت هیدرولیکی اشباع (جریان اشباع)، 0/9، 0/7 و 0/5 برابر هدایت هیدرولیکی اشباع خاک (جریان غیراشباع) توسط پمپ پریستالتیک (BT100-1F) به ستون‌های خاک اضافه شد. سپس به منظور بررسی اثر آزمایش اول (غلظت پس‌زمینه بعد از آزمایش اول) روی آزمایش‌های بعدی، در یک ستون پس از آزمایش جریان اشباع و اندازه‌گیری محلول خروجی و تعیین غلظت نانوذرات TiO_2 در آن به عنوان تابعی از زمان، جریان با دبی‌های در واحد سطح به ترتیب 420، 540 و 300 میکرولیتر بر دقیقه که به ترتیب معادل 0/9، 0/7 و 0/5 برابر هدایت هیدرولیکی اشباع هستند، برقرار شد. پارامترهای تبیین‌کننده انتقال نانوذرات با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری شده منحنی‌های رخنه بر مبنای مدل جذب تک مکانی و مدل جذب سینتیک تک مکانی برآورد شدند. در دبی 540 میکرولیتر بر دقیقه (0/9 Ks) میزان نانوذرات TiO_2 خروجی از ستون نسبت به شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه کم‌تر بود (9% نسبت به 17/2%). دلیل این نتیجه افزایش غلظت نانوذرات و بنابراین احتمال برخورد بیش‌تر و تشکیل انبوه‌های بزرگ‌تر بود که سبب به دام افتادن آن‌ها در منافذ خاک می‌شود. با کاهش دبی جریان از 540 به 420 (0/7 Ks) و سپس 300 میکرولیتر بر دقیقه (0/5 Ks)، نسبت به شرایطی که غلظت پس‌زمینه در ستون خاک وجود نداشت به دلیل افزایش نانوذرات در ستون خاک و کمبود مکان جذب برای آن‌ها، نانوذرات بیشتری وارد زهاب خروجی از ستون شد (به ترتیب 4% و 6% نسبت به 3/5% و 2/9%). بنابراین، با توجه به تأثیری که غلظت پس‌زمینه نانوذرات بر انتقال آن‌ها در خاک دارد باید در پروژه‌های پاک‌سازی خاک و آب‌های آلوده که از نانوذره TiO_2 استفاده می‌شود، ابتدا غلظت زمینه این نانوذره در محیط تعیین و تأثیر آن نیز بر فرایند انتقال بسته به شدت جریان ورودی لحاظ شود. در مدل سینتیک جذب تک مکانی با لحاظ شدن ضریب و جذب نانوذرات TiO_2 ، نتایج تخمین میزان انتقال نانوذرات از ستون خاک با $R^2 > 0/89$ همچنین ME و RMSE بسیار کم‌تر از مدل جذب تک مکانی در تمام نرخ‌های جریان، بهبود قابل توجهی یافت.

واژه‌های کلیدی: جذب، واجذب، انبوه، غیراشباع، منحنی رخنه

¹ نویسنده مسئول، آدرس: مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی آب

مقدمه

براساس تعریف کمیسیون اروپا، نانومواد به عنوان مواد حاوی ذرات با یک یا چند بعد خارجی در دامنه اندازه 1-100 نانومتر تعریف شده است (کمیسیون اروپا، 2011). در سال‌های اخیر پیشرفت‌های سریع فناوری نانو، تحولات عظیمی را در زمینه‌های محیط‌زیست، پزشکی و دارو، کشاورزی، صنعت و علوم دیگر در پی داشته است (دانالدسن و همکاران، 2010؛ ورهیت و همکاران، 2007). پیش بینی شده است تولید محصولات فناوری نانو در سال‌های 2011-2020 به بیش از 58000 تن افزایش یابد (ناوارو و همکاران، 2008). با توجه به پیش‌بینی حجم بالای تولید و استفاده گسترده از نانو مواد مهندسی، به ناچار این مواد در فرآیند تولید، حمل و نقل، استفاده و یا دفع، وارد محیط‌زیست (آب، خاک، اتمسفر، جانداران) می‌شوند. منابع اصلی و ثابت انتشار نانومواد، تجهیزات تولیدی و تصفیه‌خانه‌ها هستند. در مطالعات انجام‌شده در پساب خروجی تصفیه‌خانه ایالات متحده و سوئیس نانوذرات TiO_2 ، Ag ، CNT ، ZnO و فولرین در غلظت ng/L وجود داشته است (استون و همکاران، 2010). به‌علاوه استفاده از نانوذرات فلزی در تصفیه آب یکی از منابع مهم انتشار این ذرات تلقی می‌شوند (مانند نانوذرات آهن صفر ظرفیتی) (بوتس و کلیت، 2010؛ فرح و همکاران، 2015). انتشار نانومواد به محیط‌زیست از منابع فرعی ممکن است به علت نشت یا استفاده از محصولات حاوی نانومواد مانند رنگ‌ها، لاک‌ها، لوازم آرایشی و مواد ضدعفونی‌کننده باشد.

انتشار سهوی این ذرات نیز می‌تواند حین تولید یا ساخت محصولات نانویی انجام شود. TiO_2 موجود در رنگ‌های ساختمانی (رنگ سفید) از طریق بارندگی می‌تواند وارد آب‌های سطحی شود (آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده، 2007؛ کایقو همکاران، 2008). گزارش‌ها، حاکی از وجود نانوخوشه‌ها و ترکیبات چند هسته‌ای آلومینیوم (Al_{13} یا Al_{30}) سولفیدها (Cu_4S_6) در آب‌های طبیعی هستند (کلاین و همکاران، 2012). برخی از مواد ساخته‌شده از نانو به‌صورت کاملاً عمدی، به‌عنوان مثال برای پاک‌سازی سطح زمین و آب‌های آلوده، به محیط‌زیست انتشار می‌یابند (تسکو و همکاران، 2012؛ گریگر و همکاران، 2010). نانومواد که در ساخت‌وساز به کار می‌روند، در مرحله ساخت و ساز، تعمیر، نوسازی و (به‌طور عمده) فعالیت‌های تخریب موجب انتشار نانومواد می‌شوند. قبل از دفن، برخی از زباله‌های حاوی نانومواد، خرد شده و در مکانی جمع‌آوری، دفن و سوزانده می‌شوند که این مراحل می‌تواند از مسیرهای رایج انتشار

نانومواد به محیط‌زیست باشد (نانسی و همکاران، 2007؛ رکول و همکاران، 2011). سایش و خوردگی محصولات نانویی نیز می‌تواند سبب انتشار نانومواد به محیط‌زیست شود (هارتمن و همکاران، 2014). با توجه به این‌که خاک‌ها یکی از منابع در معرض دائم آلودگی عمدی یا سهوی به نانوذرت می‌باشند. علاوه بر بررسی شرایط مختلف مؤثر بر انتقال نانوذرات در محیط متخلخل خاک، باید تأثیر غلظت پس‌زمینه نانوذرات بر انتقال آن‌ها نیز بررسی شود. مطالعات متعددی به بررسی تأثیر غلظت آلاینده‌های مختلف خاک بر انتقال آن‌ها صورت گرفته است (براکنریج و کراکت، 1995؛ چن و همکاران، 2001؛ سو و یانگ، 2008؛ ساعدپناه و همکاران، 1397) ولی در زمینه بررسی تأثیر غلظت پس‌زمینه نانوذرات بر انتقال آن‌ها در خاک تاکنون مطالعه‌ای انجام نشده است. تنها در مطالعات محدودی به بررسی تأثیر غلظت نانوذرات در سوسپانسیون ورودی به ستون‌های خاک، آن هم بر روی خاک‌های دست خورده و دانه‌ای و بیش‌تر در شرایط اشباع پرداخته شده است (وانگ و همکاران، 2008b؛ بردفورد و همکاران، 2009؛ چاودری و همکاران، 2011؛ جیانگ و همکاران، 2017). بنابراین لازم است اثر غلظت زمینه بر انتقال نانو ذرات در شرایط غیراشباع و بر روی نمونه‌های خاک طبیعی و دست‌نخورده انجام شود. هدف از تحقیق حاضر، بررسی اثر غلظت پس‌زمینه در دبی‌های مختلف جریان بر انتقال نانوذرات، همچنین تعیین منحنی-های رخنه و پارامترهای انتقال نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم در شرایط غیراشباع در قالب آزمایش‌های ستونی خاک دست‌نخورده است.

مواد و روش

آماده‌سازی سوسپانسیون نانوذرات

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (خریداری شده از شرکت پیشگامان نانومواد ایرانیان) با اندازه ذره 10-25 نانومتر، فاز آاناتاز با درجه خلوص بیش‌تر از 99%، سطح ویژه 200-240 مترمربع در گرم برای این مطالعه استفاده شد. پراکندگی سوسپانسیون نانوذرات در لوله‌های فالكون 50 میلی‌لیتری ته‌مخروطی انجام شد. برای تهیه سوسپانسیون با غلظت 0/7 گرم بر لیتر، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در 40 میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه (محیط پراکندگی) با pH برابر 5/8، در دمای 24 درجه سلسیوس، پراکنده شدند. از حمام التراسوند (Fungilab UE SFD Ultrasonic cleaner) با توان 90 وات به مدت 30 دقیقه، برای فراصوت نانوذرات استفاده شد. پس از فراصوت سوسپانسیون در مکانی بدون حرکت قرار داده شد. پس از پایداری (روز سوم تا دهم)، قسمتی از سوسپانسیون که

آماده‌سازی ستون‌های خاک برای آزمایش انتقال نانوذرات

نمونه‌های خاک دست‌نخورده (با سه تکرار) با فرو کردن لوله‌های استوانه‌ای از جنس PVC، با ارتفاع 30 سانتی‌متر (ارتفاع خاک 20 سانتی‌متر و 10 سانتی‌متر ارتفاع آزاد) و قطر داخلی 6/6 سانتی‌متر، در خاک (شکل 1) و خارج کردن خاک اطراف لوله (به نسبت مساوی از اعماق مختلف) به منظور بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک، از محوطه ایستگاه هواشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.



شکل 1- تهیه نمونه‌های خاک دست‌نخورده (با سه تکرار) با فرو کردن لوله‌های استوانه‌ای از جنس PVC در خاک

ساعت اشباع شدند، سپس به آن‌ها زمان داده شد (24 تا 48 ساعت) تا آب ثقیلی از انتهای ستون‌ها تخلیه شود.

اثر غلظت پس‌زمینه

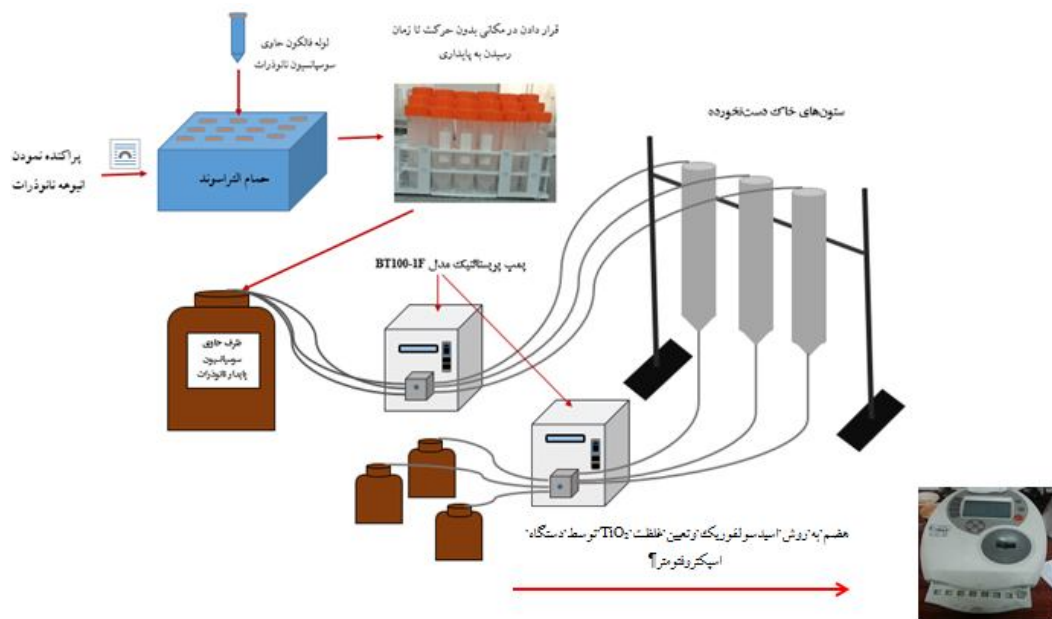
به منظور بررسی اثر غلظت پس‌زمینه بر انتقال نانوذرات TiO_2 ، در یک ستون پس‌آزمایش جریان اشباع و اندازه‌گیری محلول خروجی، غلظت نانوذرات TiO_2 در آن به عنوان تابعی از زمان تعیین شد. جریان با دبی‌های به ترتیب 0/9، 0/7 و 0/5 برابر هدایت هیدرولیکی اشباع توسط پمپ پرستالتیک (BT100-1F) به ستون‌های خاک اضافه شد. سپس به طور عمده در بازه‌های زمانی 2 ساعت محلول خروجی از انتهای ستون جمع‌آوری شد و ولی با توجه به محدودیت زمانی در استفاده از آزمایشگاه، این بازه زمانی کم‌تر (تا یک ساعت) و بیش‌تر (تا 15 ساعت، روز بعد) نیز شد. نحوه پراکندگی نقاط اندازه‌گیری شده در شکل (1) نیز بیان‌گر همین مسئله است.

خاک‌هایی که برای مطالعه استفاده شدند تفاوت معنادار آماری از نظر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نداشتند تا هدف از مطالعه که بررسی غلظت پس‌زمینه نانوذرات TiO_2 بر انتقال آن‌ها بود محقق شود. متوسط درصد رس، سیلت و شن خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب برابر 20، 38/40 و 41/46 درصد، با بافت لوم، چگالی ظاهری متوسط 1/43 گرم بر سانتی‌متر مکعب، ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط 5/5 (meq/100g) و متوسط 0/84 درصد مواد آلی بود. در انتهای هر یک از ستون‌های خاک، یک فیلتر شنی به ضخامت 5 سانتی‌متر دارای ذراتی با قطر 3-2 سانتی‌متر و توری آلومینیومی (با اندازه منافذ 1 میلی‌متر) برای نگهداری ستون خاک و برقراری جریان یکنواخت جایگذاری شد.

ابتدا ستون‌های خاک از پایین به بالا (به منظور جلوگیری از محبوس شدن هوا) با آب مقطر به مدت 24

جریان‌های با دبی 0/9، 0/7 و 0/5 برابر هدایت هیدرولیکی اشباع در سه ستون دیگر پس از اشباع نمودن خاک و خروج آب ثقلی از آن‌ها برقرار و محلول‌های خروجی از هر یک از ستون‌ها در زمان‌های مختلف جمع-آوری و غلظت نانوذرات در آن تعیین شد. سپس نتایج مربوط به هر دبی در دو حالت (وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه نانوذرات TiO_2) با یکدیگر مقایسه شد. تصویر شماتیک مراحل و نحوه انجام آزمایش در شکل 2 ارائه شده است.

این زمان با توجه به پیش‌آزمایش‌های انجام شده و بررسی منابع (چن و همکاران، 2010؛ گودینز و دارنولت 2011؛ فانگ و همکاران، 2013) انتخاب شد، به طوری که حجم و غلظت نانوذرات همچنین تغییرات آن قابل اندازه‌گیری باشد. محلول خروجی از انتهای ستون‌های خاک به مدت سه روز (56-50 ساعت) جمع‌آوری شد. حجم سوسپانسیون ورودی به ستون‌های خاک برای هر دبی از حاصل ضرب دبی و مدت زمان برقراری دبی مورد نظر، محاسبه می‌شود.



شکل 2- تصویر شماتیک مراحل و نحوه انجام آزمایش

انتقال ذرات کلئیدی به صورت روابط (1) تا (3) محاسبه می‌شوند (الیملیج و همکاران، 1995).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b \partial S}{s \partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\rho_b \partial S}{s \partial t} = k_{desp} C \quad (2)$$

$$k_{desp} = -\frac{v}{L} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (3)$$

در روابط فوق C غلظت جرمی نانوذره TiO_2 در سوسپانسیون خروجی $[\text{ML}^{-3}]$ ، C_0 غلظت جرمی نانوذره TiO_2 در سوسپانسیون ورودی $[\text{ML}^{-3}]$ ، x فاصله از محل تزریق نانوذره (در مطالعه حاضر، فاصله از سطح خاک) $[L]$ ، t زمان $[T]$ ، D ضریب انتشار هیدرودینامیکی $[\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ ، L طول محیط متخلخل $[L]$ ، v سرعت منفذی $[\text{LT}^{-1}]$ ، ρ_b چگالی محیط متخلخل $[\text{ML}^{-3}]$ ، S غلظت نانوذره در

مدل‌های انتقال نانوذرات

در این تحقیق، پارامترهای تبیین‌کننده انتقال نانوذرات بر مبنای دو مدل جذب تک مکانی و مدل سینتیک جذب تک مکانی انتشار-همرفت به شرح زیر مورد استفاده قرار گرفتند.

مدل جذب تک مکانی

این مدل محدود به حالت ماندگار، سیستم‌های متخلخل ایده‌ال و همگن، انتقال کلئیدی در شرایط مساعد برای چسبیدن ذرات کلئیدی به سطح ذرات محیط متخلخل (بار سطحی ذرات کلئید و محیط متخلخل ناهمسان باشد) می‌باشد و پالایش ذرات در سیستم متخلخل را تنها با مکانیسم چسبیدگی سطحی/جذب در نظر می‌گیرد. مطابق با این مدل نرخ پالایش نانوذرات با استفاده از منحنی رخنه حاصل از

ارزیابی کارایی مدل‌های انتقال نانوذرات

ارزیابی کارایی مدل‌های انتقال، براساس پارامترهای آماری حاصل از مقادیر برآورد شده توسط مدل و مقادیر مشاهده شده منحنی‌های رخنه انجام می‌شود. به این منظور سه پارامتر ضریب تعیین (R^2)، متوسط خطا (ME)، و جذر میانگین مربعات خطا (RMSE)، که به ترتیب با استفاده از روابط (6)، (7) و (8) بیان می‌شوند، برای ارزیابی کمی و انتخاب بهترین مدل استفاده شدند (ویلموت، 1982).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{si} - y_{oi})^2}{\sum_{i=1}^N y_{si}^2 + \sum_{i=1}^N y_{oi}^2} \quad (6)$$

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{si} - y_{oi}) \quad (7)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{si} - y_{oi})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

در این معادلات y_{oi} و y_{si} به ترتیب، داده شبیه سازی شده آم به وسیله مدل و داده مشاهده‌ای آم، N تعداد داده-ها، R^2 ضریب تعیین، ME متوسط خطا و RMSE، جذر میانگین مربعات خطا می‌باشند. معیار کارایی بهتر مدل نیز حداقل بودن مقدار ME و RMSE، همچنین حداکثر بودن مقدار R^2 می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری

پارامترهای انتقال نانوذرات (k_{dep}) در مدل جذب تک مکانی، k_{att} و k_{det} در مدل سینتیک جذب تک مکانی) توسط نرم افزار HYDRUS، برآورد و میانگین‌گیری شد. برای بررسی میزان تفاوت میانگین این پارامترها بین دبی‌های مورد مطالعه از آنالیز واریانس ANOVA (یک طرفه) - برای مقایسه بین دبی‌های متفاوت- و آزمون t مستقل - برای مقایسه دو حالت وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک- استفاده شد. لذا آزمون کولموگروف- اسمیرنف به منظور بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها، انجام و متغیرهایی که از توزیع نرمال پیروی نداشتند، به وسیله تبدیل لگاریتمی و ریشه دوم، نرمال شدند. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون LSD در سطح احتمال 5 درصد، انجام شد (محمدی، 1385).

نتایج و بحث

مشخصات سوسپانسیون مورد استفاده در آزمایش انتقال
غلظت سوسپانسیون پس از پایداری، 14 درصد (0/1 گرم در لیتر) غلظت سوسپانسیون اولیه بود. متوسط اندازه انبوهه در سوسپانسیون پایدار 129 نانومتر با شاخص پلی دیسپرسیتهی برابر 0/21 اندازه‌گیری شد.

محیط متخلخل، ε تخلخل کل [-] و k_{dep} ضریب نگه-داشت نانوذره در محیط متخلخل است. لازم به ذکر است که در این پژوهش غلظت نانوذره در محیط متخلخل اندازه‌گیری نشده است، ولی با توجه به مکاتبات انجام شده با سیمونک (سیمونک، ارتباط شخصی، شهریور 1397)، ضریب ایزوترم خطی، K_d ، ضریب لانگمویر، η و توان فروندلیچ، β ، در ایزوترم جذب به روش حل معکوس با استفاده از مدل تعادلی نرم افزار HYDRUS تخمین زده شدند. شایان ذکر است پارامترهای انتقال کلونید، ورودی در مدل HYDRUS (چگالی ظاهری محیط انتقال و ضریب پخشیدگی طولی آن) برای هر سه ایزوترم جذب یکسان فرض شد. ضریب پخشیدگی طولی معمولاً 0/1 طول محیط (هوشمندفر و خدادادی، 2014) در نظر گرفته می‌شود که در این مطالعه با توجه به طول ستون خاک، مقدار آن برابر 1/5 سانتی‌متر فرض شد. با مقایسه ایزوترم‌های جذب خطی، فروندلیچ و لانگمویر برای چهار دبی مورد بررسی در این تحقیق، از ایزوترم جذب فروندلیچ در مدل‌های مورد بررسی استفاده شد.

این مدل تنها جذب را در نظر گرفته و از واجذب نانوذرات صرف‌نظر می‌کند.

مدل جذب سینتیک تک مکانی معادله انتشار- همرفت

این مدل هم‌زمان مکانیسم جذب و واجذب فیزیکوشیمیایی نانوذرات در سطح ذرات محیط متخلخل را در نظر می‌گیرد. دو پارامتر ضریب جذب و واجذب با استفاده از حل عددی و یافتن بهترین مقدار از برازش بر داده‌های منحنی‌های رخنه اندازه‌گیری شده، از رابطه (4) و (5) به دست می‌آیند (جیانگ و همکاران، 2013).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{s} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

$$\frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{att} C - \frac{\rho_b}{\theta_w} k_{det} S \quad (5)$$

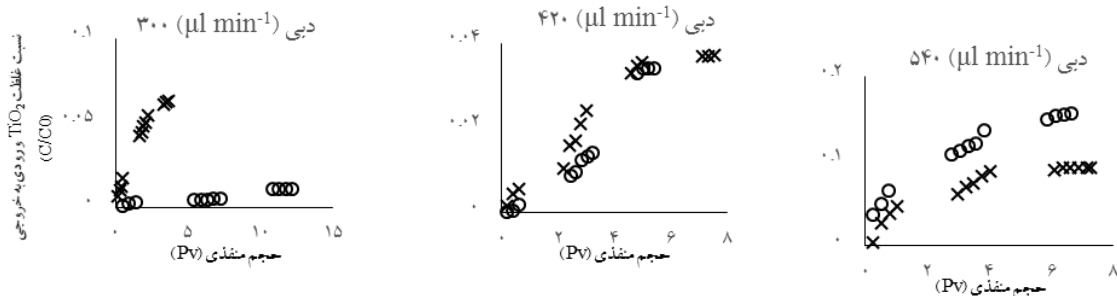
که در آن k_{att} و k_{det} به ترتیب ضریب جذب و واجذب می‌باشند. سایر پارامترها قبلاً معرفی شده‌اند. لازم به توضیح است که جذب به فاز جامد و سطح مشترک آب- هوا در ضریب جذب (k_{att}) گنجانده شده‌اند.

ضرایب ایزوترم جذب، همچنین پارامترهای انتقال نانوذرات (k_{det} ، k_{att} ، k_{dep}) با استفاده از مدل یک بعدی HYDRUS (سیمونک و همکاران، 2008) و داده‌های آزمایش انتقال (منحنی رخنه)، بر مبنای روش بهینه‌سازی لونیبرگ- مارکوارت (مارکوارت، 1963) برازش یشدند (سیمونک، ارتباط شخصی، شهریور 1397).

اثر غلظت پس‌زمینه بر منحنی رخنه نانوذرات

نتایج حاصل از بررسی غلظت پس‌زمینه بر انتقال نانوذرات TiO_2 در شکل (3)، نسبت غلظت نانوذرات TiO_2 در خروجی ستون خاک نسبت به ورودی آن برای

دبی‌های مختلف جریان در دو حالت وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک در جدول (1) و نتایج مقایسه میانگین (C/C_0) در جدول (2) ارائه شده است.



شکل 3- مقایسه منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 در شرایط وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه نانوذرات در ستون‌های خاک، برای دبی‌های 540 (راست)، 420 (وسط) و 300 (چپ) میکرولیتر بر دقیقه؛ عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک و x وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک

جدول 1- نسبت غلظت نانوذرات TiO_2 در خروجی ستون خاک نسبت به ورودی آن برای دبی‌های مختلف جریان

دبی ($\mu L \text{ min}^{-1}$)	300	420	540	600
بدون غلظت پس‌زمینه	0/029	0/035	0/172	0/283
با غلظت پس‌زمینه	0/06	0/04	0/09	-

- بررسی تأثیر غلظت پس‌زمینه برای جریان اشباع (دبی 600 میکرولیتر بر دقیقه) انجام نشده است.

جدول 2- نتایج مقایسه میانگین غلظت C/C_0 نانوذره بین دبی‌های مختلف جریان با استفاده از روش LSD

دبی‌های مقایسه	تفاوت میانگین	Std.Error	P-Value	فاصله اطمینان 95 درصدی اختلاف میانگین‌ها
بدون غلظت پس‌زمینه				
420-300	0/010	0/0205	0/619	(-0/0311, -0/0516)
540-300	0/102*	0/0205	0/000	(0/0611, 0/1437)
600-300	0/179*	0/0205	0/000	(0/1382, 0/2209)
540-420	0/092*	0/0205	0/000	(0/0508, 0/1335)
600-420	0/1693*	0/0205	0/000	(0/1279, 0/2106)
600-540	0/0772*	0/0205	0/000	(0/0358, 0/1185)
با غلظت پس‌زمینه				
420-300	-0/0194*	0/0082	0/023	(-0/0361, -0/0028)
540-300	0/0150	0/0082	0/075	(-0/0016, 0/0317)
600-300	0/0529*	0/0107	0/000	(0/0312, 0/0746)
540-420	0/0345*	0/0082	0/000	(0/0178, 0/0511)
600-420	0/0723*	0/0107	0/000	(0/0506, 0/0940)
600-540	0/0379*	0/0107	0/001	(0/0162, 0/0596)

* تفاوت میانگین در سطح 5 درصد بر اساس آزمون تعقیبی LSD معنی‌دار است.

دقیقه، نسبت به شرایطی که غلظت پس‌زمینه در ستون خاک وجود نداشت به دلیل افزایش نانوذرات در ستون

با توجه به شکل (3) مشاهده می‌شود، با کاهش دبی جریان از 540 به 420 و سپس 300 میکرولیتر بر

چهار سرعت جریان مختلف 0/6، 1، 2/5 و 5 میلی‌لیتر در دقیقه (سرعت‌های داریسی 0/062، 0/10، 0/26 و 0/52 سانتی‌متر در دقیقه) در شرایط اشباع با غلظت اسید هومیک 60 میلی‌گرم در لیتر و دو غلظت مختلف NaCl 0/01 و 0/1 مولار بر انتقال نانوذرات TiO_2 را بررسی کردند. نامبردگان نانوذرات TiO_2 را به دو روش پودر و تعلیق در 10 میلی‌لیتر محلول به ستون پر شده با ذرات شیشه‌ای² با تخلخل 0/4 اضافه نمودند. 62٪ نانوذرات TiO_2 از ستون خارج شدند که نشان‌دهنده بیش‌ترین تحرک نانوذرات TiO_2 بود. نتایج آنان حاکی از آن بود که روش آماده‌سازی نانوذرات می‌تواند تحرک نانوذرات را به شدت تغییر دهد. بنابراین چنین استنباط می‌شود که هر گونه عملیات اولیه که بر روی ستون‌های خاک مورد آزمایش و یا سوسپانسیون نانوذرات تزریقی به ستون‌های خاک انجام شود، بر انتقال و نگه‌داشت آن‌ها در خاک تأثیر بسزایی دارد.

با توجه به نتایج جدول (1) مشاهده می‌شود حداکثر مقدار نسبت غلظت نانوذرات TiO_2 در خروجی ستون خاک نسبت به ورودی (C/C_0) در شرایط حضور غلظت پس‌زمینه در ستون خاک 9٪ می‌باشد که در دبی $(\mu L \min^{-1})$ 540 رخ می‌دهد این در حالی است که در شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون‌های خاک غلظت نسبی نانوذرات در خروجی برای دبی 540 میکرولیتر بر دقیقه 17/2 درصد مشاهده شد. نتیجه به دست آمده را می‌توان چنین توجیه کرد که وجود غلظت پس‌زمینه به معنای افزایش غلظت نانوذرات TiO_2 در ستون خاک طی مدت زمان آزمایش است. بنابراین احتمال برخورد نانوذرات با یکدیگر افزایش می‌یابد. برخورد مکرر نانوذرات به یکدیگر موجب افزایش اندازه انبوهه نانوذرات شده که سبب به دام افتادن آن‌ها در منافذ خاک و کاهش تحرک نانوذرات می‌شود (دارلینگتون و همکاران، 2009).

بنابراین با توجه به تأثیری که غلظت پس‌زمینه نانوذرات بر انتقال آن‌ها در خاک دارد، در پروژه‌های پاک‌سازی خاک و آب‌های آلوده که از نانوذره TiO_2 استفاده می‌شود (لی و همکاران، 2014؛ چو و همکاران، 2005)، همچنین در مواردی که هدف بررسی قابلیت انتقال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به سفره‌های آب زیرزمینی است (فانگ و همکاران، 2009؛ فانگ و همکاران، 2011)، بایستی ابتدا غلظت پس‌زمینه این نانوذره در محیط مورد مطالعه تعیین و تأثیر آن نیز بر فرایند انتقال بسته به شدت جریان ورودی لحاظ شود.

خاک و کمبود مکان جذب برای آن‌ها، نانوذرات بیشتری وارد زهاب خروجی از ستون شود، به عبارت دیگر در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه، نگه‌داشت نانو ذرات در محیط متخلخل کاهش یافته است. که نتایج حاصل از آزمون آماری t مستقل نشان داد میزان کاهش نگه‌داشت نانو ذرات در ستون خاک (افزایش C/C_0) در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه در مقایسه با شرایطی که غلظت پس‌زمینه در ستون خاک وجود نداشت، برای دبی 420 میکرولیتر بر دقیقه از لحاظ آماری معنادار نیست ($P\text{-Value}=0/279$ و $t(70)=1/091$). در حالی که برای دبی 300 میکرولیتر بر دقیقه ($P\text{-Value}=0/000$ و $t(70)=9/135$) و 540 میکرولیتر بر دقیقه ($P\text{-Value}=0/000$ و $t(79)=5/704$) این کاهش نگه‌داشت نانوذرات از نظر آماری معنادار است. همچنین نتایج تحلیل واریانس یک طرفه نسبت غلظت نانوذرات TiO_2 در خروجی ستون خاک نسبت به ورودی آن برای دبی‌های مختلف جریان نشان داد بین دبی‌های مختلف جریان در هر دو شرایط وجود ($P\text{-Value}=0$ و $F=16/56$) و عدم وجود غلظت پس‌زمینه ($P\text{-Value}=0$ و $F=34/03$)، تفاوت معنادار آماری وجود دارد. آزمون تعقیبی LSD جهت پیگیری اختلاف بین دبی‌ها استفاده شد که نتایج این آزمون (جدول 3) نشان داد، در شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک، بین دبی 300 و 420 میکرولیتر بر دقیقه از نظر آماری تفاوت معناداری وجود ندارد ($P\text{-Value}=0/619$) در حالی که در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه بین دبی 300 و 540 میکرولیتر بر دقیقه تفاوت معنادار آماری وجود ندارد ($P\text{-Value}=0/075$).

شایان ذکر است مطالعات قبلی به بررسی تأثیر غلظت فاز محلول بر انتقال نانوذرات پرداخته‌اند. توریو و همکاران، (2012) گزارش کردند تراکم بالای نانوذرات منجر به تحرک کم آن‌ها در طول مسیر انتقال می‌شود. نتایج مطالعات فنرات و همکاران (2007) نیز نشان داد سرعت انبوهه و اندازه انبوهه نانوذرات با افزایش غلظت ذره افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش دبی جریان منجر به زمان تماس کوتاه‌تر نانوذرات با ذرات خاک، در نتیجه استفاده کم‌تر از مساحت سطح محیط می‌شود بنابراین احتمال جذب را کاهش می‌دهد (بردفورد و همکاران، 2007). در مقابل، انتظار می‌رود هنگامی که سرعت جریان کاهش می‌یابد، راندمان برخورد با ذرات تک با توجه به پخشیدگی بیش‌تر از همرفت¹، و در نتیجه افزایش نگه‌داشت و محدود کردن تحرک، افزایش باید (تقوی و همکاران، 2013). بن‌موشه و همکاران (2010) تأثیر

² Glass bead

¹ Advection

مدل‌های انتقال نانوذرات

با مقایسه ایزوترم‌های جذب خطی، فروندلیچ و لانگمویر برای چهار دبی مورد بررسی در این تحقیق، از ایزوترم جذب فروندلیچ در مدل‌های مورد بررسی استفاده شد. کالبوش و همکاران (2012) نیز در مطالعه خود برای بررسی میزان جذب نانوذرات TiO_2 به محیط متخلخل از ایزوترم جذب فروندلیچ استفاده کردند. راتمن و همکاران (2013) نیز سه ایزوترم جذب خطی (هنری)، فروندلیچ و لانگمویر را در مطالعه خود برای سه محیط متخلخل شن، کربن فعال و خاک سیلیسی مقایسه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد دو ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر نتایج تقریباً مشابهی برای محیط متخلخل حاوی کربن فعال و خاک سیلیسی داشتند و برای محیط متخلخل شن نتایج مدل لانگمویر بهتر از سه ایزوترم دیگر بود.

مدل جذب تک مکانی

مقدار نرخ جذب و نتایج حاصل از مقایسه میانگین آن با استفاده از روش LSD در مدل جذب تک مکانی (رابطه 3) برای دبی‌های مختلف جریان به ترتیب در جدول (3) و (4) ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج جدول (3) مشهود است، در دبی‌های 300 و 420

میکرولیتر بر دقیقه، مدل جذب تک مکانی در هر دو حالت وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه نتایج خوبی ندارد (R^2 کم، ME و RMSE زیاد) ولی با افزایش دبی نتایج مدل بهبود یافته است. با افزایش دبی ورودی جریان (افزایش درجه اشباع)، احتمال افزایش نانوذرات و کمبود مکان جذب برای آن‌ها وجود دارد بنابراین نانوذرات بیشتری وارد زهاب خروجی از ستون می‌شود، به عبارت دیگر با افزایش درجه اشباع، نگاه‌داشت نانوذرات در محیط متخلخل کاهش یافته است (کاهش k_{dep}). طبق نتایج جدول (4) در هر دو شرایط وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک، کاهش ضریب جذب با افزایش دبی، برای تمام دبی‌های مورد مقایسه از نظر آماری معنادار است ($P\text{-Value} < 0/05$). اغلب مطالعات قبلی نیز نشان داده است که نگاه‌داشت مقدار ENP‌ها در محیط متخلخل، زمانی بیش‌تر است که رطوبت در محیط متخلخل کاهش یابد به عبارتی مکانیزم جذب به طور قابل توجهی با افزایش میزان آب کاهش می‌یابد (بردفورد و ترک‌زبان، 2008؛ ترک‌زبان و همکاران، 2008؛ ژانگ و همکاران، 2010؛ چن و همکاران، 2010؛ چن و همکاران، 2011).

جدول 3- ضریب جذب و پارامترهای ارزیابی در پیش‌بینی منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 ، برای دبی‌های متفاوت در مدل جذب تک مکانی (عدد داخل پرانتز انحراف استاندارد پارامتر ضریب جذب را نشان می‌دهد)

دبی (میکرولیتر/دقیقه)	ورودی	300	420	540	600
k_{dep} (دقیقه ⁻¹)	بدون غلظت پس‌زمینه	0/0038	0/0197	0/0001	0/0001
	R^2	0/17511	0/1755	0/8302	0/8877
	ME	-0/0024	-0/0109	-0/0191	-0/0365
	RMSE	0/3002	0/2956	0/1307	0/1185
k_{dep} (دقیقه ⁻¹)	حضور غلظت پس‌زمینه	0/0010	0/0156	0/0004	-
	R^2	0/4127	0/2627	0/7535	-
	ME	-0/0326	-0/0153	-0/0409	-
	RMSE	0/265	0/2648	0/1890	-

جدول 4- نتایج مقایسه میانگین ضریب جذب در مدل جذب تک مکانی بین دبی‌های مختلف جریان با استفاده از روش LSD

دبی‌های مقایسه	تفاوت میانگین	Std.Error	P-Value	فاصله اطمینان 95 درصدی اختلاف میانگین‌ها
بدون غلظت پس‌زمینه				
420-300	-0/0176*	5/3E-5	0/000	(-0/0178, -0/0175)
540-300	-0/0341*	5/3E-5	0/000	(-0/0342, -0/0340)
600-300	-0/0358*	5/3E-5	0/000	(-0/0359, -0/0356)
540-420	-0/0165*	5/3E-5	0/000	(-0/0166, -0/0164)
600-420	-0/0181*	5/3E-5	0/000	(-0/0182, -0/0180)
600-540	-0/0017*	5/3E-5	0/000	(-0/0018, -0/0016)
با غلظت پس‌زمینه				
420-300	-0/0064*	5/2E-5	0/000	(0/0062, 0/0065)
540-300	-0/0037*	4/9E-5	0/000	(-0/0038, -0/0035)
600-300	-0/0078*	5/2E-5	0/000	(-0/0079, -0/0076)
540-420	-0/0101*	4/9E-5	0/000	(-0/0102, -0/0099)
600-420	-0/0142*	5/2E-5	0/000	(-0/0143, -0/0140)
600-540	-0/0041*	4/9E-5	0/000	(-0/0042, -0/0040)

* تفاوت میانگین در سطح 5 درصد بر اساس آزمون تعقیبی LSD معنی‌دار است.

زمان تماس کوتاه‌تر، استفاده از مساحت سطح محیط و احتمال جذب را کاهش می‌دهد (بردفورد و همکاران، 2007). در مقابل، انتظار می‌رود هنگامی که سرعت جریان کاهش می‌یابد، راندمان برخورد با ذرات واحد با توجه به غلبه پخشیدگی بر انتشار، و در نتیجه افزایش نگهداشت و محدود کردن تحرک افزایش یابد (تقوی و همکاران، 2013). اگر چه برخی از مطالعات نشان داده‌اند که خود فرآیند اتصال به تغییرات سرعت جریان حساس نیست و تنها راندمان برخورد تحت تأثیر قرار می‌گیرد (لی و همکاران، 2008)، برخی مطالعات نشان داده‌اند که سرعت جریان ممکن است بر میزان راندمان اتصال نیز اثر بگذارد (گودینز و دارنولت، 2011).

مدل جذب سینتیک تک مکانی معادله انتشار - همرفت

ضریب جذب/ واجذب و پارامترهای ارزیابی در پیش‌بینی منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 ، برای دبی‌های متفاوت در شرایط وجود و عدم وجود غلظت پس‌زمینه، در مدل سینتیک جذب تک مکانی در جدول (5) و نتایج مقایسه میانگین نسبت ضریب جذب به واجذب برای دبی‌های مختلف در هر دو شرایط جریان در جدول (6) ارائه شده است.

تحت شرایط غیراشباع، انتقال ENP ممکن است تحت تأثیر افزایش اتصال به فصل مشترک جامد- آب، هوا- آب، کشش در غشاهای آب اطراف فاز جامد و نگه‌داشت در نقطه سه‌گانه جامد- هوا- آب باشد (بردفورد و ترک‌زبان، 2008)، در حالی که بر اساس مطالعات فانگ و همکاران، (2013) وجود فصل مشترک بین هوا و آب (AWI)، نگه‌داشت نانوذرات TiO_2 در ستون‌های شن مورد آزمایش را افزایش نمی‌دهد. چن و همکاران (2008) در ستون‌های پر شده با دانه‌های شیشه‌ای کروی با اندازه دانه 0/5 میلی‌متر، نشان دادند که محتوای آب بر نگه‌داشت نانوذرات تأثیر می‌گذارد. طبق مطالعات انجام شده در مورد انتقال انواع دیگر نانوذرات و کلئوئیدها، AWI بسته به پارامترهای شیمیایی، می‌تواند یک کالکتور برای ذرات باردار به عنوان مثال نانوذرات TiO_2 باشد (کیومر و همکاران، 2015؛ بردفورد و ترک‌زبان، 2008؛ دناویو و همکاران، 2004؛ کرپسیلو و چوی، 1996). تأثیر سرعت جریان بر اتصال فیزیکی- شیمیایی نانوذرات به ذرات محیط، تأثیر بر هر دو راندمان برخورد و اتصال است. با افزایش نرخ جریان، حرکت از طریق منافذ درشت، افزایش و جابجایی کاهش می‌یابد. این نتایج، در فاصله‌های بیش‌تر بین نانوذرات و ذرات محیط، همچنین

جدول 5- ضریب جذب/واجذب و پارامترهای ارزیابی در پیش‌بینی منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 ، برای دبی‌های متفاوت در مدل سنتیک جذب تک مکانی (عدد داخل پرانتز انحراف استاندارد هر پارامتر را نشان می‌دهد)

600	540	420	300	دبی ورودی (میکرولیتر/دقیقه)
بدون غلظت پس‌زمینه				
(0/0018) 0/0059	(0/0002) 0/0051	(0/2486) 3/3875	(0/0155) 0/09839	K_{att} (دقیقه ⁻¹)
(0/0002) 0/0016	(0/00003) 0/00028	(0/7209) 0/0978	(0/0002) 0/0097	K_{det} (دقیقه ⁻¹)
3/7189	18/2168	34/6423	101/4214	K_{att}/K_{det}
0/9242	0/9868	0/9898	0/9484	R^2
0/0009	-0/0012	0/0007	0/00654	ME
0/0904	0/0346	0/0304	0/0695	RMSE
حضور غلظت پس‌زمینه				
-	(0/0013) 0/0104	(0/0074) 0/0385	(0/0041) 0/0243	K_{att} (دقیقه ⁻¹)
-	(0/0001) 0/0004	(0/0001) 0/0006	(0/0002) 0/00098	K_{det} (دقیقه ⁻¹)
-	24/1504	57/0181	24/5746	K_{att}/K_{det}
-	0/9028	0/8884	0/9293	R^2
-	-0/0113	-0/0040	-0/0037	ME
-	0/0912	0/0929	0/0804	RMSE

جدول 6- نتایج مقایسه میانگین نسبت ضریب جذب به واجذب (K_{att}/K_{det}) در مدل جذب تک مکانی بین دبی‌های مختلف جریان با استفاده از روش LSD

فاصله اطمینان 95 درصدی اختلاف میانگین‌ها	P-Value	Std.Error	تفاوت میانگین	دبی‌های مقایسه
بدون غلظت پس‌زمینه				
(-66/63, -64/31)	0/000	0/5869	-65/47*	420-300
(-86/33, -84/01)	0/000	0/5869	-85/17*	540-300
(-95/88, -93/56)	0/000	0/5869	-94/72*	600-300
(-20/86, -18/54)	0/000	0/5869	-19/70*	540-420
(-30/41, -28/09)	0/000	0/5869	-29/25*	600-420
(-10/71, -8/39)	0/000	0/5869	-9/55*	600-540
با غلظت پس‌زمینه				
(33/6895, 35/5771)	0/000	0/4531	34/63*	420-300
(-1/1620, 0/6287)	0/557	0/4776	-0/27	540-300
(-19/2604, -17/3729)	0/000	0/4776	-18/32*	600-300
(-35/7954, -34/0046)	0/000	0/4531	-34/90*	540-420
(-53/8938, -52/0062)	0/000	0/4776	-52/95*	600-420
(-18/9454, -17/1546)	0/000	0/4531	-18/05*	600-540

* تفاوت میانگین در سطح 5 درصد بر اساس آزمون تعقیبی LSD معنی‌دار است.

ولی با کاهش مجدد دبی به 300 میکرو لیتر بر دقیقه از نظر آماری به طور معناداری کاهش یافته است. بیشتر بودن مقدار ضریب جذب نسبت به ضریب واجذب، مقدار ضریب جذب 3/7 تا 101 برابر مقدار ضریب واجذب است، نشان‌دهنده تقریباً غیرقابل برگشت بودن فرایند جذب نانوذرات به ذرات محیط متخلخل می‌باشد. بررسی منابع برای سایر نانوذرات این نتایج را تأیید می‌کند. واجذب نانوذرات در حین آزمایش ته‌نشست نانوذرات تقریباً همیشه جزئی است (لیانگ و همکاران،

نتایج جدول (5) نشان می‌دهد در تمام دبی‌ها مقدار ضریب جذب از ضریب واجذب بیش‌تر می‌باشد. طبق نتایج جدول (6) در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک، کاهش نسبت ضریب جذب به واجذب با کاهش دبی، برای تمام دبی‌های مورد مقایسه از نظر آماری معنادار است ($P\text{-Value} < 0/05$) ولی در شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک نسبت ضریب جذب به واجذب با کاهش دبی از 540 به 420 میکرو لیتر بر دقیقه افزایش معنادار آماری یافته است ($P\text{-Value} = 0$)

به مدل جذب تک مکانی، مدل‌سازی منحنی رخنه را بهبود بخشیده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر غلظت پس‌زمینه بر انتقال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2)، در قالب آزمایش‌های ستونی خاک دست‌نخورده در شرایط غیراشباع، بررسی شد. نتایج این مطالعه نشان داد وجود غلظت پس‌زمینه نانوذرات TiO_2 در خاک، سبب افزایش انتقال نانوذرات (کاهش نگره‌داشت آن‌ها در خاک) می‌شود. میزان افزایش انتقال‌پذیری نانوذرات در یک خاک مشخص، به شدت جریان بستگی دارد. با کاهش شدت جریان، میزان افزایش انتقال‌پذیری نانوذرات TiO_2 کم‌تر می‌شود. بنابراین با توجه به تأثیری که غلظت زمینه نانوذرات بر انتقال آن‌ها در خاک دارد باید در پروژه‌های پاک‌سازی خاک و آب‌های آلوده که از نانوذره TiO_2 استفاده می‌شود، ابتدا غلظت زمینه این نانوذره در محیط تعیین و تأثیر آن نیز بر فرایند انتقال بسته به شدت جریان ورودی لحاظ شود.

در این تحقیق، پارامترهای تبیین‌کننده انتقال نانوذرات بر مبنای دو مدل جذب تک مکانی و مدل سینتیکی جذب تک مکانی برآورد شدند. نتایج حاکی از آن بود که مدل سینتیک تک مکانی، با لحاظ کردن واجذب نانوذرات و پیش‌بینی انتقال در شرایط نامساعد برای جذب، برازش مناسب‌تری از مدل جذب تک مکانی برای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم ارائه داده است.

تشکر و قدردانی

مراتب تشکر و قدردانی خود را از خانم فاطمه خاکره، کارشناس STM-PSA-ZETA آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر همکاری در انجام آزمایشات ابراز می‌نمایم.

(2013a,b). علاوه بر این، ضریب واجذب تأثیر خود را بر منحنی رخنه نشان می‌دهد (رحمان‌پور و همکاران، 2018). در مطالعه حاضر نیز در حالی که میزان نگره‌داشت زیاد و واجذب بسیار کم نانوذرات TiO_2 در زهاب در هر دو شرایط جریان دیده می‌شود (جدول 3)، ولی نتایج شبیه‌سازی منحنی رخنه با لحاظ کردن ضریب واجذب بهبود قابل توجهی ($R^2 > 0/89$) یافته است. نسبت K_{att}/K_{det} برای دبی 420 و 540 میکرولیتر بر دقیقه در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه بیشتر از شرایط عدم وجود غلظت پس-زمینه در ستون خاک است ولی با توجه به این که ضریب جذب و واجذب در دبی 420 میکرولیتر بر دقیقه در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک کم‌تر از شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه است سبب شده است تا غلظت نانو ذرات خروجی از انتهای ستون در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه بیشتر از شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک باشد. در حالی که در دبی 540 میکرولیتر بر دقیقه ضریب جذب و واجذب در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک بیشتر از شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه است که سبب شده غلظت نانوذرات خروجی از انتهای ستون در شرایط وجود غلظت پس‌زمینه کم‌تر از شرایط عدم وجود غلظت پس‌زمینه در ستون خاک باشد. بر اساس مطالعات برادفورد و همکاران (2007)، در مواردی که نسبت قطر ذرات عبوری از محیط متخلخل به قطر ذرات محیط متخلخل (dp/dc) بیشتر از 0/005-0/003 باشد، مکانیسم پالایش فیزیکی سهم عمده‌ای در جایگذاری نانوذرات در محیط متخلخل داشته، و مدل‌هایی که انتقال نانوذرات را بدون در نظر گرفتن این مکانیسم، پیش‌بینی می‌کنند، برآورد کم‌تری از میزان نانوذرات باقی‌مانده در محیط متخلخل خواهند داشت. در پژوهش حاضر dp/dc 0/009 و استفاده از مدل سینتیک جذب تک مکانی نسبت

فهرست منابع:

1. ساعد پناه، م.، ف. قربانی، ج. امان‌اللهی. 1397. تعیین منشأ سطح آلودگی و پیش‌بینی غلظت برخی از عناصر آلاینده معدنی در خاک‌های سطحی شهر سنندج. مجله مهندسی بهداشت محیط، 3: 233-250.
2. محمدی، ج. 1385. پدومتری: آمار کلاسیک (تک متغیره و چند متغیره). جداول، انتشارات پلک، تهران.
3. Ben-Moshe, T., I. Dror, and B. Berkowitz. 2010. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere*. 81 (3): 387-393.
4. Botes, M., and T.E. Cloete. 2010. The potential of nanofibers and nanobiocides in water purification. *Crit. Rev. Microbiol.* 36(1): 68-81.

5. Bradford, S.A., and S. Torkzaban. 2008. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: a review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models. *Vadose Zone J.* 7 (2): 667–681.
6. Bradford, S.A., H.N. Kim, B.Z. Haznedaroglu, S. Torkzaban, S.L. Walker. 2009. Coupled factors influencing concentration-dependent colloid transport and retention in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 43(18):6996–7002.
7. Bradford, S.A., S. Torkzaban, and S.L. Walker. 2007. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Res.* 41(13): 3012–3024.
8. Breckenridge, R.P. and A.B. Crockett 1995. Determination of background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. EPA/540/S-96/500, Washington, DC.
9. Chen, G., X. Liu, and C. Su. 2011. Transport and Retention of TiO₂ Rutile Nanoparticles in Saturated Porous Media under Low-Ionic-Strength Conditions: Measurements and Mechanisms. *Langmuir.* 27(9): 5393–5402.
10. Chen, L.X., D.A. Sabatini, and T.C.G. Kibbey. 2010. Retention and release of TiO₂ nanoparticles in unsaturated porous media during dynamic saturation change. *J Contam. Hydrol.* 118(3-4):199-207.
11. Chen, M., L.Q. Ma, C.G. Hoogeweg, and W.G. Harris. 2001. Arsenic background concentrations in Florida, U.S.A. surface soils: determination and interpretation. *Environ. Forensics. J.* 2:117-126.
12. Cho, M., H.Chung, W. Choi, and J. Yoon. 2005. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Appl. Environ. Microbiol.* 71: 270–275.
13. Chowdhury I, Y. Hong, R.J. Honda, and S.L. Walker. 2011. Mechanisms of TiO₂ nanoparticle transport in porous media: role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *J. Colloid Interface Sci.* 360(2):548–555.
14. Corapcioglu, M., and H. Choi, 1996. Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data. *Water Resour Res.* 32(12): 3437–3449.
15. Darlington, T.K., A.M. Neigh, M.T. Spencer, O.T. Guyen, and S.J. Oldenburg. 2009. Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 28:1191–1199.
16. DeNovio, N., J. Saiers, and J. Ryan. 2004. Colloid movement in unsaturated porous media: Recent advances and future directions. *Vadose Zone J.* 3(2): 338–351.
17. Donaldson, K., F.A. Murphy, R. Duffin, and C.A. Poland. 2010. Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. *Part. Fibre Toxicol.* 7(5):17 pp.
18. Elimelech, M., J. Gregory, X. Jia, and R.A. Williams, 1995. *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation.* Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.
19. Elliott, W., and W. Zhang. 2001. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 35:4922–4946.
20. European Commission. Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index.htm#definition>. Accessed August 3, 2012.
21. Fang, J., M.j. Xu, D.j. Wang, B. Wen, and J.Y. Han. 2013. Modeling the transport of TiO₂ nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: effects of ionic strength and pH. *Water Res.* 47 (3): 1399-1408.

22. Fang, J., X.Q. Shan, B. Wen, J.M.Lin, G. Owens, and S.R. Zhou. 2011. Transport of copper as affected by titania nanoparticles in soil columns. *Environ. Pollut.* 159 (5): 1248-1256.
23. 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. *Environ. Pollut.* 157:1101–1109.
24. Farah, S., O. Aviv, N. Laout, S. Ratner, N. Beyth, and A.J. Domb. 2015. Quaternary ammonium polyethylenimine nanoparticles for treating bacterial contaminated water. *Colloids Surf B. Biointerfaces*, 128: 614–619.
25. Godinez, I.G., and Darnault, C.J.G. 2011. Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Res.* 45(2):839-851. doi:10.1016/j.watres.2010.09.013.
26. Grieger, K.D., A. Fjordboge, N.B. Hartmann, E. Eriksson, P.L. Bjerg, and A. Baun. 2010. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *J. Contam. Hydrol.* 118: 165-183.
27. Hartmann, N.B., L.M. Skjolding, S. Foss Hansen, J. Kjølholt, F. Gottschalk, and A. Baun. 2014. Environmental fate and behaviour of nanomaterials, New knowledge on important transformation processes, Tech. rep., Danish Environmental Protection Agency, <http://orbit.dtu.dk/en/publications/environmental-fate-and-behaviour-of-nanomaterials%28d61841c6-1d36-4d23-96eb-fdf6a7a31ef4%29/export.html>, 2014.
28. He, F., Zhang, M., Qian, T.W., and Zhao, D.Y. 2009. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid. Interface Sci.* 334(1):96-102.
29. Jiang, X. J., X.T., Wang, M. P. Tong, and H. Kim, 2013. Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with Escherichia coli biofilm. *Environ. Pollut.* 174:38-49.
30. Jiang, Y., L. Yu, H. Sun, X. Yin, C. Wang, S. Mathews, and N. Wang. 2017. Transport of natural soil nanoparticles in saturated porous media: effects of pH and ionic strength. *Chem. Spec. Bioavailab.* 29(1): 186-196.
31. Kaegi, R., A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, and M. Boller. 2008. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 156: 233-239.
32. Klaine, S.J., A.A. Koelmans, N. Horne, S. Carley, R.D. Handy, L. Kapustka, and F. von der Kammer. 2012. Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials. *Environ. Toxicol. Chem.* 31(1): 3-14.
33. Kumahor, S.K., P. Hron, G. Metreveli, G.E. Schaumann, and H.J. Vogel. 2015. Transport of citrate-coated silver nanoparticles in unsaturated sand. *Sci. Total Environ.* 535: 113-121.
34. Li, D., F. Cui, Z. Zhao, D. Liu, Y. Xu, H. Li, X. Yang. 2014. The impact of titanium dioxide nanoparticles on biological nitrogen removal from wastewater and bacterial community shifts in activated sludge. *Biodegradation.* 25: 167–177.
35. Li, Y.S., Y.G. Wang, K.D. Pennell, and L.M. Abriola. 2008. Investigation of the transport and deposition of fullerene (C60) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42(19):7174-7180.
36. Liang, Y., S.A. Bradford, J. Simunek, H. Vereecken, and E. Klumpp. 2013b. Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors. *Water Res.* 47 (7): 2572–2582.

37. Liang, Y., S.A. Bradford, J. Simunek, M. Heggen, H. Vereecken, E. Klumpp. 2013a. Retention and remobilization of stabilized silver nanoparticles in an undisturbed loamy sand soil. *Environ. Sci. Technol.* 47 (21): 12229–12237.
38. Marquardt, D.W. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J. Appl. Math.* 11 (2): 431–441.
39. Nancy A., C. Monteiro-Riviere, T. Lang. 2007. *Nanotoxicology: characterization, dosing and health effects*. USA: CRC Press Inc, 14: 225–236.
40. Navarro, E., A. Baun, R. Behra, N.B. Hartmann, J. Filser, A. J. Miao, A.J. Quigg, A.P.H. Santschi, and L. Sigg. 2008. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*. 17: 372–386.
41. Ozaki, Y., and S. Kawata. 2015. *Far and deep ultraviolet spectroscopy*. ISBN 978-4-431-55549-0 (eBOOK). DOI 10.1007/978-4-431-55549-0. WWW. Springer. Com
42. Phenrat, T., N. Saleh, K. Sirk, R.D. Tilton, and G.V. Lowry. 2007. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ.Sci. Technol.* 41:284–290
43. Rahmatpour, S., M.R. Mosaddeghi, M. Shirvani, and J.J. Simunek. 2018. Transport of silver nanoparticles in intact columns of calcareous soils: The role of flow conditions and soil texture. *Geoderma*. 322: 89–100.
44. Ruckerl, R., A. Schneider, S. Breitner, J. Cyrus, and A. Peters. 2011. Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhal. Toxicol.* 23(10): 555–592.
45. Simunek, J., M.T. van Genuchten, M. Sejna. 2008. Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes. *Vadose Zone J.* 7:587–600.
46. Stone, V., S. Hankin, R. Aitken, K. Aschberger, A. Baun, F. Christensen, T. Fernandes, S.F. Hansen, N.B. Hartmann, G. Hutchinson, H. Jonston, C. Micheletti, S. Peters, B. Ross, B. Sokull-Kluettgen, D. Stark, and L. Tran. 2010. *Engineered Nanoparticles: Review of Health and Environmental Safety (ENHRES)*. Final report. Available at: <http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/whats-new/enhres-final-report>
47. Su, Y.Z. and R. Yang. 2008. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, North-west China. *J. Geochem. Explor.* 98:57-64.
48. Taghavy, A., A. Mittelman, Y. Wang, K.D. Pennell, and L.M. Abriola. 2013. Mathematical Modeling of the Transport and Dissolution of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 47(15):8499-8507.
49. Torkzaban, S., S.A. Bradford, M.T. van Genuchten, and S.L. Walker. 2008. Colloid transport in unsaturated porous media: the role of water content and ionic strength on particle straining. *J. Contam. Hydrol.* 96:113–127.
50. Tosco, T., J. Bosch, R.U. Meckenstock, and R. Sethi. 2012. Transport of Ferrihydrite Nanoparticles in Saturated Porous Media: Role of Ionic Strength and Flow Rate. *Environ. Sci. and Technol.* 46(7): 4008–4015.
51. Tourinho, P.S., C.A. Van Gestel, v. Lofts, C. Svendsen, A.M. Soares, and S. Loureiro. 2012. Metal-based nanoparticles in soil: fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.* 31:1679–1692.
52. US EPA (Environmental Protection Agency). 2007. *Nanotechnology White Paper*. US EPA Office of the Science Advisor. EPA 100/B-07/001 | February
53. Wang, Y.G., Y.S. Li, and K.D. Pennell. 2008. Influence of electrolyte species and concentration on the aggregation and transport of fullerene nanoparticles in quartz sands. *Environ. Toxicol. Chem.* 27:1860–1867.

54. Warheit, D.B., R.A. Hoke, C. Finlay, E.M. Donner, K.L. Reed, and C.M. Sayes. 2007. Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO₂ particles as a component of nanoparticle risk management. *Toxicol. Lett.* 171: 99–110.
55. Willmott, C.J. 1982. Some comments on the evaluation of model performance. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 63(11):1309-1313.
56. Zhang, W., V.L. Morales, M.E. Cakmak, A.E. Salvucci, L.D. Geohring, A.G. Hay, J.Y. Parlange, and T.S. Steenhuis. 2010. Colloid Transport and Retention in Unsaturated Porous Media: Effect of Colloid Input Concentration. *Environ. Sci. Technol.* 44(13):4965-4972.

Effect of Background Concentration of Titanium Dioxide Nanoparticles on Their Transport in Unsaturated Soils

S. Omidi, B. Ghahraman¹, A. Fotovat, and K. Davary

PhD student, Ferdowsi University of Mashhad; E-mail: samira.omidi@mail.um.ac.ir

Professor, Water Engineering Group, Ferdowsi University of Mashhad;

E-mail: bijangh@um.ac.ir

Professor, Soil Sciences Group, Ferdowsi University of Mashhad; E-mail: afotovat@um.ac.ir

Professor, Water Engineering Group, Ferdowsi University of Mashhad; E-mail: kamdav@um.ac.ir

Received: January, 2019 and Accepted: July, 2019

Abstract

To manage the positive and negative aspects of application of nanomaterials to natural systems, it is necessary to know the distribution and fate of these materials in such systems. In this regard, the nanoparticle background concentration is one of the factors affecting the transfer process. In this study, in order to investigate the effect of background concentration on the transport of titanium dioxide nanoparticles, transport of TiO_2 nanoparticles was first investigated in undisturbed soil columns under different flow rates. The flow rates were equal to the saturated hydraulic conductivity (K_s), $0.9 K_s$, $0.7 K_s$, and $0.5 K_s$ (unsaturated flow) applied by peristaltic pump (BT100-1F) to the different soil columns. Then, in order to investigate the effect of the first experiment (background concentration after the first experiment) on subsequent experiments, in a column after the saturation flow test and measuring the outflow and determining the concentration of TiO_2 nanoparticles as a function of time, flow rates at unit volume of 540, 420, and 300 $\mu\text{L}/\text{min}$, respectively, are 0.9, 0.7 and 0.5 times the saturated hydraulic conductivity, respectively. Parameters explaining the transport of nanoparticles using measured data of breakthrough curves based on one-site sorption model and one kinetic site sorption model were estimated. At 540 $\mu\text{L}/\text{min}$, the amount of TiO_2 nanoparticles in outflow from the column was lower relative to the absence of the background concentration due to the increase in the concentration of nanoparticles and, therefore, the possibility of more collisions and formation of larger aggregates that caused trapping (straining) them in the pores of the soil. By decreasing the flow rate from 540 to 420 and then 300 $\mu\text{L}/\text{min}$, there was no background concentration in the soil column due to the increase of the nanoparticles in the soil column and the lack of sorption site for more nanoparticles were introduced into the outlet from the column. Therefore, due to the effect of TiO_2 NPs background concentration on the transfer of these particles in the soil, it is necessary to determine their background concentration in the contaminated soil and water where TiO_2 NPs are used for remediation of contamination. Also, effect of background concentration on the transfer process depending on the influent flow rate should be considered. In the one kinetic sorption site model, taking into account the detachment coefficient of TiO_2 nanoparticles, the results of estimation the nanoparticles transport through soil column were significantly improved ($R^2 > 0.89$, ME, and RMSE were also much lower than the one site sorption model at all flow rates).

Keywords: Attachment, Breakthrough curves, Detachment, Unsaturated

¹ Corresponding author: Water Engineering Department, Faculty of Agricultural, Ferdowsi University of Mashhad

