



دانشگاه گوارن و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و سوم، شماره ششم، ۱۳۹۵
<http://jwsc.gau.ac.ir>

بررسی عوامل مؤثر بر انتقال نانوذره آهن صفر ظرفیتی با پوشش کربوکسی متیل سلولز در خاک

محمود فاضلی‌سنگانی^۱، *علیرضا آستارایی^۲، امیر فتوت^۲ و حجت امامی^۲

^۱دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۱؛ تاریخ پذیرش: ۹۵/۶/۲۴

چکیده

سابقه و هدف: نانوذره آهن صفر ظرفیتی (NZVI) به‌عنوان موادی مستعد برای حذف درجای طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آب و خاک از جمله ترکیبات آلی کلردار، آفت‌کش‌ها، آنیون‌های غیرآلی و فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است. از آن‌جا که برای اجرای موفقیت‌آمیز یک برنامه پاکسازی، لازم است تا عامل رفع آلودگی به مجاورت آلاینده انتقال یابد، پژوهش‌های زیادی عوامل مؤثر بر انتقال ذره‌های NZVI را در محیط‌های متخلخل مورد بررسی قرار داده‌اند. با توجه به تحرک کم NZVI، عوامل پوشش‌دهنده مختلفی مانند کربوکسی متیل سلولز (CMC) برای اصلاح سطح این ذره‌های و به‌منظور افزایش تحرک‌پذیری این مواد در محیط‌های متخلخل طبیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، عوامل کنترل‌کننده انتقال نانوذره آهن صفر ظرفیتی با پوشش کربوکسی متیل سلولز (CMC-NZVI) در ستون‌های خاک اشباع، مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و هیدرولیکی ۲۰ نوع خاک متفاوت و سوسپانسیون CMC-NZVI در عصاره خاک (شامل ۲۹ پارامتر) اندازه‌گیری شد و پارامترهای انتقال CMC-NZVI در خاک نیز با استفاده از منحنی‌های رخنه و با به‌کارگیری مدل سینتیکی دو مکانی معادله انتشار-همرفت تخمین زده شد. سپس بررسی عوامل مؤثر بر انتقال CMC-NZVI، از طریق آنالیز چندمتغیره به روش تجزیه به مؤلفه‌های اصلی (PCA) انجام شد. رابطه رگرسیون خطی چندگانه بین درصد عبور ذره‌های CMC-NZVI از ستون خاک اشباع و ویژگی‌های خاک و نانوذره مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که بسته به نوع خاک بین ۱۰/۲ تا ۶۱/۹ درصد جرمی از ذره‌های CMC-NZVI وارد شده به ستون خاک، از آن عبور کردند که نشان‌دهنده تحرک‌پذیری این ذره‌های در محیط خاک است. هر چند ذره‌های CMC-NZVI در خاک‌هایی که میزان رس و شوری بالایی داشتند به‌میزان قابل‌توجهی جذب شدند. نتایج PCA نشان داد که تغییرپذیری ویژگی‌های مورد مطالعه به‌وسیله ۷ مؤلفه اصلی و با پوشش ۸۸/۲ درصدی تغییرات کل، قابل توصیف است. در بین ویژگی‌های مورد بررسی، ویژگی‌های مربوط به شیمی محلول، بیش‌ترین مقادیر بردارهای ویژه را در مؤلفه اصلی اول دارا می‌باشند. بررسی رابطه رگرسیونی خطی چندگانه با دو نوع متغیر ورودی شامل متغیرهای اولیه و نمره‌های عاملی به‌عنوان متغیرهای ثانویه، با درصد CMC-NZVI انتقال یافته از ستون خاک، نشان داد که مدل

* مسئول مکاتبه: astaraei@um.ac.ir

رگرسیون با متغیر ورودی نمره‌های عاملی، با دارا بودن R^2 بیش‌تر و RMSE کم‌تر، تخمین بهتری از انتقال‌پذیری ذره‌های CMC-NZVI در محیط خاک ارائه می‌دهد.

نتیجه‌گیری: نتایج PCA اهمیت شیمی محلول، مقدار رس و ویژگی‌های هیدرودینامیکی خاک را در میزان انتقال‌پذیری ذره‌های CMC-NZVI، نشان می‌دهد. نتایج این مطالعه پیشنهاد می‌کند که ذره‌های CMC-NZVI تحرک کافی برای استفاده به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده آلودگی را در خاک دارند مگر در شرایطی که مقدار رس و شوری خاک بالا باشد. هر چند پژوهش‌های بیشتر برای بررسی کارایی این ذره‌ها برای حذف آلاینده‌ها از خاک و محیط‌های زیرزمینی نیاز است.

واژه‌های کلیدی: پارامترهای انتقال، ویژگی‌های خاک، تجزیه به مؤلفه‌های اصلی، محیط متخلخل

مقدمه

خاصیت کاهش‌دهنده کاهندگی بالا و غیرسمی بودن آهن صفر ظرفیتی (آهن به فرم فلزی) باعث شده است تا این ماده از دیرباز در پالایش خاک و منابع آب سطحی و زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرد (۱۶، ۳۴). با توسعه تکنولوژی نانو و به‌کارگیری ذره‌های آهن صفر ظرفیتی در مقیاس نانو با واکنش‌پذیری و سطح قابل دسترس بیشتر برای واکنش با آلاینده‌ها نسبت به این ذره‌ها در مقیاس میکرو و ماکرو، امکان پاک‌سازی درجای منابع آب و خاک از آلاینده‌های مختلف، با کارایی بیش‌تر و هزینه کم‌تر فراهم شده است (۲۹). پژوهش‌های متعددی کاربرد موفقیت‌آمیز نانو ذره آهن صفر ظرفیتی^۱ (NZVI) در رفع آلاینده‌های مختلف مانند ترکیبات آلی کلردار، آفت‌کش‌ها، آنیون‌های غیرآلی و فلزات سنگین در محیط‌های آبی، رسوبات و خاک را تأیید کرده‌اند (۴، ۱۶، ۳۲).

برای استفاده از ذره NZVI به‌عنوان عملگر درجا در رفع آلودگی، آگاهی از فرآیند انتقال آن به مجاورت آلاینده مورد نظر و توزیع آن‌ها در محیط‌های متخلخل آلوده مانند خاک، رسوبات و آب‌های زیرزمینی ضرورت دارد (۱۰، ۲۰). از این‌رو پژوهش‌های زیادی برای فهم مکانیسم‌ها و عوامل کنترل‌کننده انتقال

NZVI در محیط‌های متخلخل طبیعی که نقش کلیدی در افزایش کارایی استفاده از این ذره‌ها در پالایش محیطی دارد، انجام شده است (۸، ۱۲، ۱۵، ۲۲، ۲۵). در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده، دانه‌های کروی یکنواخت و خالص شیشه‌ای یا کوارتزی به‌عنوان محیط متخلخل مدل و سوپانسیون‌های آزمایشگاهی با ترکیب معین در قالب آزمایش‌های ستونی برای بررسی انتقال NZVI در محیط متخلخل مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۵، ۲۴). نتایج حاصل از این پژوهش‌ها نشان داده است که تحرک نانو ذره در محیط متخلخل تحت تأثیر ویژگی‌های محیط متخلخل (اندازه قطر ذره‌ها، ترکیب شیمیایی، فیزیکی و مینرالوژیکی)، ویژگی‌های ذاتی نانو ذره (اندازه، سطح ویژه، پتانسیل سطحی، مورفولوژی، پوشش سطحی)، شیمی سوپانسیون حامل نانو ذره (غلظت، قدرت یونی، اسیدیته، ترکیب یونی) و ویژگی‌های هیدرودینامیکی سیستم (شدت جریان، ضریب انتشار هیدرودینامیکی، سرعت منفذی) می‌باشد (۶، ۱۹، ۲۳). هر چند نتایج حاصل از بررسی انتقال نانو ذره در چنین سیستم‌های ایده‌آل و یکنواختی برای تعیین مکانیسم‌ها، عوامل کنترل‌کننده و اثرات متقابل آن‌ها ضروری است، اما انتقال نانو ذره در محیط‌های متخلخل غیریکنواخت طبیعی مانند رسوبات و خاک، از پیچیدگی بیش‌تری برخوردار است که

1- Nano zero valent iron

با توجه به اهمیت بررسی انتقال NZVI با پوشش‌های سطحی متفاوت در نمونه‌های طبیعی و دست‌نخورده خاک، در این پژوهش عوامل مؤثر بر انتقال نانوذره آهن با پوشش کربوکسی متیل سلولز (CMC-NZVI)، در نمونه‌های دست‌نخورده خاک با ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و هیدرولوژیکی متفاوت در شرایط اشباع و در قالب آزمایش‌های ستونی مورد مطالعه قرار گرفت و ارتباط پارامترهای انتقال با ویژگی‌های خاک بررسی شد.

مواد و روش‌ها

سنتز نانوذره آهن صفر ظرفیتی: نانوذره آهن صفر ظرفیتی با پوشش کربوکسی متیل سلولز (CMC) به روش احیا با سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) ساخته شد (۵). به منظور بررسی اندازه قطر اولیه و شکل نانوذره ساخته شده تصویر TEM با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترون عبوری مدل LEO 912AB تهیه گردید. ساختار کانی‌شناسی ذره با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و درجه خلوص آن پس از هضم ذره در اسید هیدروکلریک غلیظ با اندازه‌گیری غلظت آهن توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید (۲۲). قطر هیدرودینامیکی نانوذره (d_p) به روش تفرق دینامیک نور^۲ (DLS) و پتانسیل زتا^۳ (ζ) بر مبنای تحرک الکتروفوریتیک^۴ در سوسپانسیون CMC-NZVI در آب مقطر (با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر) و pH تنظیم شده برابر با ۷/۴ با استفاده از دستگاه زتا سایزر (Nano ZS, Malvern) اندازه‌گیری شد.

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک: تعداد بیست نقطه دارای خاک با ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و مینرالوژیکی متفاوت از یکدیگر، در بخش سنگان در شهرستان خواف، استان خراسان رضوی انتخاب گردید

بررسی آن مستلزم طراحی و انجام آزمایش‌هایی با شرایط حاکم بر این سیستم‌ها می‌باشد (۶، ۲۵). از این‌رو برخی از پژوهشگران انتقال نانوذره‌های مختلف را در ستون‌های پر شده با شن طبیعی مورد بررسی قرار داده تا شرایط را از حالت ایده‌آل به شرایط موجود در محیط‌های متخلخل طبیعی نزدیک‌تر نمایند (۲۱، ۲۵).

بررسی تحرک نانوذره در محیط متخلخل خاک به‌عنوان یک سیستم طبیعی بسیار پیچیده و غیریکنواخت که می‌تواند به‌عنوان بستر انتقال این ذره‌ها به آب‌های زیرزمینی نیز باشد، از اهمیت ویژه برخوردار است (۶). هر چند تاکنون برخی پژوهش‌ها، مکانسیم‌ها و پارامترهای مؤثر بر انتقال نانوذره در خاک را مورد بررسی قرار داده‌اند (۶، ۱۷)؛ اما این پژوهش‌ها عمدتاً محدود به خاک‌های شنی و در سیستم‌های با تنوع فیزیکی، شیمیایی و مینرالوژیکی کم و یا با استفاده از نمونه‌های دست‌خورده بوده است. ذره NZVI بدون پوشش سطحی به دلیل هماوری شدید و واکنش سریع با محیط متخلخل، در محیط‌های متخلخل یکنواخت و درشت‌بافت از تحرک کم و در محیط‌های غیریکنواخت و ریزبافت عملاً غیرمتحرک می‌باشند (۲۰، ۲۱، ۲۷). از این‌رو پایداری و انتقال‌پذیری این ذره در حضور پوشش‌های مختلف سطحی شامل انواع سورفکتانت‌ها و پلیمرهای آلی و غیرآلی مورد بررسی قرار گرفته است (۲۱، ۲۳، ۲۴، ۲۷). کربوکسی متیل سلولز^۱ (CMC)، از مشتقات سلولز و نوعی پلیمر آلی و زیست تجزیه‌پذیر است که به‌عنوان یک عامل پایدارکننده سوسپانسیون در صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). نتایج برخی از پژوهش‌ها، کاربرد موفقیت‌آمیز این ماده را به‌صورت پوشش سطحی برای افزایش تحرک NZVI در محیط‌های متخلخل گزارش کرده‌اند (۸، ۹، ۲۲).

2- Dynamic light scattering
3- Zeta Potential
4- Electrophoretic Mobility

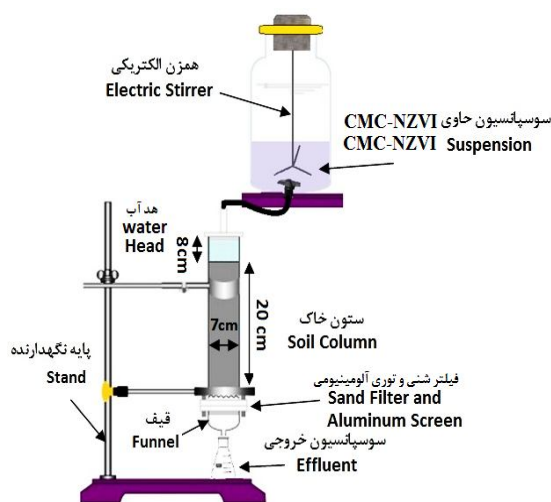
1- Carboxymethyl cellulose

در هر عصاره، اندازه‌گیری شد. این آزمایش در چهار تکرار انجام شد.

آزمایش‌های ستونی: در انتهای هر یک از ستون‌های خاک، یک فیلتر شنی به ضخامت یک سانتی‌متر دارای ذره‌هایی به قطر میانگین ۷۰۰ میکرومتر و توری آلومینیومی (۱۰۰ مش) برای نگهداری ستون خاک و برقراری جریان یکنواخت به‌وسیله یک رینگ پلاستیکی جایگذاری گردید (۱۴). سپس ستون خاک با صعود موئینه از پایین به بالا اشباع شد و به‌وسیله پایه فلزی به حالت عمودی ثابت شد. محلول و سوسپانسیون تزریقی از بالا با ایجاد اتصال‌های مناسب در شرایط جریان اشباع ماندگار و هد ثابت ۸ سانتی‌متر آب در بالای ستون تزریق شد. یک همزن الکتریکی (۱۵۰ دور بر دقیقه) به‌منظور حفظ یکنواختی غلظت سوسپانسیون تزریقی و جلوگیری از رسوب نانوذره‌ها درون ظرف حاوی سوسپانسیون در طول مدت تزریق به ستون، درون ظرف نصب شد. انتهای ستون یک قیف و ارلن برای جمع‌آوری زه‌آب خروجی قرار گرفت. شکل ۱ طرح شماتیک آزمایش ستونی را نشان می‌دهد.

و به‌ازای هر نقطه، تعداد ۴ نمونه دست‌نخورده با استفاده از سیلندره‌های فلزی استیل به قطر داخلی ۷ و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری خاک و در مجموع ۸۰ نمونه خاک، نمونه‌برداری شد. علاوه بر نمونه‌های دست‌نخورده، یک نمونه دست‌خورده نیز از همان عمق در هر نقطه با خالی کردن خاک درون سیلندر در ظروف پلاستیکی تهیه شد و نمونه‌های خاک برای انجام تجزیه‌های آزمایشگاهی و آزمایش‌های انتقال نانوذره به آزمایشگاه منتقل شدند. سپس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها بر اساس روش‌های استاندارد تعیین گردید. ویژگی‌های اندازه‌گیری‌شده برای نمونه‌های خاک در جدول ۱ ارایه شده است.

بررسی ویژگی‌های نانوذره در عصاره خاک: برای تعیین دو شاخص پایداری نانوذره (شامل قطر ذره و پتانسیل زتا) در عصاره خاک، سوسپانسیونی به غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر با اضافه کردن CMC-NZVI به ۱۰۰ میلی‌لیتر عصاره اشباع هر خاک تهیه و به‌مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک (UE06SFD Fungilab) قرار داده شد. بلافاصله پس از التراسونیک کردن، پتانسیل زتا و میانگین قطر هیدرودینامیکی نانوذره به‌وسیله دستگاه زتاسایزر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۱- طرح شماتیک آزمایش انتقال CMC-NZVI در ستون‌های خاک.

Figure 1. Schematic of experimental set up for CMC- NZVI transport in soil Columns.

سوسپانسیون، یک پالس ۲ لیتری از محلول زمینه (بدون نانوذره) برای شستشوی ستون به آن تزریق شد. زه آب خروجی از ستون در فواصل زمانی ۰/۵ حجم منفذی جمع‌آوری گردید و در اسید هیدروکلریک غلیظ حل گردید و با استفاده از اسید نیتریک به حجم رسانیده شد (۲۲). برای تعیین میزان و توزیع نانوذره باقی‌مانده در ستون، خاک داخل سیلندر نیز به صورت پنج مقطع ۴ سانتی‌متری تخلیه در دمای ۱۰۵ درجه خشک و در ترکیب اسید نیتریک، هیدروکلریک و آب اکسیژنه، هضم گردید (۱۸). غلظت آهن کل در نمونه‌های زه آب و خاک هضم شده در اسید به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. برای تفکیک آهن زمینه موجود در خاک، از آهن باقی‌مانده در ستون خاک در اثر آزمایش انتقال CMC-NZVI مقاطع متناظر در ستون شاهد استفاده شد. این آزمایش در سه تکرار برای هر نوع خاک انجام شد. پارامترهای انتقال نانوذره با استفاده از منحنی‌های رخنه (با رسم $\frac{C}{C_0}$ به‌عنوان تابعی از حجم منفذی) و پروفیل جرم باقی‌مانده نانوذره در ستون و با به‌کارگیری مدل سینتیکی دو مکانی معادله انتشار-همرفت (رابطه‌های ۱ تا ۵) در نرم‌افزار HYDRUS-1D تعیین شد. جرم کل ذره‌ها خروجی از ستون در طول آزمایش انتقال نانوذره با انتگرال‌گیری از سطح زیرین منحنی رخنه نانوذره محاسبه گردید و درصد ذره‌ها خارج شده نسبت به کل جرم وارد شده به ستون محاسبه شد.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S_1}{\partial t} = \psi_s k_{att} C \frac{\rho_b}{\varepsilon} - k_{det} S_1 \quad (2)$$

$$\psi_s = 1 - \frac{S_1}{S_{max}} \quad (3)$$

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S_2}{\partial t} = \psi_{str} k_{str} C \quad (4)$$

$$\psi_{str} = \left(\frac{d_{50} + x}{d_c} \right)^{-\beta} \quad (5)$$

دو پارامتر ضریب انتشار هیدرودینامیکی (D_h) و سرعت منفذی (v) با انجام آزمایش انتقال آنیون کلرید (Cl^-) در یکی از ستون‌های خاک برای هر نمونه و با سه تکرار (در شرایط مرزی $C = C_0$ در $x = 0$ و $\frac{dC}{dx} = 0$ در $x = L$ و شرط اولیه غلظت نمک برابر صفر) تعیین شدند (۱۱). برای این منظور منحنی‌های رخنه^۱ (BTC) با رسم نسبت غلظت کلر خروجی (C) از ستون به غلظت ورودی (C_0) در مقابل تعداد حجم منفذی خارج شده از ستون در فواصل زمانی برابر با ۰/۲ حجم منفذی رسم گردید و سپس با برازش معادله انتشار-همرفت برای انتقال یک نمک غیرواکنش‌پذیر بر داده‌های منحنی‌های رخنه، با استفاده از CXTFIT code (version 2.1) در نرم‌افزار STANMOD این دو پارامتر تعیین شدند (۲۸). از این دو پارامتر به‌عنوان ورودی مدل انتقال CMC-NZVI استفاده گردید. ضریب انتشارپذیری (λ) و عدد پکلت (Pe) نیز با استفاده از داده‌های ضریب انتشار هیدرودینامیکی و سرعت منفذی محاسبه شد (۱۱).

برای انجام آزمایش انتقال CMC-NZVI، ابتدا سوسپانسیون تزریقی به ستون با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر در محلول‌های زمینه با غلظت و ترکیب کاتیونی مشابه با عصاره اشباع (با استفاده از نمک‌های کلرید پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم) تهیه و بلافاصله به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت تا ذره‌ها به خوبی از همدیگر پراکنده شده و سوسپانسیون یکنواختی از نانوذره حاصل گردد. سپس سوسپانسیون‌ها به مخزن تغذیه برای تزریق به ستون‌ها منتقل شده و از طریق لوله‌ها و شیرهای تعبیه شده با شدت جریانی یکنواخت با هد ثابت ۸ سانتی‌متر در بالای ستون و در یک پالس ۴ لیتری (معادل جرم ۲۰۰۰ میلی‌گرم) به ستون‌های اشباع تزریق شدند. بلافاصله پس از تزریق

1- Breakthrough curve

در برگیرنده ویژگی‌های ستون‌های خاک در شرایط آزمایش بودند به‌عنوان متغیرهای ورودی برای تجزیه به مؤلفه‌های اصلی مورد استفاده قرار گرفت. پیش از انجام PCA برای اطمینان از مناسب بودن مجموعه داده‌های ورودی برای انجام تجزیه به عامل‌های اصلی تست کرویت بارتلت، شاخص کفایت کیزر- میر- اولکین (KMO) و شاخص دترمینانت بررسی شدند. سپس از ماتریس همبستگی به‌منظور آنالیز مؤلفه‌های اصلی استفاده شد و مؤلفه‌های با مقادیر ویژه^۲ بزرگتر از یک، انتخاب و برای بیشینه‌سازی واریانس، از چرخش واریماکس استفاده شد. مؤثرترین ویژگی در هر مؤلفه نیز بر مبنای معیار انتخاب (SC) (رابطه ۶) و در صورتی که قدر مطلق مقدار بردار ویژه آن ویژگی بزرگتر از این معیار بود، انتخاب گردید (۷). رابطه رگرسیونی خطی چندگانه بین درصد نانوذره عبور کرده از ستون و ویژگی‌های مورد بررسی برقرار شد و از دو شاخص ضریب تعیین (R^2) و مجذور میانگین مربعات خطا (RMSE) برای مقایسه دقت مدل‌های حاصل استفاده گردید. تمامی تجزیه و تحلیل‌های آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS (V. 17) انجام شد.

$$SC = \frac{0.5}{0.5 \text{ مقدار ویژه مؤلفه مورد نظر}} \quad (6)$$

نتایج و بحث

مشخصات نانوذره ساخته شده: دیفراکتوگرام حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (شکل ۲- الف) نانوذره‌های ساخته شده بیانگر وجود پیک مربوط به آهن فلزی (Fe^0) با شدت بسیار بیش‌تری نسبت به پیک‌های مربوط به دو فرم اکسیدی آهن (Fe_2O_3 و Fe_3O_4) است. نتایج حاصل از تعیین درصد خلوص نانوذره سنتز شده نشان می‌دهد که حدود ۹۳٪ جرم نانوذره را

که در آن‌ها، C غلظت جرمی نانوذره در سوسپانسیون $[ML^{-3}]$ ، x فاصله از محل تزریق نانوذره $[L]$ ، t زمان $[T]$ ، D ضریب انتشار هیدرودینامیکی $[L^2T^{-1}]$ ، v سرعت منفذی $[LT^{-1}]$ ، ρ_b چگالی محیط متخلخل $[ML^{-3}]$ ، ε تخلخل کل $[-]$ ، S غلظت نانوذره باقی‌مانده در محیط متخلخل $[MM^{-1}]$ ، S_1 غلظت نانوذره باقی‌مانده بر روی مکان نوع یک مربوط به مکانیسم چسبیدگی سطحی $[MM^{-1}]$ و S_2 غلظت نانوذره باقی‌مانده در مکان نوع دو مربوط به حبس فیزیکی $[MM^{-1}]$ ، S_{max} بیش‌ترین ظرفیت نگهداری نانوذره بر سطح ذره‌ها محیط متخلخل $[MM^{-1}]$ ، k_{att} ، k_{det} و k_{str} به‌ترتیب ضریب چسبیدگی سطحی، جدایش نانوذره از سطح ذره‌ها و حبس فیزیکی در محیط متخلخل $[T^{-1}]$ ، ψ_s و ψ_{str} به‌ترتیب تابع بدون بعد اشباع‌شدگی سطح ذره‌ها محیط متخلخل و تابع تغییر حبس فیزیکی نانوذره با فاصله $[-]$ ، d_c میانگین قطر ذره‌ها محیط متخلخل $[L]$ ، β (بین ۰/۲ تا ۰/۵) ضریب تعیین‌کننده توزیع مکانی ذره‌ها حبس شده $[-]$ می‌باشند.

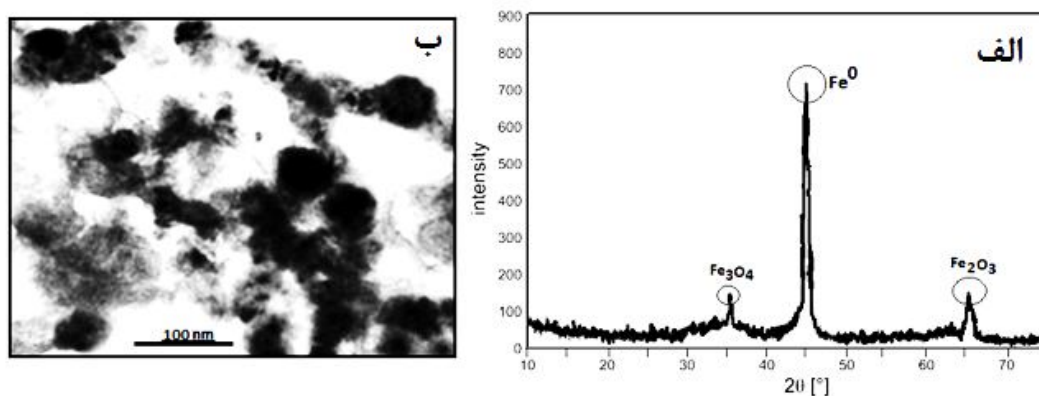
آنالیز داده‌ها و تجزیه به مؤلفه‌های اصلی: پس از جمع‌آوری داده‌ها ابتدا آماره‌های توصیفی آن‌ها تعیین گردید. سپس آزمون کولموگروف-اسمیرنوف به‌منظور بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها انجام شد و متغیرهایی که از توزیع نرمال پیروی نداشتند، به‌وسیله تبدیل لگاریتمی و ریشه دوم نرمال شدند. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون LSD در سطح معنی‌دار ۵ درصد انجام گرفت. همبستگی بین متغیرها با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون تعیین گردید. از آنالیز چندمتغیره به روش تجزیه به مؤلفه‌های اصلی^۱ (PCA) به‌منظور یافتن عوامل مهم توصیف‌کننده تغییرات ویژگی‌های اندازه‌گیری شده، استفاده گردید. برای این منظور ۲۹ پارامتر اندازه‌گیری شده که

روش DLS است که اغلب منجر به اندازه بزرگتر قطر هیدرودینامیکی می‌شود (۵، ۸).

پتانسیل زتا اندازه‌گیری شده در سوسپانسیون حاوی CMC-NZVI در pH برابر با ۷/۴، برابر با ۴۶- میلی‌ولت است. این در حالی است که مقدار پتانسیل زتا در سوسپانسیون‌های با ترکیب مشابه از نانوذره آهن بدون پوشش به دلیل pH_{ZPC} بالاتر از pH خنثی (۸/۳ > pH_{ZPC})، اغلب مثبت است (۲۶). از آن‌جا که در pH های معمول محیطی، سطح ذره‌های محیط‌های متخلخل طبیعی مانند خاک، اغلب دارای بار خالص منفی هستند مقدار منفی پتانسیل زتا باعث به‌وجود آمدن شرایط نامساعد برای چسبیدن و در نتیجه تحرک بیشتر و در مقابل مقدار مثبت پتانسیل زتا سبب کاهش تحرک نانوذره در محیط‌های متخلخل می‌شود (۲۶، ۳۱).

آهن تشکیل می‌دهد. ۷٪ درصد باقی‌مانده نیز می‌تواند مربوط به جرم پلیمر CMC پوشش‌دهنده سطح ذره‌ها و همچنین اکسیژن فرم‌های اکسیدی باشد. تصویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترون عبوری (شکل ۲-ب) نشان می‌دهد که ذره‌ها ساخته شده اغلب به شکل کره‌ای هستند و اندازه قطر تخمین زده شده از روی تصویر TEM در دامنه بین ۲۰ تا ۸۵ با میانگین ۵۴ نانومتر می‌باشد. سیرتیو و همکاران (۲۰۱۱)، در روش ساخت مشابه، ذره‌های با میانگین قطر ۸۴ نانومتر را گزارش کرده‌اند (۵).

میانگین قطر هیدرودینامیکی اندازه‌گیری شده نانوذره در سوسپانسیون تهیه شده در آب مقطر، برابر با ۱۲۳ نانومتر است. تفاوت در مقدار قطر اندازه‌گیری شده ذره‌ها منفرد از روی تصویر TEM و میانگین قطر هیدرودینامیکی حاصل از قرائت به‌وسیله دستگاه زتاسایزر به دلیل همآوری نانوذره در سوسپانسیون و عدم تفکیک ذره‌های منفرد از ذره‌های مجتمع در



شکل ۲- ديفراکتوگرام به‌دست آمده از آنالیز XRD (الف) و تصویر TEM ذره‌های CMC-NZVI (ب).

Figure 2. XRD diffractogram (a) and TEM of CMC-NZVI particles (b).

ستون‌های خاک و همچنین ویژگی‌های اندازه قطر و پتانسیل زتا برای سوسپانسیون نانوذره در عصاره‌های مختلف، در جدول ۱ ارایه شده است. مقادیر ضریب تغییرات این پارامترها نشان می‌دهد که اغلب

خلاصه آماری و همبستگی ویژگی‌های خاک و سوسپانسیون: خلاصه آماری نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در عصاره اشباع و ماتریکس خاک، ویژگی‌های هیدرولیکی

توزیع نرمال تبعیت نمی‌کنند و بنابراین قبل از به‌کارگیری آن‌ها در آنالیزهای آماری، به‌وسیله تبدیل لگاریتمی و ریشه دوم به‌صورت نرمال درآمدند. مقادیر چولگی و کشیدگی که شاخص‌های توزیع متغیرها هستند نیز وجود انحراف از توزیع نرمال در این متغیرها را نشان می‌دهد. جدول ۲ نیز ضرایب همبستگی پیرسون را بین پارامترهای مورد بررسی نشان می‌دهد. نتایج این جدول نشان‌دهنده همبستگی معنی‌دار بسیاری از ویژگی‌های مورد بررسی با یکدیگر است.

ویژگی‌های اندازه‌گیری شده، دارای ضریب تغییرات بیش‌تر از ۳۰ (نشان‌دهنده تغییرپذیری بالا برای نمونه‌های خاک) می‌باشند. هر چند ویژگی‌هایی هم‌چون اسیدیته، نسبت جذب سدیم، چگالی ظاهری و بعد فرکتالی، از ضریب تغییرات کم برخوردار هستند، با این حال دامنه این ویژگی‌های پوشش‌دهنده، گستره وسیعی از خاک‌ها است (۳۳). بررسی وضعیت نرمال بودن پارامترهای مورد مطالعه نشان داد که پارامترهای میانگین قطر ذره‌های خاک، عدد پکلت، ضریب انتشار هیدرودینامیکی، سرعت منفذی و انتشارپذیری، از

جدول ۱- توصیف آماری ویژگی‌های مورد بررسی خاک و ذره‌های CMC-NZVI (تعداد=۲۰).

Table 1. Descriptive statistics of selected soil and CMC-NZVI particles properties (N=20).

پارامتر Parameter	علامت symbol	واحد unit	حداقل min	حداکثر max	میانگین mean	انحراف معیار std	ضریب تغییرات (%) CV (%)
ویژگی‌های محلول خاک Soil solution Characteristics							
اسیدیته (Acidity)	pH	-	7.05	8.66	7.59	0.48	6
کربن آلی محلول (Dissolved organic carbon)	DOC	mg l ⁻¹	216	3843	1365	908	66
قدرت یونی (Ionic strength)	IS	mM	4.8	181.6	49.5	46.2	93
کاتیون کلسیم (Calcium)	Ca ²⁺	mg l ⁻¹	24.6	446.1	136.3	118.7	86
کاتیون منیزیم (Magnesium)	Mg ²⁺	mg l ⁻¹	13.2	336.8	78.8	74.8	95
کاتیون سدیم (Sodium)	Na ⁺	mg l ⁻¹	21.4	1725	452.4	475.2	105
کاتیون پتاسیم (Potassium)	K ⁺	mg l ⁻¹	12.9	237.2	143.7	64.4	45
نسبت جذب سدیم (Sodium absorption ratio)	SAR	-	0.7	16.1	6.64	4.2	6

ادامه جدول ۱-۱

Continue Table 1.

ضریب تغییرات (%) CV (%)	انحراف معیار std	میانگین mean	حداکثر max	حداقل min	واحد unit	علامت symbol	پارامتر Parameter
ویژگی‌های ماتریکس خاک Soil matrix characteristics							
62	1.04	1.7	4.2	0.4	%	SOM	ماده آلی (Organic matter)
49	4.88	10.08	22.6	3.8	%	CaCO ₃	کربنات کلسیم (Calcium carbonate)
41	7.32	18.05	29.4	6.7	kg cmol ⁻¹	CEC	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cation exchange capacity)
57	21.04	37.25	78.7	5.5	%	Sand	شن (Sand)
60	18.14	30.50	81.1	8.2	%	Silt	سیلت (Silt)
58	15.48	26.71	60.8	3.7	%	Clay	رس (Caly)
62	3.44	5.58	14.8	1.1	%	Gravel	سنگریزه (> ۲mm) (Gtavel)
143	170.04	118.41	600	9.0	μm	d _c	میانگین قطر ذره‌ها (Mean diameter)
4	0.11	2.8	2.9	2.5	-	D _p	بعد فرکتال توزیع اندازه ذره‌ها (Fractal dimension of particle size distribution)
45	6.20	13.7	25.3	4.2	μm	σ _g	انحراف معیار هندسی توزیع ذره‌ها (Geometric standard deviation of particle size distribution)
70	0.74	1.07	2.3	0.1	mm	MWD	میانگین وزنی قطر خاکدانه (Mean weight Diameter of soil aggregates)
8	0.19	2.57	2.83	2.26	-	D _A	بعد فرکتال توزیع اندازه خاکدانه (Fractal dimension of aggregate size distribution)
ویژگی‌های هیدرولیکی و هیدرودینامیکی Hydraulic and hydrodynamic characteristics							
12	0.19	1.58	1.91	1.29	g cm ⁻³	ρ _b	چگالی ظاهری (Soil bulk density)
18	0.07	0.37	0.51	0.23	-	ε	تخلخل (Porosity)
58	0.087	0.151	0.343	0.012	cm min ⁻¹	q	شدت جریان (Flow rate)
327	43.89	13.4	192.3	0.01	-	Pe	عدد پکلت (Peclet number)
110	65.93	59.84	250	0.2	cm ² min ⁻¹	D _h	ضریب انتشار هیدرودینامیکی (Hydrodynamic dispersion coefficient)
77	0.44	0.58	2.18	0.04	cm min ⁻¹	v _p	سرعت منفذی (Pore velocity)
248	888.92	358.89	4000	0.10	cm	λ	انتشارپذیری (Dispersivity)
ویژگی‌های نانوذره Nanoparticle characteristics							
68	490.06	723.5	2045.3	186.3	nm	dp	قطر هیدرودینامیکی (Hydrodynamic diameter)
23	6.67	-29.58	-43.2	-18.2	mV	ζ	پتانسیل زتا (Zeta potential)

جدول ۲- ضرایب همبستگی بین خصوصیات مختلف مورد بررسی.

Table 2. Pearson correlation coefficients between selected parameters.

	pH	DOC	IS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SAR	SOM	CaCO ₃	CEC	Sand	Silt	Clay	Gravel	dc	D _p	σ _g	MWD	D _A	p _b	ε	q	Pe	D _h	γ _p	λ	dp	ζ	%T							
pH	1.00																																				
DOC	-0.35	1.00																																			
IS	.69**	-.26	1.00																																		
Ca ²⁺	0.22	0.03	.64**	1.00																																	
Mg ²⁺	0.45**	-.11	.90**	.59**	1.00																																
Na ⁺	0.73**	-.29	.99**	.61**	.88**	1.00																															
K ⁺	-.025	0.22	0.11	0.14	0.24	0.03	1.00																														
SAR	0.59**	-.40	.77**	0.25	.48*	.800**	-.012	1.00																													
SOM	-.040	.95**	-.028	0.01	-.011	-.031	0.32	-.45*	1.00																												
CaCO ₃	-.57**	0.35	-.04	0.01	-.040	-.033	-.04	-.030	0.33	1.00																											
CEC	-.030	.49*	-.043	-.017	-.030	-.043	-.013	-.043	.52*	0.14	1.00																										
Sand	-.012	-.33	-.003	-.014	-.014	-.003	0.00	0.26	-.037	-.017	-.52*	1.00																									
Silt	0.32	0.19	0.39	0.31	.48*	0.39	0.24	0.03	0.20	-.002	0.00	-.75**	1.00																								
Clay	-.023	0.33	-.041	-.009	-.034	-.041	-.021	-.47*	0.38	0.34	.77**	-.58**	-.008	1.00																							
Gravel	0.06	-.43	-.003	-.032	-.018	0.01	-.031	0.40	-.50*	-.035	-.029	.49*	-.031	-.53*	1.00																						
dc	0.25	-.41	0.19	-.018	0.06	0.22	-.026	.48*	-.47*	-.037	-.59**	.77**	-.044	-.69**	.70**	1.00																					
DP	-.032	0.44	-.041	0.04	-.032	-.043	0.03	-.53*	.49*	0.40	.76**	-.68**	0.12	.92**	-.61**	-.88**	1.00																				
σ _g	-.60**	0.25	-.45*	0.04	-.040	-.049*	0.21	-.48*	0.32	0.40	0.22	0.2	-.54*	.45*	-.040	-.039	.502*	1.00																			
MWD	-.044	0.43	-.029	0.20	-.009	-.033	0.23	-.48*	.45*	0.17	0.23	-.009	-.003	0.17	-.012	-.029	0.27	.45*	1.00																		
D _A	-.023	0.27	-.021	0.18	-.037	-.021	-.009	-.016	0.24	0.40	0.12	-.003	-.013	0.25	-.023	-.018	0.27	0.33	-.021	1.00																	
p _b	.473*	.57**	.50*	0.18	0.22	.55*	-.029	.71**	.69**	-.015	-.70**	0.34	-.009	-.463*	.49*	.56**	-.58**	-.037	-.50*	0.01	1.00																
ε	-.036	.68**	-.50*	-.016	-.034	-.53*	0.25	-.60**	.69**	0.21	.74**	-.040	0.03	.63**	-.56*	.74**	.47*	0.27	0.32	.83**	1.00																
q	0.24	0.00	-.009	-.026	-.009	-.005	-.017	0.06	0.00	-.008	-.029	0.20	0.06	-.038	0.22	0.37	-.037	-.029	0.07	-.030	.706	-.020	1.00														
Pe	.462*	-.33	0.35	-.011	0.29	0.38	-.028	0.47*	-.035	-.023	-.043	0.43	-.021	-.039	0.23	.63**	-.56*	-.034	-.025	.49*	0.40	-.59**	.592**	1.00													
D _h	0.17	-.08	0.09	0.09	0.15	0.11	-.025	-.010	0.01	0.01	.50*	-.56*	0.14	.67**	-.035	-.45*	.53*	0.02	-.017	0.02	-.009	0.23	-.58**	-.029	1.00												
γ _p	0.38	-.26	0.14	-.017	0.10	0.19	-.026	0.29	-.027	-.019	-.47*	0.37	-.006	-.51*	0.35	.61**	-.59**	-.040	-.005	.45*	0.32	-.52*	.91**	.84**	-.52*	1.00											
λ	0.10	-.21	-.007	-.006	0.03	-.006	-.037	0.25	-.020	0.01	0.39	-.033	-.004	.58**	-.034	-.025	0.38	0.02	-.024	-.001	-.015	0.16	-.53*	-.013	.81**	-.041	1.00										
dp	-.74**	-.57*	.94**	.62**	.89**	-.91**	0.25	.77**	0.30	0.35	0.41	0.08	0.48*	0.38	-.002	0.19	0.40	-.50*	-.031	0.24	.53*	.51*	-.004	0.37	0.15	0.18	0.14	1.00									
ζ	0.57**	0.47*	-.84**	-.59**	-.68**	.82**	0.29	.81**	-.026	-.027	0.35	0.22	0.08	0.42	0.14	-.022	0.40	0.20	0.12	-.022	.45*	0.42	0.17	-.025	0.10	-.004	0.28	-.71**	1.00								
%T	-.041*	0.46*	-.086**	-.048*	-.042*	-.037	0.09	-.039	0.47*	-.028	-.018	0.62	0.21	-.069**	0.47*	0.68**	0.48*	-.045*	0.41*	-.049*	-.029	0.42*	0.44*	0.28	.59**	0.38	-.054*	-.076	0.73	1.00							

** Significant at 0.01 level

* Significant at 0.05 level

معنی دار در سطح ۱ درصد.

معنی دار در سطح ۵ درصد.

ویژگی‌های فاز محلول و ماتریکس خاک، ویژگی‌های نانوذره و ویژگی‌های هیدرودینامیکی سیستم است. در بین پارامترهای مورد بررسی قدرت یونی محلول خاک بیش‌ترین میزان همبستگی ($r = -0.86$) را با انتقال‌پذیری CMC-NZVI در محیط متخلخل خاک نشان می‌دهد. علاوه بر این پارامتر، پارامترهای رس و d_p در سطح معنی‌دار یک درصد و پارامترهای pH، غلظت کاتیون‌های دو ظرفیتی (کلسیم و منیزیم)، σ_g ، D_A و λ در سطح معنی‌دار ۵ درصد، همبستگی منفی با درصد نانوذره خروجی از ستون نشان می‌دهند. مقدار منفی ضریب همبستگی بین این پارامترها و درصد CMC-NZVI انتقال‌یافته نشان‌دهنده تأثیر منفی این پارامترها بر تحرک نانوذره در محیط خاک است. در مقابل پارامترهای DOC، SOM، Gravel، D_p ، MWD و q (در سطح معنی‌دار ۱٪) و پارامترهای Sand، ϵ ، d_c و D_h (در سطح معنی‌دار ۵٪) همبستگی مثبتی با تحرک CMC-NZVI در خاک دارند.

دو مکانیسم عمده کنترل‌کننده انتقال‌پذیری نانوذره در محیط متخلخل چسبیدن و جداشدن سطحی^۱ و حبس فیزیکی^۲ ذره‌ها است. چسبیدن و جداشدن نانوذره بر روی سطح ذره‌های محیط متخلخل بر اساس تعاملات فیزیکی و شیمیایی بین سطح ذره‌ها و محیط متخلخل است که معمولاً با تئوری درجاگوین، لاندایو، وروی و اوربیک^۳ (DLVO) تشریح می‌شود (۳۰). بر اساس این تئوری برآیند نیروهای دافعه و جاذبه بین سطح نانوذره و ذره‌ها محیط متخلخل تعیین‌کننده چسبیدن و یا جداشدن این ذره‌ها به یکدیگر است. نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذره‌ها با بار الکتریکی همنام و نیروی جاذبه واندروالس مهم‌ترین نیروهای موجود بین ذره‌ها هستند که برآیند آن‌ها تابعی از فاصله ذره‌ها از

انتقال نانوذره در ستون‌های خاک: پارامترهای انتقال محاسبه شده برای بیست نوع خاک مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود درصد جرمی نانوذره عبور کرده از ستون خاک در طول آزمایش انتقال، در دامنه ۱۰/۲ تا ۶۱/۹ درصد برای خاک‌های مختلف تغییر می‌کند. بیش‌ترین میزان انتقال مربوط به خاک شماره ۹ و بیش‌ترین مقدار نگهداشت نانوذره در ستون خاک مربوط به خاک شماره ۲۰ می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبه درصد عبور نانوذره از ستون خاک نشان می‌دهد که نانوذره آهن صفرظرفیتی پوشش‌دار شده با CMC در خاک انتقال‌پذیر است؛ این در حالی است که پژوهش‌های انجام شده در زمینه انتقال NZVI بدون پوشش سطحی، نشان داده است که این ذره‌ها در خاک در شرایط معمول محیطی غیرمتحرک هستند و در بسیاری از موارد نانوذره در ورودی ستون تجمع پیدا کرده و هیچ خروجی در زه‌آب مشاهده نمی‌گردد (۲۱، ۲۷). پژوهش‌های دیگر نیز تحرک بالای CMC-NZVI را در محیط‌های متخلخل یکنواخت گزارش کرده‌اند (۸، ۹، ۲۲). به‌عنوان مثال، در آزمایش ستونی که توسط هی و همکاران (۲۰۰۹) برای بررسی انتقال CMC-NZVI در محیط متخلخل انجام شد، مشخص شد که بیش از ۹۰ درصد نانوذره وارد شده به ستون در محیط متخلخل مدل (دانه‌های شیشه‌ای) و نزدیک به ۷۰ درصد در خاک شنی از ستون خارج شدند (۹). دلیل عدم تحرک‌پذیری ذره‌ها NZVI بدون پوشش در محیط متخلخل بیش‌تر به دلیل پایداری کم و همآوری سریع این ذره‌ها در فاز محلول به دلیل وجود نیروهای جاذبه مغناطیسی و در نتیجه افزایش اندازه ذره تا مقیاس میکرون می‌باشد (۳۴).

بررسی ضرایب همبستگی بین درصد نانوذره عبور کرده از ستون و ویژگی‌های مورد بررسی در جدول ۲ نشان‌دهنده همبستگی معنی‌دار میزان انتقال نانوذره با

- 1- Attachment and detachment
- 2- Straining
- 3- Derjaguin, Landau, Vervey, and Overbeek

افزایش اندازه منافذ و یکنواختی فیزیکی و شیمیایی در خاک احتمال حبس فیزیکی نانوذره در منافذ ریز را کاهش داده و باعث افزایش انتقال پذیری نانوذره می‌گردد. با افزایش غیریکنواختی شیمیایی و فیزیکی در محیط متخلخل مانند آنچه که در محیط خاک قابل انتظار است سهم مکانیسم حبس فیزیکی به خصوص در خاک‌های ریز بافت بیشتر می‌شود. ریچودهای و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی تأثیر اندازه قطر ذره‌های محیط متخلخل بر انتقال ذره‌ها CMC-NZVI مشاهده نمودند که با کاهش قطر ذره‌های محیط متخلخل، درصد نانوذره خارج شده از ستون کاهش یافته و علاوه بر آن توزیع نانوذره باقی‌مانده در ستون نیز تغییر می‌کند. به طوری که با کاهش قطر ذره‌های محیط متخلخل، نسبت بیشتری از ذره‌ها در ورودی ستون تجمع می‌یابند. آن‌ها دلیل این مشاهده خود را به افزایش ضریب حبس فیزیکی (k_{str}) ذره‌ها با کاهش اندازه منافذ، نسبت دادند (۲۳). بر اساس مطالعه انجام شده توسط برادفورد و همکاران (۲۰۰۷)، در مواردی که نسبت قطر نانوذره به قطر ذره‌ها محیط متخلخل ($\frac{d_p}{d_c}$) به بیش از ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۵ برسد، مکانیسم حبس فیزیکی سهم عمده‌ای در نگهداشت نانوذره در درون محیط متخلخل خواهد داشت (۲)؛ مقادیر k_{str} در جدول ۳ نیز نشان می‌دهد که با افزایش نسبت $\frac{d_p}{d_c}$ ، سهم مکانیسم حبس فیزیکی در نگهداشت نانوذره در محیط متخلخل افزایش می‌یابد.

افزایش میزان رس موجود در محیط متخلخل علاوه بر ایجاد منافذ ریز برای حبس فیزیکی ذره‌ها، باعث افزایش غلظت کلوئیدهای درون فاز محلول می‌شود که با نانوذره می‌توانند تجمع کرده و باعث افزایش نگهداشت آن‌ها در منافذ گردند. کیم و

یکدیگر است (۳۰). در انتقال نانوذره نیز هر عاملی که بتواند بر برآیند این نیروها تأثیر بگذارد می‌تواند انتقال‌پذیری نانوذره را نیز تحت تأثیر قرار دهد (۳۱). در مقابل مکانیسم حبس فیزیکی نانوذره صرفاً بر اساس نانوذره و منافذ محیط متخلخل است؛ هر چند اندازه نانوذره تابعی از شیمی محلول خاک است و بنابراین مکانیسم حبس فیزیکی از این نظر می‌تواند به ویژگی‌های شیمیایی خاک نیز مرتبط گردد (۲، ۳، ۲۳).

بر این اساس افزایش قدرت یونی محلول خاک و غلظت کاتیون‌های دو ظرفیتی با کاهش ضخامت لایه دوگانه سبب افزایش نیروهای جاذبه بین نانوذره و سطح ذره‌های محیط متخلخل و همچنین افزایش اندازه نانوذره بر اثر هم‌آوری بیشتر نانوذره با یکدیگر می‌گردد (۲۴). در نتیجه این افزایش، نگهداشت نانوذره در محیط متخلخل بر اثر افزایش جذب سطحی و حبس فیزیکی بیشتر تر و تحرک نانوذره کم‌تر می‌گردد (۲۰، ۲۴). فتیسون و همکاران (۲۰۱۰)، در بررسی انتقال ذره‌های CMC-NZVI در محلول‌های با شیمی متفاوت و بر روی سطوح سیلیکا توسط نشان دادند، که نگهداشت نانوذره در محیط متخلخل بیشتر تر توسط مکانیسم چسبندگی سطحی و تحت تأثیر قدرت یونی صورت می‌گیرد (۸). در مقابل، کاهش غلظت الکترولیت‌ها در محلول با افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی و در نتیجه افزایش دافعه الکترواستاتیکی و همچنین افزایش غلظت ماده آلی محلول با افزایش دافعه استریکی (به دلیل حجم مولکول‌های درشت آلی) باعث افزایش انتقال‌پذیری می‌گردند (۲۴، ۳۱). جانسون و همکاران (۲۰۰۹)، اثر مثبت مواد آلی محلول را در افزایش تحرک نانوذره NZVI در محیط متخلخل به دلیل کاهش هم‌آوری ذره‌ها و همچنین کاهش ضریب چسبندگی سطحی (k_{att}) گزارش کرده‌اند (۱۳).

همکاران (۲۰۱۲)، در مقایسه انتقال ذره‌های NZVI با پوشش پلیمری در محیط شنی پوشش یافته با رس و محیط متخلخل با ذره‌های شن خالص مشاهده نمود که به دلیل همآوری ذره‌های رس با نانوذره، انتقال نانوذره در ستون دارای ذره‌های رس به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد (۱۷).

جدول ۳- پارامترهای انتقال برای ۲۰ نوع خاک مختلف.

Table 3. Transport parameters for 20 different soil types.

توزیع جرمی Mass balance		پارامترهای مدل سینتیکی دو مکانی Two-site kinetic model parameters						$\frac{d_p}{d_c}$	شماره نمونه Soil ID
Rec (%)	R (%)	T* (%)	R ²	S _{max} (g kg ⁻¹)	k _{str} (h ⁻¹)	k _{det} (h ⁻¹)	k _{att} (h ⁻¹)		
106.0	71.1	34.9 ^d	0.94	5.86	0.78	0.33	1.21	0.004	1
93.6	49.9	43.7 ^c	0.91	27.66	7.77	0.05	0.98	0.025	2
99.1	71.8	27.3 ^f	0.89	3.91	1.11	1.13	2.44	0.007	3
100.1	68.4	31.7 ^e	0.92	14.13	6.46	0.08	1.25	0.022	4
98.1	72.7	25.4 ^g	0.91	4.57	1.63	0.33	2.93	0.004	5
103.0	83.9	19.1 ^k	0.88	10.95	7.65	0.02	1.66	0.020	6
104.6	84.1	20.5 ^j	0.92	5.46	5.43	0.05	3.77	0.011	7
98.5	44.2	54.3 ^b	0.95	6.73	1.11	0.79	0.74	0.002	8
103.6	41.7	61.9 ^a	0.89	4.12	0.99	1.65	1.94	0.001	9
96.8	82.4	14.4 ^l	0.94	16.23	8.32	0.08	1.13	0.089	10
105.1	82.7	22.4 ^h	0.97	9.23	1.55	0.56	2.48	0.007	11
94.8	84.3	10.5 ^m	0.89	43.67	13.23	0.21	1.15	0.550	12
101.7	91.3	10.4 ^m	0.83	73.12	7.54	0.02	0.32	0.207	13
94.2	71.6	22.6 ^h	0.96	8.18	4.98	0.07	1.56	0.020	14
95.3	74.4	20.9 ^{ij}	0.81	7.34	3.34	0.09	2.43	0.013	15
100.4	66.3	31.4 ^d	0.87	6.67	2.78	0.03	12.19	0.009	16
103.1	59.9	43.2 ^c	0.96	3.33	0.67	1.10	3.02	0.005	17
96.3	74.8	21.5 ⁱ	0.79	1.33	3.12	0.12	1.49	0.014	18
104.4	81.3	23.1 ^h	0.84	0.78	1.43	0.21	6.34	0.008	19
98.8	88.6	10.2 ^m	0.87	1.2	0.23	2.34	16.22	0.003	20

T، درصد نانوذره عبور کرده از ستون؛ R، درصد نانوذره باقی‌مانده در ستون؛ Rec، درصد نانوذره بازیافت شده؛ $\frac{d_p}{d_c}$ ، نسبت قطر نانوذره به قطر ذره محیط متخلخل؛ k_{att}، نرخ چسبیدگی سطحی؛ k_{det}، نرخ جدایش سطحی؛ k_{str}، نرخ حبس فیزیکی؛ S_{max}، بیشترین ظرفیت نگهداری نانوذره بر سطح ذره محیط متخلخل؛ R²، ضریب تعیین برازش مدل.

* میانگین‌های نشانه‌گذاری شده با حروف متفاوت مطابق با آزمون LSD با یکدیگر اختلاف معنی‌دار دارند (P=۰/۰۵).

* Means labelled with different letters indicate significant differences in means according to the Lsd test (P=0.05).

درب‌گیرنده ویژگی‌های مرتبط با شیمی سوسپانسیون است. در مؤلفه دوم ویژگی‌های مربوط به ماده آلی در فاز جامد و محلول خاک و همچنین چگالی و تخلخل خاک سهم عمده‌ای دارند. به همین صورت میزان رس و ویژگی‌های هیدرودینامیکی سیستم متخلخل در مؤلفه سوم، ویژگی‌های هیدرولیکی در مؤلفه چهارم، ویژگی‌های مربوط به بافت خاک و توزیع خاکدانه‌ها در مؤلفه پنجم و ششم و مقدار کربنات کلسیم در مؤلفه هفتم، بیش‌ترین سهم را دارا هستند. به‌منظور نمایش روابط بین ویژگی‌های خاک و سه مؤلفه اصلی، توزیع سه‌بعدی این سه مؤلفه در برابر یکدیگر ترسیم شد که در شکل (۳- الف) نمایش داده شده است.

نمره‌های عاملی^۱ اول تا سوم برای ۲۰ نوع خاک مختلف در برابر یکدیگر ترسیم شده که در شکل (۳- ب) نشان داده شده است. توزیع نمونه‌های خاک در دستگاه مختصات سه محوری بر اساس نمره‌های عاملی مؤلفه‌های اصلی اول تا سوم شباهت نمونه‌های خاک از نظر ویژگی‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. برای نمایش ارتباط بین تحرک ذره‌ها CMC-NZVI و ویژگی‌های خاک، نمونه‌های خاک بر اساس مقادیر درصد نانوذره عبور کرده از ستون (جدول ۳) در چهار گروه تفکیک شدند. اعمال این گروه‌بندی بر روی توزیع سه‌بعدی نمونه‌ها بر اساس ویژگی‌های خاک (شکل ۳- ب) روند تغییرات تحرک‌پذیری نانوذره در خاک را در هر یک از سه مؤلفه اصلی مشخص می‌کند. بر این اساس افزایش مقدار نمره عامل‌های اول و سوم سبب کاهش تحرک‌پذیری و افزایش نمره عامل دوم سبب افزایش تحرک‌پذیری نانوذره می‌شود.

تجزیه به مؤلفه‌های اصلی: معنی‌دار شدن تست کرویت بارتلت، مقدار شاخص KMO برابر با ۰/۸۴ و شاخص دترمینانت برابر با ۰/۰۵۳ نشان داد که داده‌ها شرایط لازم برای انجام تجزیه به مؤلفه‌های اصلی را دارند. تجزیه تغییرپذیری ۲۹ خصوصیت مورد بررسی برای انتقال نانوذره به مؤلفه‌های اصلی با در نظر گرفتن ارزش ویژه بیش‌تر از یک، منجر به ایجاد ۷ مؤلفه اصلی شد که مقادیر ویژه، بردارهای ویژه درصد واریانس توصیف شده توسط هر یک از این مؤلفه‌ها و واریانس جمعی در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که جدول ۴ نشان می‌دهد، مؤلفه اول با پوشش ۳۶ درصد و مؤلفه هفتم با پوشش ۴ درصد از واریانس کل به‌ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین سهم را در بین مؤلفه‌های انتخاب شده در توصیف تغییرپذیری ویژگی‌های بررسی شده دارند. مقادیر معیار انتخاب از مؤلفه اول به مؤلفه هفتم افزایش پیدا می‌کند و در مجموع این هفت مؤلفه ۸۸/۲ درصد از کل تغییرات را پوشش می‌دهند. در هر مؤلفه اصلی، ویژگی‌های دارای مقدار بردار ویژه (قدرمطلق) بیش‌تر از معیار انتخاب (SC) به‌عنوان ویژگی‌های مهم توصیف‌کننده آن مؤلفه انتخاب شدند که این ویژگی‌های در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده، تعداد ویژگی‌های مهم انتخاب شده از مؤلفه اول به هفتم کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که در مؤلفه اول که بیش‌ترین سهم را در توصیف تغییرپذیری داراست، ۸ و در مؤلفه هفتم، ۴ خصوصیت دارای مقادیر بردار ویژه بیش‌تر از معیار انتخاب می‌باشند. در بین ویژگی‌های انتخاب شده در مؤلفه اول، d_p ، IS، Na^+ و K^+ به‌عنوان مهم‌ترین ویژگی‌های توصیف‌کننده این مؤلفه به‌شمار می‌روند. در این مؤلفه ویژگی‌های مربوط به محلول زمینه و نانوذره در سوسپانسیون (اندازه قطر و پتانسیل سطحی) وزن‌های قابل توجهی دارند و بنابراین می‌توان گفت که این مؤلفه، بیش‌تر

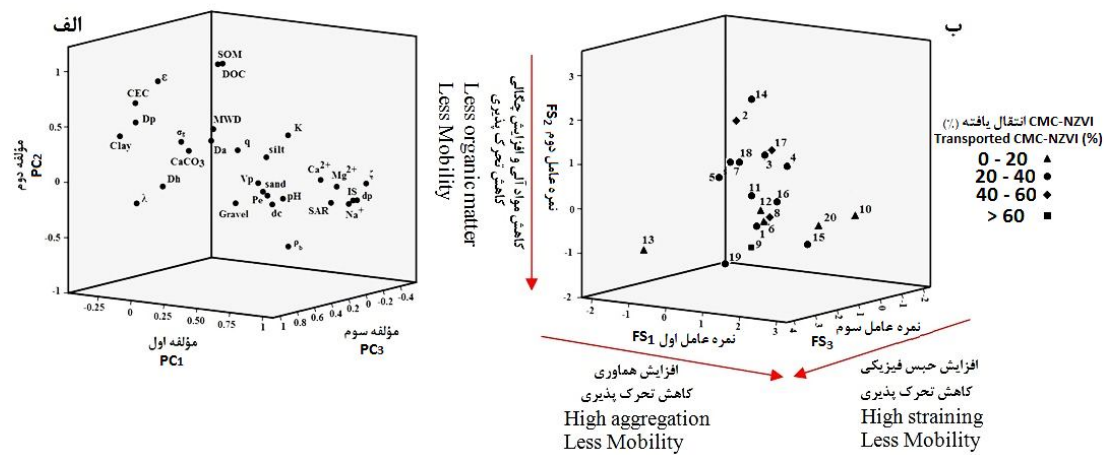
جدول ۴- مقادیر بردارهای ویژه، مقادیر ویژه، واریانس و معیار انتخاب برای ۷ مؤلفه اصلی انتخاب شده.

Table 4. Loadings, eigenvalues, variances and selection criteria for 7 selected principal components.

مؤلفه‌های اصلی Principal components							متغیر variable
7	6	5	4	3	2	1	
						0.56	pH
					0.89		DOC
						0.97	IS
						0.75	Ca ²⁺
						0.88	Mg ²⁺
						-0.94	Na ⁺
							K ⁺
	-0.50					0.68	SAR
					0.89		SOM
0.81							CaCO ₃
					0.63		CEC
		0.78					Sand
		-0.94					Silt
				0.78			Clay
					-0.44		Gravel
				-0.43			dc
				0.61	0.48		D _p
		0.54					σ _g
	-0.76						MWD
0.65							D _A
					-0.70		ρ _b
					0.77		ε
			0.83	-0.43			q
			0.82				Pe
				0.88			D _h
			0.89				v _p
				0.89			λ
						0.95	dp
						-0.87	ζ
1.1	1.4	1.5	2.5	3.3	5.3	10.4	مقادیر ویژه Eigenvalue
4.0	4.8	5.2	8.6	11.3	18.3	36.0	درصد واریانس Percentage of variance
88.2	84.3	79.4	74.2	65.6	54.3	36.0	درصد تجمعی واریانس Cumulative percentage of variance
0.48	0.42	0.41	0.32	0.28	0.22	0.15	معیار انتخاب Selection Criteria

عاملی اول تا هفتم مورد بررسی قرار گرفت که در جدول ۵ ارائه شده است. بررسی همبستگی بین درصد CMC-NZVI عبور کرده از ستون با نمره‌های عاملی نشان می‌دهد، نمره‌های عاملی اول، چهارم (در سطح ۰/۵٪) و سوم (در سطح ۰/۱٪) همبستگی معنی‌دار و منفی با این پارامتر دارند.

برای یافتن ارتباط کمی بین مؤلفه‌های اصلی و پارامترهای انتقال، همبستگی بین پارامترهای درصد عبور نانوذره (%T)، ضریب چسبیدگی سطحی (k_{att})، ضریب جدایش سطحی (k_{det})، ضریب حبس فیزیکی (k_{str}) و بیش‌ترین ظرفیت نگهداری نانوذره بر سطح ذره‌های محیط متخلخل (S_{max})، با نمره‌های



شکل ۳- توزیع سه‌بعدی مقادیر بردارهای ویژه مؤلفه‌های اصلی اول، دوم و سوم (الف) و توزیع سه‌بعدی نمونه‌های خاک بر اساس نمره‌های عاملی محاسبه شده برای مؤلفه‌های اول، دوم و سوم و تفکیک شده بر اساس درصد عبور CMC-NZVI (ب).

Figure 3. PCA loading 3-D plot of PC₁ versus PC₂ versus PC₃ (a) and 3-D Score plot of PC₁ versus PC₂ versus PC₃ indicating the differentiation of soil samples according to percentage of transported CMC-NZVI (b).

جدول ۵- ضرایب همبستگی پیرسون بین پارامترهای انتقال و نمره‌های عاملی.

Table 5. Pearson correlation coefficients between transport parameters and factor scores.

	FS ₁	FS ₂	FS ₃	FS ₄	FS ₅	FS ₆	FS ₇	k_{att}	k_{det}	k_{str}	S_{max}	%T
k_{att}	0.72**	-0.20	-0.21	0.64**	0.20	-0.16	-0.25	1.00				
k_{det}	-0.40*	-0.21	-0.39	0.39	0.49*	0.36	-0.35	-0.48*	1.00			
k_{str}	0.44*	0.21	0.58**	-0.20	-0.36	0.22	0.26	-0.38	-0.57**	1.00		
S_{max}	0.42*	-0.15	0.86**	-0.26	-0.11	0.30	0.00	-0.33	-0.33	0.56**	1.00	
%T	-0.47*	0.22	-0.65**	-0.41*	0.15	0.22	-0.11	-0.41*	0.27	-0.53**	-0.40*	1.00

NT، درصد نانوذره عبور کرده از ستون؛ k_{att} نرخ چسبیدگی سطحی؛ k_{det} نرخ جدایش سطحی؛ k_{str} نرخ حبس فیزیکی؛ S_{max} بیش‌ترین ظرفیت نگهداری نانوذره بر سطح ذره‌های محیط متخلخل؛ نمره‌های عاملی اول تا هفتم FS₁ تا FS₇.

** همبستگی در سطح ۰/۰۱ معنی‌دار است

** Correlation is significant at the 0.01 level

* همبستگی در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار است

* Correlation is significant at the 0.05 level

برای بررسی ارتباط انتقال پذیری CMC-NZVI با ویژگی‌های خاک و نانوذره، رابطه رگرسیونی خطی چندگانه بین پارامتر %T به‌عنوان متغیر وابسته با پارامترهای مورد بررسی (جدول ۱) و همچنین با نمره‌های عاملی حاصل از PCA به‌عنوان متغیرهای ورودی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این آنالیز رگرسیونی برای دو نوع متغیر ورودی در جدول ۶ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد، بر مبنای مقادیر دو پارامتر R^2 و RMSE می‌توان گفت که مدل رگرسیونی با متغیر ورودی نمره‌های عاملی حاصل از PCA تخمین بهتری از میزان انتقال پذیری CMC-NZVI با استفاده از ویژگی‌های خاک و نانوذره ارائه داده است. علاوه بر این تعداد پارامترهای مورد نیاز برای این مدل رگرسیونی کم‌تر از مدل حاصل از به‌کارگیری متغیرهای اولیه است. دلیل این کاهش در تعداد متغیرها و در عین حال افزایش دقت تخمین را می‌توان به عدم وجود اثرات هم‌خطی در متغیرهای حاصل از PCA نسبت داد.

در بین این سه متغیر مؤلفه سوم که بیانگر میزان رس و ویژگی‌های هیدرودینامیکی (λ و D_h) است، بالاترین مقدار همبستگی را با پارامتر %T داراست. مؤلفه‌های اول و چهارم که به ترتیب بیانگر ویژگی‌های شیمی محلول و ویژگی‌های هیدرولیکی سیستم هستند، در درجه بعدی اهمیت قرار دارند. همبستگی پارامتر %T با سایر پارامترهای انتقال که در واقع بیانگر مکانیسم‌های مختلف مؤثر در فرآیند انتقال هستند نیز نشان می‌دهد که همبستگی این پارامتر با k_{att} ، k_{att} و S_{max} معنی‌دار است. بررسی همبستگی سایر پارامترهای انتقال با نمره‌های عاملی نشان می‌دهد که پارامتر k_{att} با عامل اول و چهارم، k_{det} با عامل اول و پنجم، و S_{max} با عامل اول و سوم دارای همبستگی معنی‌دار هستند. با توجه به مقادیر جدول‌های ۴ و ۵ مشخص می‌شود که شیمی محلول زمینه و ویژگی‌های هیدرولیکی سیستم مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده انتقال CMC-NZVI در محیط خاک هستند.

جدول ۶- مدل‌های رگرسیونی توسعه یافته بین درصد نانوذره عبور کرده از ستون و نوع متغیر ورودی.

Table 6. Developed regression models between percentage of transported CMC-NZVI and two kinds of input variables.

RMSE	R^2	تعداد ویژگی‌های مورد استفاده Number of employed characteristics	مدل رگرسیونی خطی چند متغیره Multi-linear regression model	نوع متغیر ورودی Type of input variable
6.24	0.63	21	$\%T = 167.6 - 0.69(\text{pH}) + 0.01(\text{DOC}) - 0.2(\text{IS}) - 0.02(\text{Ca}^{2+}) - 1.2(\text{Mg}^{2+}) + 7.1(\% \text{SOM}) + 4.9(\% \text{Sand}) - 3.83(\% \text{Clay}) + 4.3(\% \text{Gravel}) + 0.07(d_c) + 10.2(D_p) - 7.5(\sigma_g) + 23(\text{MWD}) - 14.9(D_A) - 134.6(\rho_b) + 274.1(q) - 0.19(D_h) - 25.7(V_p) - 0.012(\lambda) - 0.005(d_p) + 0.55(\zeta)$	متغیرهای اولیه Primary variables
3.13	0.76	16	$\%T = -5.58(\text{FS}_1) - 9.25(\text{FS}_3) - 4.87(\text{FS}_4)$	نمره‌های عاملی Factor Scores

R^2 , The coefficient of determination

R^2 ضریب تعیین

RMSE, Root-mean-square error

RMSE, مجذور میانگین مربعات خطا

نتیجه‌گیری

در این پژوهش عوامل مؤثر بر انتقال نانوذره آهن صفر ظرفیتی با پوشش کربوکسی متیل سلولز (CMC-NZVI) در خاک در حالت اشباع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های ستونی نشان داد که CMC-NZVI در خاک انتقال‌پذیر است؛ هر چند میزان تحرک آن بسته به ویژگی‌های متفاوت است. تحرک CMC-NZVI در خاک‌های مختلف، متأثر از درجه پایداری نانوذره در محلول خاک، ویژگی‌های فاز جامد و ویژگی‌های هیدرودینامیکی خاک می‌باشد. نتایج PCA نشان داد که اگرچه تغییرپذیری ویژگی‌های مورد بررسی به‌وسیله ۷ مؤلفه و با پوشش ۸۸/۲ درصدی تغییرات قابل توصیف است ولی با توجه به رابطه رگرسیونی موجود بین نمره‌های عاملی مربوط به مؤلفه‌های اصلی با پارامترهای انتقال CMC-NZVI مشخص شد که سه مؤلفه اول، سوم و چهارم که بیانگر ویژگی‌های شیمی

محلول، میزان رس و ویژگی‌های هیدرودینامیکی خاک هستند، تا حد زیادی توصیف‌کننده میزان انتقال CMC-NZVI در خاک می‌باشند. مقایسه دو مدل رگرسیونی خطی برای پیش‌بینی درصد نانوذره انتقال‌یافته در ستون با استفاده از ویژگی‌های خاک نشان داد که مدل رگرسیونی توسعه‌یافته با استفاده از متغیرهای حاصل از PCA نسبت به استفاده از متغیرهای اولیه به‌عنوان ورودی، تخمین دقیق‌تری از میزان انتقال ذره‌های CMC-NZVI در خاک ارائه می‌کند. نتایج این مطالعه پیشنهاد می‌کند که برای کاربرد موفقیت‌آمیز CMC-NZVI برای اصلاح خاک و آب آلوده باید ویژگی‌های محیط مورد استفاده مورد توجه قرار گیرد. همچنین پیشنهاد می‌شود تا پژوهش‌هایی در زمینه واکنش‌پذیری ذره‌های CMC-NZVI با آلاینده‌های مختلف در محیط‌های آبی و خاک انجام شود.

منابع

1. Biswal, D.R., and Singh, R.P. 2004. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*. 57: 4. 379-387.
2. Bradford, S.A., Torkzaban, S., and Walker, S.L. 2007. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Research*. 41: 3012-3024.
3. Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M.T., and Yates, S.R. 2003. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2242-2250.
4. Chen, J.L., Al-Abed, S.R., Ryan, J.A., and Li, Z. 2001. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 83: 243-254.
5. 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-Physicochemical and Engineering Aspects*. 390: 95-104.
6. Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., van den Brink, N., and Nickel, C. 2014. Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 44: 2720-2764.
7. Cox, M.S., Gerard, P.D., Wardlaw, M.C., and Abshire, M.J. 2003. Variability of selected soil properties and their relationships with soybean yield. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 1296-1302.
8. Fattison, J., Ghoshal, S., and Tufenkji, N. 2010. Deposition of carboxymethylcellulose-coated zero-valent iron nanoparticles onto silica: roles of solution chemistry and organic molecules. *Langmuir*. 26: 12832-12840.
9. 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. Coll. Int. Sci.* 334: 1. 96-102.

10. Hotze, E.M., Phenrat, T., and Lowry, G.V. 2010. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *J. Environ. Qual.* 39: 1909-1924.
11. Huang, K., Toride, N., and Van Genuchten, M.T. 1995. Experimental investigation of solute transport in large, homogeneous and heterogeneous, saturated soil columns. *Transport in Porous Media.* 18: 283-302.
12. 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.
13. Johnson, R.L., Johnson, G.O., Nurmi, J.T., and Tratnyek, P.G. 2009. Natural Organic Matter Enhanced Mobility of Nano Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology.* 43: 5455-5460
14. Jones, E.H., and Su, C. 2014. Transport and retention of zinc oxide nanoparticles in porous media: Effects of natural organic matter versus natural organic ligands at circumneutral pH. *J. Hazard Mater.* 275: 79-88.
15. Kanel, S.R., and Choi, H. 2007. Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. *Water Science and Technology.* 55: 157-162.
16. Karn, B., Kuiken, T., and Otto, M. 2009. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environmental Health Perspectives.* 117: 1823-1831.
17. Kim, H.J., Phenrat, T., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. 2012. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. *J. Coll. Int. Sci.* 370: 1-10.
18. Moor, C., Lymberopoulou, T., and Dietrich, V.J. 2001. Determination of Heavy Metals in Soils, Sediments and Geological Materials by ICP-AES and ICP-MS. *Microchimica Acta.* 136: 123-128.
19. 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 & Technology.* 44: 6532-6549.
20. Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. 2007. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science & Technology.* 41: 284-290.
21. Phenrat, T., Kim, H.J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. 2009. Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns. *Environ. Sci. Technol.* 43: 5079-5085.
22. Raychoudhury, T., Tufenkji, N., and Ghoshal, S. 2012. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Res.* 46: 1735-1744.
23. Raychoudhury, T., Tufenkji, N., and Ghoshal, S. 2014. Straining of polyelectrolyte-stabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media. *Water Res.* 50: 80-89.
24. Saleh, N., Kim, H.J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe-0 nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environmental Science & Technology.* 42: 3349-3355.
25. Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., and Mallouk, T.E. 2004. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials.* 16: 2187-2193.
26. Sun, Y.P., Li, X.Q., Cao, J., Zhang, W.X., and Wang, H.P. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science.* 120: 47-56.
27. Tiraferri, A., Chen, K.L., Sethi, R., and Elimelech, M. 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Coll. Int. Sci.* 324: 1-2. 71-79.
28. Toride, N., Leij, F.J., and Van Genuchten, M.T. 1995. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Version 2.0, Research Report No. 137; U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS: Riverside, CA.

29. Tratnyek, P.G., and Johnson, R.L. 2006. Nanotechnologies for Environmental Cleanup. *Nanotoday*. 1: 2. 44-48.
30. Tufenkji, N. 2007. Colloid and Microbe Migration in Granular Environments: A Discussion of Modelling Methods, P 119-142, In: F. Frimmel, et al. (Eds.), *Colloidal Transport in Porous Media*, Springer Berlin Heidelberg.
31. Tufenkji, N., Quevedo, I.R., Petosa, A.R., Fatissou, J., and Wilkinson, K.J. 2009. Experimental investigations of nanoparticle transport and deposition in aquatic environments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 73: 1351-1351.
32. Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., and Chen, S. 2014. Removal of As (III (and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *J. Hazard. Mater.* 268: 124-131.
33. Wilding, L.P. 1985. Spatial variability, Its documentation, accommodation, and implication to soil surveys. P 166-194, In: D.R. Nielsen and J. Bouma (Eds.), *Soil Variability*, Pudon, Wageningen, The Netherlands.
34. Zhang, W.X. 2003. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanoparticle Res.* 5: 323-332.



Factors affecting the Transport of Carboxymethyl Cellulose coated Zero Valent Iron Nano-particles in Soil

M. Fazeli Sangani¹, *A.R. Astarai², A. Fotovat² and H. Emami²

¹Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Ferdowsi University of Mashhad,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, Ferdowsi University of Mashhad

Received: 05/22/2015; Accepted: 09/14/2016

Abstract

Background and Objectives: As versatile materials, zero valent iron nanoparticles (NZVI) have been employed for in-situ decontamination of a wide range of water and soil contaminants, including organic chlorinated compounds, pesticides, inorganic anions and heavy metals. To carry out a successful clean-up plan, it is necessary to deliver the decontaminant agent to the vicinity of pollutant. Therefore a considerable number of studies have investigated the factors which affect transport behavior of NZVI particles in natural subsurface environments. As bare (unmodified) NZVI particles has been found to be immobile even in homogeneous porous media, different coating agent such as Carboxymethyl cellulose (CMC) has been used for surface modification of NZVI in order to improve their mobility in subsurface environments. So far, no investigation has been conducted on undisturbed soil columns, considering the real properties of the media in which the NZVI particles are transported. So in this study, different soil types covering a wide range of soil properties in terrestrial systems are examined and the main characteristics associated with NZVI mobility in saturated soil media.

Materials and Methods: Several parameters (n=29) including physiochemical and hydraulic properties of 20 different soil types and nanoparticle characteristics in soil extract suspension were measured and the transport parameters estimated from breakthrough curves employing a two-site kinetic model of advection-dispersion equation. Principal component analysis (PCA) was then used to explore the significant factors which control CMC-NZVI transport. Multi-linear regression model was investigated between the percentage of transported CMC-NZVI through the soil and the properties of soil and nanoparticles.

Results: Results showed that depending on the soil type, 10.2 to 61.9 percent of introduced CMC-NZVI mass passed through the soil columns which indicates CMC-NZVI particles are mobile in soil medium; However CMC-NZVI particles were significantly retained by soils with higher clay contents and salinity. PCA results showed that 7 selected principal components (PC) described 88.2% of the total variance of the input variables where, Solution chemistry had high loading values in PC₁ among the examined parameters. A multi-linear regression model developed between two kinds of input variables including primary variables and factor scores (FSs) as secondary variables, and percentage of transported CMC-NZVI through the soil column, showed that regression model employing FSs as secondary input variables presents a better estimation of CMC-NZVI particles transportability in soil with higher R² and lower RMSE values.

Conclusion: PCA results indicate the significance of solution chemistry, clay content and hydrodynamic properties of soil in CMC-NZVI transport. Results of this study suggest CMC-NZVI particles are mobile enough to be employed for subsurface remediation when clay content and salinity of soil are not so high. However more investigations are need to explore the efficiency of these materials for removing different pollutants from natural soils and subsurface media.

Keywords: Transport parameters, Soil properties, Principal component analysis, Porous medium

* Corresponding Author; Email: astaraei@um.ac.ir

