

Transfer of TiO₂ Nanoparticles in Undisturbed Soil Columns: Effect of Flow Rate

SAMIRA OMIDI¹, BIJAN GHAHRAMAN^{1*}, AMIR FOTOVAT², KAMRAN DAVARY¹

1. Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

2. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

(Received: Apr. 11, 2019- Revised: July. 7, 2019- Accepted: July. 9, 2019)

ABSTRACT

Due to limitations of laboratory tools and difficulty in interpreting the results obtained from complex porous media such as soil, artificial porous media such as glass beads, pure sand and quartz and riverbed sand are oftenly used to investigate the transfer of nanoparticles in porous media. In this study, the effect of different flow rates on transfer of titanium dioxide nanoparticles was investigated in the undisturbed soil columns. The flow rate equal to 100, 90, 70 and 50% of the saturated hydraulic conductivity were applied on the soil columns by the peristaltic pump (BT100-1F). By measuring the breakthrough curves for each column, the parameters explaining the transfer of nanoparticles based on a one-site sorption model, one-kinetic site sorption model, and a two-kinetic site sorption model were determined. The results indicate by increasing the flow rate, the relative concentration of TiO₂ nanoparticles (C/C_0) in the soil column increases from 3% to 28%. Among the three studied models, the two-kinetic site sorption model which consider the physical straining mechanism based on the particle size and porosity of the porous medium, the function of saturation of the porous media particles with nanoparticles and the physical straining function considering changes of this mechanism with distance, shows the best fit ($R^2 > 90\%$) for estimation of the nanoparticles transfer in the soil column.

Keywords: breakthrough curve, desorption, sorption, unsaturation.

* Corresponding Author's Email: bijangh@um.ac.ir

انتقال نانوذرات TiO_2 در ستون‌های خاک دست‌نخورده: تأثیر نرخ جریانسمیرا امید^۱، بیژن قهرمان^{۱*}، امیر فتوت^۲، کامران داوری^۱

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

۲. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱/۲۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۴/۱۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۴/۱۸)

چکیده

برای بررسی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل، با توجه به محدودیت ابزارهای آزمایشگاهی و دشوار بودن تفسیر نتایج به دست آمده در محیط‌های متخلخل پیچیده مانند خاک، اغلب از محیط‌های متخلخل، همانند دانه‌های شیشه‌ای، شن، دانه‌های خالص کوارتز و شن‌های بستر رودخانه استفاده می‌شود. در این تحقیق، اثر دبی‌های مختلف جریان بر انتقال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ستون‌های خاک دست‌نخورده بررسی شد. دبی در واحد سطح برابر با هدایت هیدرولیکی اشباع (جریان اشباع)، ۰/۷، ۰/۹ و ۰/۵ برابر هدایت هیدرولیکی اشباع خاک (جریان غیراشباع) توسط پمپ پریستالتیک (BT100-1F) به ستون‌های خاک اضافه شد. با اندازه‌گیری منحنی‌های رخنه مربوط به هر ستون، پارامترهای تبیین کننده انتقال نانوذرات بر مبنای مدل جذب تک مکانی، مدل جذب سینتیک تک مکانی و مدل جذب سینتیک دو مکانی تعیین شدند. نتایج حاکی از آن است که با افزایش نرخ جریان، غلظت نسبی نانوذرات TiO_2 (غلظت نانوذرات در خروجی ستون‌های خاک نسبت به ورودی آن) از ۳ درصد به ۲۸ درصد افزایش می‌یابد. در بین مدل‌های مورد بررسی، مدل جذب سینتیک دو مکانی علاوه بر لحاظ نمودن مکانیسم حبس فیزیکی که براساس اندازه ذرات و منافذ محیط متخلخل صورت می‌گیرد، با وارد کردن تابع اشباع شدن سطح ذرات محیط متخلخل با نانوذرات و تابع حبس فیزیکی که تغییرات این مکانیسم با فاصله را لحاظ می‌کند، بهترین برازش ($R^2 > 0.90$) را در بین سه مدل به کار گرفته شده برای تخمین میزان انتقال نانوذرات از ستون خاک نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: جذب، غیراشباع، منحنی رخنه، واجذب

مقدمه

هرچند بسیاری از نانو ذرات به صورت هدفمند با اندازه‌های کوچکتر از ۱۰۰ nm تولید می‌شوند، با توجه به سطح ویژه و پتانسیل سطحی بالایی که دارند به احتمال زیاد در آب به شکل ذرات بسیار بزرگ‌تر کلوئیدی در می‌آیند (Wiesner et al., 2006). نانو ذرات همیشه به صورت انبوهه^۱ وارد محیط زیست طبیعی می‌شوند (Fang et al., 2009; Nowack and Bucheli, 2007). بنابراین انتقال نانو ذرات مهندسی در محیط طبیعی به طور کلی مربوط به انتقال انبوهه آن‌ها است (Ben-Lecoanet et al., 2004; Moshe et al., 2010).

پیش‌بینی شده است تولید محصولات فناوری نانو در سال‌های ۲۰۲۲-۲۰۱۴ به بیش از ۵۵ بلیون دلار افزایش یابد (Nanomaterials Market – Global Opportunity Analysis, 2016). از میان نانوذرات مهندسی شده (ENP) حاصل از صنعت

نانو، دی‌اکسید تیتانیوم یکی از محبوب‌ترین‌ها است (Wiesner et al., 2006; US EPA, 2007) و دومین تولید مهم نانوذرات در سراسر جهان می‌باشد (Adam et al., 2015). با توجه به پیش-بینی 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 محیط زیست (آب، خاک، اتمسفر، جانداران) می‌شوند. خاک مخزن مهمی برای نانو ذرات مهندسی پس از آزادسازی آن‌ها در محیط زیست و منبع میسر نانو ذرات مهندسی در آب‌های زیرزمینی است. شناخت رفتار انتقال نانو ذرات مهندسی در سیستم‌های خاک طبیعی برای آشکار شدن تأثیر بالقوه آن‌ها در زنجیره غذایی و آب‌های زیرزمینی ضروری است. علاوه بر این بسیاری از برنامه‌های کاربرد زیست محیطی نانو ذرات مهندسی به منظور پاک‌سازی آب‌های زیرزمینی نیاز به انتقال نانو ذرات مهندسی (به عنوان مثال، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی) از طریق خاک یا رسوب دارد (Tosco et al., 2012; Grieger et al., 2010).

* نویسنده مسئول: bijangh@um.ac.ir

کاهش میزان نگره‌داشت نانوذره در محیط متخلخل می‌شود. با افزایش سرعت جریان، حجم نواحی که در آن سرعت جریان کم و به دلیل نبود نیروی کافی برای بیرون راندن ذرات از منافذ، نانوذرات در این منافذ حبس شده‌اند، کاهش یافته و نیروهای وارد از سمت جریان مانع از حبس فیزیکی ذرات در منافذ ریز می‌گردد (Li *et al.*, 2005). کاهش نگره‌داشت نانوذرات با افزایش نرخ جریان ممکن است نتیجه چندین عامل جریان باشد. در ابتدا، هر گونه تغییری در نرخ جریان می‌تواند سرعت جریان را در مقیاس منفذ تحت تاثیر قرار دهد.

اگر چه برخی از مطالعات نشان داده‌اند که فرآیند اتصال نانوذرات با دانه‌های کالکتور (محیط متخلخل) به تغییرات سرعت جریان حساس نیست و تنها تحت تأثیر راندمان برخورد نانوذرات با دانه‌های کالکتور قرار می‌گیرد (Li *et al.*, 2008)، برخی مطالعات نشان داده‌اند که سرعت جریان نیز ممکن است بر راندمان برخورد اثر بگذارد (Godinez and Darnault, 2011). به عنوان مثال، مطالعات انتقال نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش شده، در ستون‌های شن نشان داد که نگره‌داشت نانوذرات با افزایش نرخ جریان کاهش یافته است، که به کاهش در هر دو راندمان اتصال و برخورد نسبت داده می‌شود. در مقابل، هنگامی که نرخ جریان کاهش می‌یابد، بیشتر ENPها نگره داشته می‌شوند که عمدتاً به افزایش راندمان برخورد منجر می‌شود (He *et al.*, 2009). این نشان می‌دهد که در محدوده سرعت جریان پایین، راندمان برخورد، متغیر کلیدی برای حذف ذرات است. Wang *et al.*, (2018) حساسیت بسیار بیشتری نسبت به تغییرات سرعت جریان را نسبت به میزان تخلخل یا اندازه ذرات نانو هیبرید گرافن در هنگام مطالعه انتقال در مواد آبخوان مدل گزارش کردند. این حساسیت بالا به تاثیر قابل توجه سرعت جریان بر روی ضریب انفصال و S_{max} نسبت داده شد.

بررسی منابع نشان می‌دهد که انتقال خصوصاً نگره‌داشت نانو ذرات در محیط متخلخل غیراشباع هنوز کاملاً شناخته شده نیست. بسیاری از محققان اشاره کردند که در نظر گرفتن پارامترهای برآزش شده مدل‌های انتقال کلونید برای روشن شدن درک مکانیسم‌های رسوب کلونید حیاتی است (Wang *et al.*, 2012; Gamedinger and Kaplan, 2001; van Genuchten and Wagenet, 1989). آن‌ها نشان دادند که منحنی‌های رخنه (BTCs) کلونیدها می‌توانند بطور مؤثری توسط مدل‌های مختلف برآزش شوند. برای مثال، مدل‌های اتصال و انفصال و همچنین مدل اتصال جنبشی دو سایت (یک مدل اتصال و کشش) برای برآزش منحنی‌های رخنه کلونیدها در محیط دانه‌ای غیراشباع با

که نیازمند شناخت رفتار انتقال نانو ذرات مهندسی است. بنابراین انتقال نانو ذرات مهندسی در محیط متخلخل و خاک توجه بسیاری را به خود جلب کرده است (Liu *et al.*, 2009).

نتایج بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده حاکی از وابستگی ضریب انتشارپذیری به رطوبت و شدت جریان آب در خاک است. در زمینه تأثیر شدت جریان بر ضریب انتشارپذیری دو نظریه متضاد وجود دارد (Abbasi, 2017). اول این‌که با افزایش شدت جریان، خلل و فرجی که در انتقال املاح مؤثرند، بزرگ‌تر می‌شوند و در نتیجه سرعت جریان در این درز و شکافها افزایش می‌یابد که در نهایت به افزایش ضریب انتشارپذیری منجر می‌شود (Vanderborgh *et al.*, 1997). نظریه دیگر آن است که با افزایش رطوبت آب در خاک، جریان نیز افزایش می‌یابد که موجب کاهش مسیر جریان آب در خاک و در نهایت کاهش ضریب انتشارپذیری می‌شود (Maciejewski 1993). مکانیسم‌های نگره‌داشت نانوذرات در محیط متخلخل نیز، بسیار حساس به شرایط هیدرودینامیکی و ژئوشیمیایی هستند که حساسیت بالایی نسبت به سرعت جریان و قدرت یونی دارند (Prédélus *et al.*, 2017). مطالعات انجام شده به منظور بررسی اثر سرعت جریان بر انتقال نانوذرات در آزمایش‌های ستونی نشان داده است که عموماً با کاهش سرعت جریان، میزان نگره‌داشت نانوذره در ستون افزایش می‌یابد (Godinez and Darnault, 2011; Sharma *et al.*, 2014). هرچند نتایج برخی از آزمایش‌ها نشان داده است که وقتی ضریب تماس نانوذره و محیط متخلخل خیلی کم است (در شرایط قدرت یونی کم، اندازه درشت نانوذرات و محیط متخلخل)، انتظار می‌رود تغییر سرعت جریان، اثر چندانی بر انتقال نداشته باشد (Lecoanet and Wiesner, 2004). تغییر در سرعت جریان می‌تواند فرآیند انتقال نانوذرات درون محیط متخلخل را با تأثیر بر فرایندهای چسبیدگی سطحی، حبس فیزیکی، بلوکه شدن و رسیدگی، تحت تأثیر قرار دهد (Chowdhury *et al.*, 2011). با افزایش شدت جریان، حرکت در منافذ درشت افزایش و تغییر مکان ذرات در محیط متخلخل کم‌تر می‌شود. این پدیده منجر به افزایش فاصله بین نانوذره و محیط متخلخل شده، احتمال جذب نانوذرات بر سطح محیط متخلخل را کاهش می‌دهد (Bradford *et al.*, 2007). نتایج مطالعات نشان می‌دهد، مقدار ظرفیت بیشینه جذب نانوذرات بر سطح محیط متخلخل (S_{max}) با افزایش سرعت جریان، کاهش می‌یابد (Liang *et al.*, 2013). در مقابل، پدیده بلوکه شدن افزایش و سهم مکانیسم رسیدگی و حبس فیزیکی کم می‌شود (Chowdhury *et al.*, 2011). همه این تغییرات سبب

در صورتی که تغییرات نتایج در طی ۲۴ ساعت کمتر از ۱۰٪ باشد، سوسپانسیون پایدار تعریف می‌شود (Kuhlbusch *et al.*, 2012). به این ترتیب پایداری سوسپانسیون در یک روز مشخص و از روزی به روز دیگر تعیین می‌شود. پس از پایداری، قسمتی از سوسپانسیون را که رسوب نکرده جمع‌آوری و غلظت آن تعیین شد.

در این پژوهش، به منظور تعیین غلظت TiO_2 ، سوسپانسیون پایدار جمع‌آوری شده با استفاده از اسید سولفوریک هضم و سپس غلظت تیتانیوم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر (Ozaki and Kawata, 2015) تعیین شد.

آزمایش انتقال نانوذرات در ستون‌های خاک دست‌نخورده

نمونه‌های خاک دست‌نخورده (با سه تکرار) با بافت لوم، در قالب ستون‌های استوانه‌ای از جنس PVC با ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر (ارتفاع خاک ۲۰ سانتی‌متر و ۱۰ سانتی‌متر ارتفاع آزاد) و قطر داخلی ۶/۶ سانتی‌متر از محوطه ایستگاه هواشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه شد. ۵ سانتی‌متر از خاک انتهایی ستون‌های خاک خارج و یک فیلتر شنی به ضخامت ۵ سانتی‌متر دارای ذراتی با قطر ۳-۲ سانتی‌متر و توری آلومینیومی (با اندازه منافذ ۱ میلی‌متر) برای نگهداری ستون خاک و برقراری جریان یکنواخت جایگذاری گردید.

ابتدا ستون‌های خاک از پایین به بالا (به منظور جلوگیری از محبوس شدن هوا) با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت اشباع شدند، سپس به آن‌ها زمان داده شد تا آب ثقیلی از انتهای ستون‌ها تخلیه شود. پس از تخلیه آب ثقیلی (۴۸-۲۴ ساعت)، سوسپانسیون نانوذرات TiO_2 با دبی در واحد سطح به ترتیب برابر با هدایت هیدرولیکی اشباع (جریان اشباع)، ۰/۹، ۰/۷ و ۰/۵ برابر هدایت هیدرولیکی اشباع خاک (جریان غیراشباع) توسط پمپ پرستالتیک (BT100-1F) به ستون‌های خاک اضافه شد.

با اندازه‌گیری غلظت نانوذره در محلول خروجی از انتهای ستون‌های خاک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر، منحنی‌های رخنه مربوط به هر ستون تهیه شد. برای این منظور ابتدا نمونه‌ها پس از خشک شدن در آون، با افزودن اسید سولفوریک غلیظ و سولفات آمونیوم به عنوان کاتالیزور با حرارت دادن هضم شدند، سپس به تمامی نمونه‌ها مقدار برابر پراکسید هیدروژن (به عنوان معرف) اضافه و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شدند.

مدل‌های انتقال نانوذرات

در این تحقیق، پارامترهای تبیین‌کننده انتقال نانوذرات بر مبنای

موفقیت مورد استفاده قرار گرفت (Gargiulo *et al.*, 2007). بنابراین لازم است تحقیقات بیشتری در زمینه انتقال نانو ذرات در شرایط غیراشباع و بر روی نمونه‌های خاک طبیعی و دست‌نخورده صورت گیرد. بنابراین هدف از این تحقیق، بررسی اثر دبی‌های مختلف جریان بر انتقال نانوذرات، همچنین تعیین منحنی‌های رخنه و پارامترهای انتقال نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در شرایط غیراشباع در قالب آزمایش‌های ستونی خاک دست‌نخورده است.

مواد و روش

آماده‌سازی سوسپانسیون نانوذرات

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (خریداری شده از شرکت پیشگامان نانومواد ایرانیان) با اندازه ذره ۲۵-۱۰ نانومتر، فاز آاناتاز با درجه خلوص بیش‌تر از ۹۹٪، سطح ویژه ۲۴۰-۲۰۰ مترمربع در گرم برای این مطالعه استفاده شد. پراکندگی سوسپانسیون نانوذرات در لوله‌های فالكون ۵۰ میلی‌لیتری ته‌مخروطی انجام شد. برای تهیه سوسپانسیون با غلظت ۰/۷ گرم بر لیتر، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه (محیط پراکندگی) با pH برابر ۵/۸، در دمای ۲۴ درجه سلسیوس، پراکنده شدند. از حمام التراسوند (Fungilab UE SFD Ultrasonic cleaner) با توان ۹۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه برای فراصوت نانوذرات استفاده شد (Omidi *et al.*, 2019). بلافاصله پس از فراصوت سوسپانسیون، خصوصیات اندازه انبوه‌ها، در محیط پراکندگی توسط دستگاه آنالیز اندازه ذرات، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و ۴ مرتبه تکرار، تعیین شد.

بررسی پایداری سوسپانسیون نانو ذرات

پایداری سوسپانسیون پس از فراصوت، در بازه زمانی ۱۰ روزه بررسی شد. بدین صورت که سوسپانسیون پراکنده شده به مدت ۱۰ روز در مکانی بدون حرکت قرار داده شد و در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ روز، یک میلی‌لیتر از آن از ۱ سانتی‌متر زیر سطح سوسپانسیون گرفته و توزیع اندازه ذرات آن (شاخص چند پراکندگی (PDI) و پیک اندازه از نظر فراوانی) اندازه‌گیری گردید، شاخص PDI کوچک‌تر و پیک اندازه انبوه کوچک‌تر انتخاب می‌شود. شاخص PDI منعکس‌کننده وسعت توزیع اندازه ذرات است (دامنه مقیاس از صفر تا یک، صفر بیانگر تک پراکندگی^۲ و یک بیانگر چند پراکندگی^۱ می‌باشد) (Murdock *et al.*, 2008).

مدل جذب سینتیک دو مکانی معادله انتشار- همرفت

این مدل، علاوه بر در نظر گرفتن مکانیسم رسوب و جدایش فیزیکوشیمیایی در سطح ذرات (مکان ۱)، مکانیسم حبس فیزیکی ذرات در منافذ ریز (مکان ۲) را نیز لحاظ نموده است. علاوه بر در نظر گرفته شدن دو مکانیسم برای پالایش ذرات در سیستم، دو ضریب اصلاحی دیگر که یکی مربوط به مکان ۱، یعنی چسبیدگی ذرات نانو در سطح ذرات محیط متخلخل و بیانگر ظرفیت بیشینه این مکان برای جذب است و دیگری ضریب اصلاحی برای مکانیسم حبس فیزیکی و بیانگر تغییر در نرخ حبس فیزیکی با تغییر عمق است. روابط (۶) تا (۱۰) مربوط به این مدل می باشند.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S_1}{\partial t} = \psi_s k_{att} C \frac{\rho_b}{\theta_w} - k_{det} S_1 \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\psi_s = 1 - \frac{S_1}{S_{max}} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$\frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S_2}{\partial t} = \psi_{str} k_{str} C \quad (\text{رابطه ۹})$$

$$\psi_{str} = \left(\frac{d_{50} + x}{d_{50}} \right)^{-\beta} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

در روابط فوق S_1 و S_2 غلظت نانوذره باقی مانده بر روی مکان ۱ مربوط به مکانیسم چسبیدگی سطحی و مکان ۲ مربوط به پالایش فیزیکی $[MM^{-1}]$ ، S_{max} بیشترین ظرفیت نگهداری نانوذره در محیط متخلخل $[MM^{-1}]$ ، ψ_s و ψ_{str} به ترتیب تابع اشباع‌شدگی سطح ذرات محیط متخلخل و تابع حبس فیزیکی نانوذره $[-]$ ، k_{str} ضریب حبس فیزیکی نانوذره $[-]$ ، میانگین قطر ذرات محیط متخلخل $[L]$ ، β ضریب تبیین کننده توزیع مکانی ذرات پالایش شده براساس اندازه $[-]$ می باشند (Bradford et al., 2003).

پارامترهای انتقال نانوذرات k_{2det} ، k_{2att} ، k_{1det} ، k_{1att} ، k_{dep} ، k_{str} و S_{max} با استفاده از مدل یک بعدی هایدروس (Simunek et al., 2008) و داده‌های آزمایش (منحنی رخنه)، بر مبنای روش بهینه‌سازی لونبرگ-مارکواریت (Marquardt, 1963) برازش می‌شوند.

عامل تاخیر

ذرات موجود در سوسپانسیون هنگام انتقال در محیط متخلخل می‌توانند جذب سطح ذرات جامد گردند که این فرآیند باعث تاخیر در انتقال و توزیع مواد سوسپانسیون می‌گردد. با فرض جریان تعادلی، معادله جابجایی-انتشار به صورت زیر بیان می‌شود (Liu et al., 2006; Singh, 2002):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

سه مدل جذب تک مکانی، مدل سینتیک جذب تک مکانی انتشار- همرفت و مدل سینتیک جذب دو 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 کلونیدی در شرایط مساعد برای چسبیدن ذرات کلونیدی به سطح ذرات محیط متخلخل (بار سطحی ذرات کلونید و محیط متخلخل ناهمسان) می‌باشد و پالایش ذرات در سیستم متخلخل تنها با مکانیسم چسبیدگی سطحی در نظر گرفته می‌شود. مطابق با این مدل نرخ پالایش نانوذرات با استفاده از منحنی رخنه حاصل از انتقال ذرات کلونیدی به صورت روابط (۱)، (۲) و (۳) محاسبه می‌شوند (Elimelech et al., 1995).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{dep} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$k_{dep} = -\frac{v}{L} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (\text{رابطه ۳})$$

در روابط فوق C غلظت جرمی نانوذره دی اکسید تیتانیم در سوسپانسیون خروجی $[ML^{-3}]$ ، C_0 غلظت جرمی نانوذره دی اکسید تیتانیم در سوسپانسیون ورودی $[ML^{-3}]$ ، x فاصله از محل تزریق نانوذره $[L]$ ، t زمان $[T]$ ، D ضریب انتشار هیدرودینامیکی $[L^2T^{-1}]$ ، L طول محیط متخلخل $[L]$ ، v سرعت منفذی $[LT^{-1}]$ ، ρ_b چگالی محیط متخلخل $[ML^{-3}]$ ، S غلظت نانوذره در محیط متخلخل، ε تخلخل کل $[-]$ و k_{dep} ضریب نگاهداشت نانوذره در محیط متخلخل است.

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

مدل جذب سینتیک تک مکانی معادله انتشار- همرفت

این مدل هم‌زمان مکانیسم چسبیدگی و جدایش فیزیکوشیمیایی نانوذرات در سطح ذرات محیط متخلخل را در نظر می‌گیرد و دو پارامتر ضریب چسبندگی سطحی و ضریب جدایش سطحی با استفاده از حل عددی و یافتن بهترین مقدار از برازش بر داده‌های منحنی‌های رخنه اندازه‌گیری شده، از رابطه (۴) و (۵) به‌دست می‌آیند (Jiang et al., 2013).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$\frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{att} C - \frac{\rho_b}{\theta_w} k_{det} S \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در آن θ_w رطوبت حجمی خاک $[L^3L^{-3}]$ ، k_{det} و k_{att} به ترتیب ضریب چسبیدگی سطحی و جدایش سطحی 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.

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_{Si} - Y_{Oi}) \quad (\text{رابطه ۱۵})$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_{Si} - Y_{Oi})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{رابطه ۱۶})$$

در این معادلات Y_{Si} و Y_{Oi} به ترتیب، داده شبیه‌سازی شده نام به وسیله مدل و داده مشاهده‌ای نام، N تعداد داده‌ها، R^2 ضریب تعیین، ME متوسط خطا و $RMSE$ ، جذر میانگین مربعات خطا می‌باشند. معیار کارایی بهتر مدل نیز حداقل بودن مقدار ME و $RMSE$ و حداکثر بودن مقدار R^2 می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری

از آنالیز واریانس ANOVA (یک طرفه) - برای مقایسه بین دبی‌های متفاوت 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 ۵ درصد انجام شد (Mohamadi, 2007).

نتایج و بحث

پایداری سوسپانسیون

بررسی پایداری سوسپانسیون در بازه زمانی ۱۰ روز: خصوصیات اندازه انبوهه سوسپانسیون پراکنده شده نانوذرات در یک بازه ۱۰ روزه در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱- خصوصیات اندازه انبوهه سوسپانسیون پراکنده شده نانوذرات در بازه ۱۰ روزه

زمان (ساعت)	قطر هیدرودینامیکی (نانومتر)	متوسط اندازه انبوهه (نانومتر)	پیک اندازه انبوهه (نانومتر)	PDI
۰	۲۷۴	۱۴۴	۲۸۱	۰/۲۷۹
۲	۱۷۶	۶۸	۱۷۷	۰/۲۴۵
۲۴	۲۳۲	۹۴	۲۴۵	۰/۳۰۰
۷۲	۲۴۵	۱۲۹	۳۰۹	۰/۲۱۳
۱۲۰	۲۵۱	۱۵۳	۲۵۷	۰/۲۲۵
۱۶۸	۲۷۷	۱۷۴	۲۸۱	۰/۲۳۹
۲۴۰	۲۷۳	۲۷۲	۳۳۸	۰/۱۳۶

بنابراین پایداری سوسپانسیون نانوذرات دی اکسید تیتانیم از روز سوم به بعد برای ارزیابی مطمئن نانوذرات قابل قبول است. این در حالی است که Wu et al. (2014) پایداری سوسپانسیون نانوذرات دی اکسید تیتانیم با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر، پراکنده شده با سونیکاتور فنجان‌ی با توان خروجی ۱۰۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه را، ۷ روز پس از فراصوت گزارش کردند. Chen et al. (2010) نیز پایداری سوسپانسیون با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات TiO_2 را با اندازه گیری غلظت TiO_2 باقی‌مانده در سوسپانسیون طی یک دوره ۵ ساعته، ارزیابی کردند. نتایج آن‌ها

که در آن R عامل تأخیر است که مقدار آن $R = \frac{a}{b}$ با استفاده از روابط (۱۲) و (۱۳) محاسبه می‌شود (Amoozegar- Fard et al. 1983)، سایر پارامترها قبلاً معرفی شده‌اند.

(رابطه ۱۲)

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n P_i^{0.5} \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C_i}{C_0} \right) - \sum_{i=1}^n \left[P_i \sum_{i=1}^n \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C_i}{C_0} \right) / P_i^{0.5} \right]}{n^2 - \sum_{i=1}^n P_i \sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i}}$$

$$b = \frac{a}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i} - \frac{1}{n} \left[P_i^{0.5} \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C_i}{C_0} \right) \right] \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

که در آن، $\operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C_i}{C_0} \right)$ معکوس تابع خطای تکمیلی، $\frac{C_i}{C_0}$ و P_i مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت نسبی و حجم منفذی در نقطه نام و n تعداد کل نقاط اندازه‌گیری شده می‌باشد.

ارزیابی کارایی مدل‌های انتقال نانوذرات

ارزیابی کارایی مدل‌های مختلف، 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 ۱۴ تا ۱۶ بیان می‌شوند، برای ارزیابی کمی و انتخاب بهترین مدل مورد استفاده قرار می‌گیرند (Willmott, 1982).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{Si} - Y_{Oi})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N Y_{Si}^2 \sum Y_{Oi}^2}} \quad (\text{رابطه ۱۴})$$

همان‌طور که از نتایج جدول (۱) مشهود است، ۲ ساعت بعد از فراصوت با رسوب انبوهه‌های بزرگ‌تر، اندازه انبوهه نانوذراتی که به صورت تعلیق در سوسپانسیون هستند، کاهش می‌یابد. این در حالی است که ۲۴ ساعت پس از فراصوت تا روز دهم (۲۴۰ ساعت بعد از فراصوت) به دلیل برخورد انبوهه نانوذرات به یکدیگر، قطر هیدرودینامیکی نانوذرات و پیک اندازه آن‌ها از نظر فراوانی افزایش می‌یابد. پس از روز سوم (۷۲ ساعت بعد از فراصوت) تا روز دهم این افزایش اندازه انبوهه نانوذرات کمتر از ۱۰ درصد اندازه انبوهه نانوذرات در زمان قبل می‌باشد.

تئوری فیلتراسیون کلئوئید (Tufenkji and Elimelech, 2004) سازگار است. از طرفی افزایش دبی جریان ورودی به ستون با افزایش درجه اشباع همراه است. حداکثر غلظت خروجی نانوذرات TiO_2 در شرایط غیر اشباع کم‌تر از شرایط اشباع مشاهده شد (شکل ۱) که می‌تواند به این دلیل باشد که جزء قابل دسترس کلئوئید از فضای منفذ با کاهش درجه اشباع آب، کاهش می‌یابد (Bradford *et al.* 2006). علاوه بر این، هدایت هیدرولیکی غیر اشباع به سرعت با کاهش درجه اشباع آب، کاهش می‌یابد. از این رو، انتظار می‌رود که نیروهای نگه‌داشت مؤثر بر کلئوئیدهای متصل به سیستم‌های غیر اشباع قوی‌تر از سیستم‌های اشباع باشند (Bradford and Torkzaban, 2008; Torkzaban *et al.* 2008).

غلظت نسبی نانوذرات TiO_2 و عامل تأخیر برای دبی‌های مختلف جریان در جدول (۲) و نتایج مقایسه میانگین غلظت C/C_0 نانوذره بین دبی‌های مختلف جریان با استفاده از روش LSD در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۲- غلظت نسبی نانوذرات TiO_2 و عامل تأخیر نانوذرات TiO_2 برای

دبی‌های مختلف جریان				
دبی ($\mu l \text{ min}^{-1}$)	۳۰۰	۴۲۰	۵۴۰	۶۰۰
C/C_0	۰/۰۲۹	۰/۰۳۵	۰/۱۷۲	۰/۲۸۳
عامل تأخیر	۱/۵۰۳۵	۱/۵۱۲۸	۱/۲۸۷۳	۰/۸۵۰۲

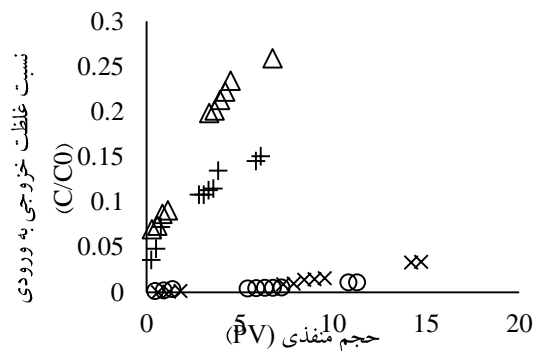
همان‌طور که از نتایج جدول (۲) نیز مشهود است، با افزایش نرخ جریان، غلظت نسبی نانوذرات TiO_2 (در خروجی ستون خاک نسبت به ورودی C/C_0) افزایش می‌یابد و حداکثر مقدار آن ۲۸٪ می‌باشد که در دبی ($\mu l \text{ min}^{-1}$) ۶۰۰ رخ می‌دهد. این در حالی است که عامل تأخیر با افزایش نرخ جریان کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده کاهش میزان جذب نانوذرات توسط محیط متخلخل است. نتایج تحلیل واریانس یک طرفه غلظت نسبی نانوذرات TiO_2 برای دبی‌های مختلف جریان نشان داد بین دبی‌های مختلف جریان ($P\text{-Value}=0$ و $F=۳۴/۰۳$)، تفاوت معنادار آماری وجود دارد. آزمون تعقیبی LSD جهت پیگیری اختلاف بین دبی‌ها (جدول ۳) نشان داد، بین دبی ۳۰۰ و ۴۲۰ میکرولیتر بر دقیقه از نظر آماری تفاوت معناداری وجود ندارد ($P\text{-Value}=۰/۶۱۹$). اساس برخی مطالعات انتظار می‌رود ضریب انتشارپذیری در شرایط غیر اشباع به دلیل افزایش نوسانات سرعت برای مسیرهای مختلف، بیش‌تر از مقدار آن تحت شرایط اشباع باشد (Nutzmann *et al.* 2002; Maraqa *et al.* 1997). وجود هوا در منفذ موجب اعوجاج مسیر جریان شده، انتشارپذیری محیط را افزایش می‌دهد. با این وجود در مورد این رفتار در منابع مختلف، توافق عمومی وجود ندارد (Vanderborgh and Vereecken

حاکی از آن بود که در pH برابر ۵ و ۱۰، در بازه زمانی مورد آزمایش، سوسپانسیون کاملاً پایدار است و تنها افزایش اندکی در اندازه انبوهه در طول زمان را گزارش کردند. در حالی که سوسپانسیون با pH=7 در بازه زمانی مورد آزمایش به پایداری نرسیده و اندازه انبوهه‌ها با زمان افزایش می‌یابد (Chen *et al.*, 2010).

پس از پایداری، قسمتی از سوسپانسیون را که رسوب نکرده جمع‌آوری و غلظت آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر تعیین شد. غلظت سوسپانسیون پس از پایداری ۱۴ درصد (۰/۱ گرم در لیتر) غلظت سوسپانسیون اولیه بود.

انتقال نانوذرات در ستون‌های خاک دست‌نخورده

منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 برای دبی در واحد سطح به ترتیب برابر با ۶۰۰ (جریان اشباع)، ۵۴۰ (K_s ۰/۹)، ۴۲۰ (K_s ۰/۷) و ۳۰۰ (K_s ۰/۵) میکرولیتر بر دقیقه، در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 برای دبی‌های ۳۰۰ (○)، ۴۲۰ (×)، ۵۴۰ (+) و ۶۰۰ (Δ) میکرولیتر بر دقیقه

بر اساس نتایج شکل (۱) مشاهده می‌شود، با افزایش دبی جریان از ۳۰۰ تا ۶۰۰ میکرولیتر بر دقیقه نانوذرات بیشتری وارد زهاب خروجی از ستون می‌شود، به عبارت دیگر نگه‌داشت نانوذرات در محیط متخلخل کاهش یافته است. افزایش دبی ورودی به سیستم منجر به افزایش سرعت جریان در ستون خاک می‌شود. سرعت جریان، می‌تواند ته‌نشست نانوذرات در محیط متخلخل را توسط مکانیسم‌های اتصال، کشش، انسداد و رسیدگی تحت تأثیر قرار دهد. تحقیقات در مورد اثر سرعت جریان بر انتقال نانوذرات در آزمایش‌های ستونی، ته‌نشست بیش‌تر نانوذرات در سرعت‌های کم جریان را نشان می‌دهد، یعنی حرکت نانوذرات با افزایش سرعت جریان، افزایش می‌یابد (Godinez and Darnault 2011; Liang *et al.*, 2013; Sharma 2015; Mengestab, 2015; Rahman *et al.*, 2013; *et al.*, 2014). این روند با روند مشاهده شده در این پژوهش و با پیش‌بینی‌های

مدل‌های مختلف انتقال نانوذرات

مقادیر برآوردی پارامترهای انتقال نانوذرات دی اکسید تیتانیوم توسط نرم‌افزار هایدروس برای سه مدل مورد بررسی در این پژوهش در جدول (۴) ارائه شده است.

جدول ۳- نتایج مقایسه میانگین غلظت C/C₀ نانوذره بین دبی‌های مختلف

جریان با استفاده از روش LSD			
دبی‌های مقایسه	تفاوت میانگین	Std.Error	P-Value
فاصله اطمینان ۹۵ درصدی اختلاف میانگین‌ها			
۳۰۰-۴۲۰	۰/۰۱۰	۰/۰۲۰۵	۰/۶۱۹
۳۰۰-۵۴۰	۰/۱۰۲*	۰/۰۲۰۵	۰/۰۰۰
۳۰۰-۶۰۰	۰/۱۷۹*	۰/۰۲۰۵	۰/۰۰۰
۴۲۰-۵۴۰	۰/۰۹۲*	۰/۰۲۰۵	۰/۰۰۰
۴۲۰-۶۰۰	۰/۱۶۹۳*	۰/۰۲۰۵	۰/۰۰۰
۵۴۰-۶۰۰	۰/۰۷۷۲*	۰/۰۲۰۵	۰/۰۰۰

* تفاوت میانگین در سطح ۵ درصد معنی‌دار است.

(2007) با افزایش نرخ جریان، حرکت از طریق منافذ درشت افزایش و جابجایی کاهش می‌یابد. این نتایج، در فاصله‌های بیشتر، بین ENPها و ذرات محیط، همچون زمان تماس کوتاه‌تر، استفاده از مساحت سطح محیط و احتمال جذب را کاهش می‌دهد (Bradford et al. 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 (Taghavy et al. 2013). این حال، به عنوان یک استثنا در این تعمیم، هنگامی که راندمان برخورد بین ذرات و دانه‌های محیط متخلخل فی نفسه بسیار جزئی است، پیش‌بینی شده است زمانی که مکانیزم غالب برای ته‌نشست، اتصال به دانه‌های محیط است، تغییر در نرخ جریان تاثیر ناچیزی روی رسوب ذرات داشته باشد.

جدول ۴- پارامترهای مدل جذب و واجذب سیتیک تک مکانی و دو مکانی برازش داده شده بر منحنی رخنه نانوذرات TiO₂ و آماره‌های توصیفی آن‌ها.

پارامتر	دبی (میکرولیتر/دقیقه)	میانگین	انحراف استاندارد ^۱	خطای استاندارد ^۲	ضریب تغییرات (%)	فاصله اطمینان ۹۵ درصدی برای میانگین‌ها
مدل جذب تک مکانی						
K _{att} (دقیقه ^{-۱})	۳۰۰	۰/۰۲۷۰	۰/۰۰۱۵۰	۰/۰۰۲۵	۵/۵۶۲۲	(۰/۰۲۶۸ , ۰/۰۲۷۱)
	۴۲۰	۰/۰۱۹۸	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰	۰/۴۸۳۷	(۰/۰۱۹۷ , ۰/۰۱۹۸)
	۵۴۰	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰	۶/۶۳۹۰	(۰/۰۰۳۲ , ۰/۰۰۳۴)
	۶۰۰	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۲/۹۲۷۱	(۰/۰۰۱۶ , ۰/۰۰۱۷)
مدل سینتیک جذب تک مکانی						
K _{att} (دقیقه ^{-۱})	۳۰۰	۰/۰۹۸۵	۰/۰۰۰۴۵	۰/۰۰۰۷	۴/۶۲۵۶	(۰/۰۹۶۹ , ۰/۱۰۰۰)
	۴۲۰	۴/۰۳۸۳	۰/۴۸۴۷	۰/۰۰۸۰۷	۱۲/۰۰۳۴	(۳/۸۷۴۳ , ۴/۲۰۲۳)
	۵۴۰	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰	۴/۶۲۷۷	(۰/۰۰۵۴ , ۰/۰۰۵۵)
	۶۰۰	۰/۰۰۳۸	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۱	۶/۱۷۸۵۹	(۰/۰۰۳۵ , ۰/۰۰۴۰)
K _{det} (دقیقه ^{-۱})	۳۰۰	۹/۸۳۳۳	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰	۸/۴۷۷۰	(۰/۰۰۰۹ , ۰/۰۰۱۰)
	۴۲۰	۰/۱۱۶۵	۰/۰۱۳۸	۰/۰۰۲۳	۱۱/۸۷۵۴	(۰/۱۱۱۸ , ۰/۱۲۱۱)
	۵۴۰	۳/۸۶۶۷	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۲۰/۸۶۵۴	(۰/۰۰۰۳ , ۰/۰۰۰۴)
	۶۰۰	۸/۲۶۰۰	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۱۸/۸۳۵۷	(۰/۰۰۰۳ , ۰/۰۰۰۴)
K _{att} /K _{det}	۳۰۰	۱۰۰/۱۳۰۰	۳/۶۱۴۶	۰/۶۰۲۴	۳/۶۰۹۹	(۹۸/۰۹۱۰۳ , ۱۰۱/۳۵۶۳)
	۴۲۰	۳۴/۶۶۶۷	۰/۰۰۹۵۶	۰/۰۱۵۹	۰/۲۷۵۸	(۳۴/۶۳۴۳ , ۳۴/۶۹۹۰)
	۵۴۰	۱۴/۹۶۶۷	۳/۲۰۳۲	۰/۵۳۳۹	۲۱/۴۰۲۲	(۱۳/۸۸۲۹ , ۱۶/۰۵۰۵)
	۶۰۰	۵/۴۱۶۷	۱/۲۰۹۲	۰/۲۰۱۵	۲۲/۳۲۴۱	(۵/۰۰۷۵ , ۵/۸۲۵۸)
مدل سینتیک جذب دو مکانی						
K _{1att} (دقیقه ^{-۱})	۳۰۰	۰/۰۹۸۵	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۰۳	۱/۶۴۱۳	(۰/۰۹۷۹ , ۰/۰۹۹۰)
	۴۲۰	۰/۱۱۴۳	۰/۰۴۱۲	۰/۰۰۶۸	۳۶/۰۴۶۴	(۰/۱۰۰۴ , ۰/۱۲۸۳)
	۵۴۰	۰/۰۰۴۸	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۰۲	۲۷/۱۵۵۸	(۰/۰۰۴۳ , ۰/۰۰۵۲)
	۶۰۰	۰/۰۰۵۷	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰	۱۱/۰۵۵۹	(۰/۰۰۴۶ , ۰/۰۰۶۸)
K _{1det} (دقیقه ^{-۱})	۳۰۰	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۳/۰۹۱۲	(۰/۰۰۱۰ , ۰/۰۰۱۰)
	۴۲۰	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۰۰	۲۵/۱۸۱۲	(۰/۰۰۲۴ , ۰/۰۰۳۲)
	۵۴۰	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰	۱۱/۴۲۰۴	(۰/۰۰۱۲ , ۰/۰۰۱۶)
	۶۰۰	۰/۰۰۵۰	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۰	۱۸/۵۱۵۵	(۰/۰۰۴۰ , ۰/۰۰۶۱)
K _{1att} /K _{1det}	۳۰۰	۱۰۰/۶۰۰۰	۱۰۰/۹۲۹	۱/۶۸۲۲	۹/۵۲۱۶	(۱۰۲/۵۸۱۴ , ۱۰۹/۴۱۱۳)
	۴۲۰	۴۱/۸۷۲۲	۳/۸۷۲۹	۰/۶۴۵۴	۹/۲۴۹۴	(۴/۰۵۶۱۸ , ۴۳/۱۸۲۶)
	۵۴۰	۳/۶۱۵۰	۰/۶۷۸۵	۰/۱۱۳۱	۱۸/۷۷۱۵	(۳/۳۸۵۴ , ۳/۸۴۴۶)
	۶۰۰	۱/۱۶۵۳	۰/۰۰۹۰۱	۰/۰۱۵۰	۷/۷۲۸۵	(۱/۱۳۴۸ , ۱/۱۹۵۸)
K _{2str} (دقیقه ^{-۱})	۳۰۰	۰/۰۱۴۰	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۰۴	۲۵/۱۵۱۸	(۰/۰۰۹۱ , ۰/۰۱۱۰)
	۴۲۰	۰/۰۳۳۶	۰/۰۰۷۳	۰/۰۰۰۹	۲۱/۷۲۴۸	(۰/۰۱۷۶ , ۰/۰۴۹۶)
	۵۴۰	۰/۰۲۱۱	۰/۰۰۴۸	۰/۰۰۰۸	۲۲/۶۶۹۶	(۰/۰۱۹۵ , ۰/۰۲۲۷)
	۶۰۰	۰/۰۱۳۲	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۱	۵/۳۳۴۳	(۰/۰۱۳۰ , ۰/۰۱۳۵)
K _{2str} /(K _{1att} +K _{2str}) (%)	۳۰۰	۱۱/۳۶۶۶	۱/۳۶۶۶	۱/۸۲۱۴	۲۵/۷۶۳۱	(۹/۶۶۹۰ , ۱۵/۰۶۴۲)
	۴۲۰	۱۷/۲۰۱۶	۵/۱۳۲۴	۴/۰۵۵۴	۲۹/۸۳۶۹	(۱۶/۹۶۸۷ , ۲۵/۴۴۴۵)
	۵۴۰	۸۵/۳۰۸۵	۵/۷۰۵۸	۰/۹۵۰۹	۶/۶۸۸۴	(۸۳/۳۷۷۹ , ۸۷/۲۳۰۰)
	۶۰۰	۹۵/۰۷۷۸	۱/۹۱۴۴	۰/۳۱۹۰	۲/۰۱۳۵	(۹۴/۴۳۰۰ , ۹۵/۷۲۵۵)
S _{2max}	۳۰۰	۲/۱۰۰۷	۰/۴۰۸۰	۰/۰۶۸۰	۱۹/۴۲۴۳	(۱/۹۶۲۶ , ۲/۳۳۸۷)
	۴۲۰	۸/۷۹۹۶	۱/۵۵۲۸	۰/۲۵۸۷	۱۷/۶۴۵۸	(۸/۲۷۴۳ , ۹/۳۲۵۰)
	۵۴۰	۰/۳۱۷۳	۰/۰۲۲۹	۰/۰۰۳۸	۷/۲۲۷۶	(۰/۳۰۹۵ , ۰/۳۲۵۱)
	۶۰۰	۰/۳۳۳۰	۰/۰۰۵۶	۰/۰۰۰۹	۱/۶۸۵۳	(۰/۳۳۱۱ , ۰/۳۳۴۹)

Gargiulo *et al.*, 2007 مطابقت دارد.

ارزیابی کارایی مدل‌ها

نتایج ارزیابی مدل‌های انتقال مورد بررسی در این پژوهش در جدول (۵) ارائه شده است. دلیل تفاوت نتایج سه مدل را می‌توان به مکانیسم‌های انتقال لحاظ شده در هر یک از این سه مدل نسبت داد (Tufenkji and Elimelech, 2004). مدل جذب تک مکانی، پالایش ذرات در محیط متخلخل ایده‌ال و یکنواخت را فقط در اثر چسبیدن ذرات کلئیدی به سطح ذرات محیط متخلخل، تحت تأثیر نیروهای DLVO و در شرایط مساعد برای چسبیدن، یعنی هنگامی که محیط متخلخل و نانوذره دارای بار الکتریکی مخالف یکدیگر هستند، در نظر می‌گیرد.

در شرایطی که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم دارای مقادیر پتانسیل زتا منفی در محیط متخلخل خاک هستند و انتقال در شرایط نامساعد برای مکانیسم چسبیدگی سطحی صورت می‌گیرد، مدل جذب تک مکانی، نمی‌تواند تخمین مناسبی را از پارامترهای انتقال نانوذرات داشته باشد (Tufenkji and Elimelech, 2004). مطالعات دیگر نیز انحراف از مدل جذب تک مکانی را در شرایط نامساعد برای جذب سطحی، همچنین هنگامی که مکانیسم پالایش فیزیکی، سهم عمده‌ای در باقی ماندن ذرات در محیط متخلخل دارد را گزارش نموده‌اند (Tufenkji and Jones and Su, 2012a,b; Zhang *et al.*, 2012). مدل سینتیک تک مکانی، با لحاظ کردن جدایش نانوذرات و پیش‌بینی انتقال در شرایط نامساعد برای چسبیدگی سطحی، برازش مناسب‌تری از مدل پالایش کلئیدی برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ارائه داده است. اما مدل سینتیک اصلاح شده دو مکانی، علاوه بر لحاظ نمودن مکانیسم حبس فیزیکی که بر اساس اندازه ذرات و منافذ محیط متخلخل صورت می‌گیرد، با وارد کردن تابع اشباع شدن سطح ذرات محیط متخلخل با نانوذرات و تابع حبس فیزیکی که تغییرات این مکانیسم با فاصله را لحاظ می‌کند، بهترین برازش را در بین سه مدل به کار گرفته شده برای تخمین میزان انتقال نانوذرات از ستون خاک نشان می‌دهد. Choi *et al.* (2005) در بررسی برازش مدل‌های مکانیستی مشتق شده از معادله انتشار-همرفت بر منحنی رخنه و پروفیل جرم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم باقی‌مانده در ستون شن، نشان دادند که مدل سینتیکی معادله انتشار-همرفت که دو مکانیسم چسبیدگی سطحی و حبس فیزیکی در محیط متخلخل را در نظر می‌گیرد، برازش مناسبی بر داده‌ها دارد. هرچند در محیط‌های غیر ایده‌ال، این مدل نیز با محدودیت روبرو خواهد بود.

با توجه به نتایج جدول (۴) مشاهده می‌شود در مدل جذب تک مکانی، با افزایش دبی ورودی جریان (افزایش درجه اشباع)، نگره‌داشت نانوذرات در محیط متخلخل کاهش یافته است (کاهش k_{att}) که منطبق بر نتایج مطالعات قبلی است. اغلب مطالعات قبلی، نشان داده است که نگره‌داشت 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 (Bradford and Torkzaban 2008; Torkzaban 2008; Zhang *et al.* 2010; Chen *et al.* 2010 & 2011). در مدل سینتیک جذب تک مکانی، ضریب جذب، k_{att} همواره بیش‌تر از ضریب واجذب، k_{det} می‌باشد ولی با افزایش نرخ جریان، k_{att}/k_{det} کاهش می‌یابد. کاهش مقدار k_{att}/k_{det} نشان می‌دهد، نگره‌داشت انبوهه نانوذرات TiO_2 با افزایش دبی کاهش یافته است. در مدل جذب/واجذب سینتیک دو مکانی در شرایط جریان غیراشباع، با افزایش نرخ جریان سهم نگره‌داشت نانوذرات توسط فرآیند پالایش فیزیکی $1/(k_{2str}/(k_{1att}-k_{1det}+k_{2str}))$ به‌طور قابل توجهی افزایش یافته که نشان می‌دهد، پالایش فیزیکی نقش مهمی در نگره‌داشت نانوذرات TiO_2 دارد. فرض بر این است که نگره‌داشت انبوهه نانوذرات TiO_2 در مکان سینتیک اول (مکان ۱) برگشت‌پذیر و هنگامی که k_{1att}/k_{1det} برابر یک شود، اتصال/جذب به تعادل خطی نزدیک می‌شود (van Gargiulo *et al.*, 2007; Genuchten and Wagenet, 1989). در این مطالعه، مقدار k_{1att}/k_{1det} با افزایش نرخ جریان کاهش یافته است. کاهش مقدار k_{1att}/k_{1det} نشان می‌دهد، نگره‌داشت انبوهه نانوذرات TiO_2 در محل ۱ با افزایش دبی کاهش می‌یابد. زمانی که دبی ۶۰۰ میکرولیتر بر دقیقه است، در شرایط اشباع، اتصال/جذب به تعادل خطی نزدیک می‌شود که نشان می‌دهد در مکان ۱ اتصال انبوهه نانوذرات TiO_2 تقریباً برگشت‌پذیر و نگره‌داشت انبوهه نانوذرات TiO_2 ناچیز است. علاوه بر این مقادیر k_{2str} بسیار بزرگ است و درصد نگره‌داشت کلئید توسط پالایش فیزیکی بیش از ۹۰ درصد است (جدول ۴). یافته‌های این تحقیق برای ستون‌های خاک دست نخورده کاملاً در تضاد با نتایج مطالعات قبلی صورت گرفته در ستون‌های شن اشباع می‌باشد (Gargiulo *et al.*, 2007; Fang *et al.*, 2013). (Fang *et al.*, 2013). تحت شرایط غیر اشباع کمی کمتر از مقدار آن در شرایط اشباع است که نشان می‌دهد انفصال برگشت‌پذیر کاهش و نگره‌داشت انبوهه نانوذرات TiO_2 در مکان ۱ با کاهش درجه اشباع آب افزایش می‌یابد. نتایج نامبردگان با نتایج گزارش شده

جدول ۵- پارامترهای ارزیابی سه مدل انتقال در بیش‌بینی منحنی رخنه نانوذرات TiO_2 ، برای دبی‌های متفاوت

مدل جذب سینتیک دو مکانی اصلاح شده			مدل جذب سینتیک تک مکانی			مدل جذب تک مکانی			دبی ورودی
R^2	RMSE	ME	R^2	RMSE	ME	R^2	RMSE	ME	
۰/۹۴۹۰	۰/۰۶۹۶	۰/۰۰۷۵	۰/۹۴۸۴	۰/۰۶۹۵	۰/۰۰۶۵۴	۰/۱۷۵۱۱	۰/۳۰۰۲	-۰/۰۰۲۴	۳۰۰
۰/۹۷۸۸	۰/۰۶۱۴	-۰/۰۱۹۲	۰/۹۸۹۸	۰/۰۳۰۴	۰/۰۰۰۷	۰/۱۷۵۵	۰/۲۹۵۶	-۰/۰۱۰۹	۴۲۰
۰/۹۹۴۰	۰/۰۲۵۱	۰/۰۰۱۸	۰/۹۸۶۸	۰/۰۳۴۶	-۰/۰۰۱۲	۰/۸۳۰۲	۰/۱۳۰۷	-۰/۰۱۹۱	۵۴۰
۰/۹۸۳۸	۰/۰۳۸۶	۰/۰۰۱۹	۰/۹۲۴۲	۰/۰۹۰۴	۰/۰۰۰۹	۰/۸۸۷۷	۰/۱۱۸۵	-۰/۰۳۶۵	۶۰۰

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر حاکی از آن است که با افزایش نرخ جریان، حرکت از طریق منافذ درشت، افزایش و جابجایی کاهش می‌یابد بنابراین با افزایش نرخ جریان، غلظت نانوذرات TiO_2 در خروجی ستون‌های خاک نسبت به ورودی آن، افزایش یافت. در این مطالعه، نسبت ضریب جذب به واجذب با افزایش نرخ جریان کاهش یافت که نشان می‌دهد، نگره‌داشت انبوهه نانوذرات TiO_2 در محل ۱ با افزایش نرخ جریان کاهش می‌یابد. در شرایط اشباع، اتصال/جذب به تعادل خطی نزدیک می‌شود که نشان می‌دهد در مکان ۱ اتصال انبوهه نانوذرات TiO_2 تقریباً برگشت‌پذیر و نگره

داشت آن‌ها ناچیز است، علاوه بر این مقادیر ضریب حبس فیزیکی بسیار بزرگ است و درصد نگره‌داشت کلئید توسط پالایش فیزیکی بیش از ۹۰ درصد مشاهده شد. همچنین در بین مدل‌های مورد بررسی مدل جذب سینتیک دو مکانی، علاوه بر لحاظ نمودن مکانیسم حبس فیزیکی که براساس اندازه ذرات و منافذ محیط متخلخل صورت می‌گیرد، با وارد کردن تابع اشباع شدن سطح ذرات محیط متخلخل با نانوذرات و تابع حبس فیزیکی که تغییرات این مکانیسم با فاصله را لحاظ می‌کند، بهترین برازش ($R^2 > 0.90$) را در بین سه مدل به کار گرفته شده برای تخمین میزان انتقال نانوذرات از ستون خاک نشان داد.

REFERENCES

- Abbasi, F. (2017). Advanced of soil physics: Solute transport in soil (5th ed.). Tehran University Press.
- Adam, V., Loyaux-Lawniczak, S. and Quaranta, G. (2015). Characterization of engineered TiO_2 nanomaterials in a life cycle and risk assessments perspective. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15), 11175-11192.
- Amoozegar-Fard, A., Warrick, A.W., and Fuller, A.H. (1983). A simplified model for solute movement through soils. *Journal of Soil Science*, 47, 1047-1049.
- Ben-Moshe, T., Dror, I., Berkowitz, B. (2010). Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere*, 81 (3), 387-393.
- 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. *Environmental Science and Technology*, 37, 2242-2250.
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., van Genuchten, M.Th., and Yates, S.R. (2006). Significance of straining in colloid deposition: evidence and implications. *Water Resources Research*, 42 (12), 16pp.
- Bradford, S.A., Torkzaban, S. (2008). Colloid transport and retention in unsaturated porous media: a review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models. *Vadose Zone Journal*, 7 (2), 667-681.
- 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.
- Chen, G., Liu, X. and Su, C. (2011). Transport and Retention of TiO_2 Rutile Nanoparticles in Saturated Porous Media under Low-Ionic-Strength Conditions: Measurements and Mechanisms. *Langmuir*, 27(9), 5393-5402.
- Chen, L.X., Sabatini, D.A. and Kibbey, T.C.G. (2010). Retention and release of TiO_2 nanoparticles in unsaturated porous media during dynamic saturation change. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3-4), 199-207.
- Choi, H. and Kanel, S. (2005). Transport characteristics of surfactant stabilized iron nano particle in unsaturated porous media. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 230, U1537-U1537.
- Chowdhury, I., Hong, Y., Honda, R.J. and Walker, S.L. (2011). Mechanisms of TiO_2 nanoparticle transport in porous media: Role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2), 548-555.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., and Williams, R.A. (1995). Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.
- Fang, J., Shan, X., Wen, B., Lin, J., and Owens, G. (2009). Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*, 157, 1101-1109.

- Fang, J., Xu, M.j., Wang, D.j., Wen, B. and Han, J.Y. (2013). Modeling the transport of TiO_2 nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: effects of ionic strength and pH. *Water Research*, 47 (3), 1399-1408.
- Gamerding, A.P., and Kaplan, D.I. (2001). Physical and chemical determinants of colloid transport and deposition in water- unsaturated sand and Yucca Mountain tuff material. *Environmental Science & Technology*, 35 (12), 2497-2504.
- Gargiulo, G., Bradford, S., Simunek, J., Ustohal, P., Vereecken, H., and Klumpp, E. (2007). Bacteria transport and deposition under unsaturated conditions: the role of the matrix grain size and the bacteria surface protein. *Journal of Contaminant Hydrology*, 92 (3-4), 255-273.
- Godinez, I.G. and Darnault, C.J.G. (2011). Aggregation and transport of nano- TiO_2 in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Research*, 45(2), 839-851.
- Grieger, K.D., Fjordbøge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg, P.L., and Baun, A. (2010). Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off?. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118, 165-183.
- 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. *Journal of Colloid and Interface Science*, 334(1), 96-102.
- Jiang, X. J., Wang, X.T., Tong, M. P., and Kim, H. (2013). Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with *Escherichia coli* biofilm. *Environmental Pollution*, 174, 38-49.
- Jones, E. H., and Su, C. M. (2012). Fate and transport of elemental copper (Cu-0) nanoparticles through saturated porous media in the presence of organic materials. *Water Res.* 46, 2445-2456.
- Kuhlbusch, T.A.J.; Nickel, C.; Hellack, B.; Gartiser, S.; Flach, F.; Schiwy, A.; Maes, H.; Schaeffer, A.; Erdinger, L.; Gabsch, S., and Stintz, M. (2012). Fate and behaviour of TiO_2 nanomaterials in the environment, influenced by their shape, size and surface area, UBA Report 25/2012, pp. 163.
- Lecoanet, H.F. and Wiesner, M.R. (2004). Velocity effects on fullerene and oxide nanoparticle deposition in porous media. *Environmental Science and Technology*, 38(16), 4377-4382.
- Lecoanet, H.F., Bottero, J.Y., and Wiesner, M.R. (2004). Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental Science and Technology*, 38(19), 5164-5169.
- Li, X., Zhang, P., Lin, C.L. and Johnson, W.P. (2005). Role of hydrodynamic drag on microsphere deposition and re-entrainment in porous media under unfavorable conditions. *Environmental Science and Technology*, 39(11), 4012-4020.
- Li, Y. S., Wang, Y.G., Pennell, K.D. and Abriola, L.M. (2008). Investigation of the transport and deposition of fullerene (C60) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions. *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7174-7180.
- Liang, Y., Bradford, S.A., Simunek, J., Vereecken, H., and Klumpp, E. (2013). Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors. *Water Research*, 47 (7), 2572-2582.
- Liu, C.L., Chang, T.W., Wang, M.K., and Huang, C.H. (2006). Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective-dispersive model. *Geoderma*, 131, 181-189.
- Liu, H.T., Ma, L.L., Zhao, J.F., Liu, J., Yan, J.Y., Ruan, J., and Hong, F.S. (2009). Biochemical toxicity of nano-anatase TiO_2 particles in mice. *Biological Trace Element Research*, 129 (1-3), 170-180.
- Maciejewski, S. (1993). Numerical and experimental study of solute transport in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14, 193-206.
- Maraq, M.A., Wallace, R.B., and Voice, T.C. (1997). Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25, 199-218.
- Marquardt, D.W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11 (2), 431-441.
- Mengestab, T. (2015). Fate and transport of nano- TiO_2 in saturated porous media: Effect of pH, ionic strength and flow rate. Copyright © Tsegay Mengestab and the Department of Earth Sciences, Uppsala University Published at Department of Earth Sciences, Uppsala University (www.geo.uu.se), Uppsala.
- Mohammadi, J. (2007). *Pedometry: Classical Statistics* (1st ed.). Tehran: Pelk
- Murdock, R.C., Braydich-Stolle, L., Schrand, A.M., Schlager, J.J., and Hussain, S.M. (2008). Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique. *Toxicological Sciences*, 101, 239-253.
- Nanomaterials Market- Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014-2022 (Allied Market Research, September 2016)
- Nowack, B., and Bucheli, T.D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150(1), 5-22.
- Nutzmann, G., Maciejewski, S., and Joswig, K. (2002). Estimation of water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media: experiments and modelling analysis. *Advances in Water Resources*, 25.5, 565-576.
- Omidi, S., Ghahraman, B., Fotovat, A. and Davary, K. (2019). Ultrasonic Dispersing of TiO_2 Nanoparticles for Environmental Assessments. *4th International Congress of Developing Agriculture, Natural Resources, Environment and*

- Tourism of Iran. 13-15 Feb. 2019, Tabriz.*
- Ozaki, Y., and Kawata, S. (2015). Far and deep ultraviolet spectroscopy. ISBN 978-4-431-55549-0 (eBOOK).DOI 10.1007/978-4-431-55549-0. www. Springer. Com.
- Prédélus, D., Lassabatere, L., Louis, C., Gehan, H., Brichart, T., Winiarski, T., and Angulo-Jaramillo, R. (2017). Nanoparticle transport in water-unsaturated porous media: effects of solution ionic strength and flow rate. *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (3), 104-121.
- Rahman, T., George, J., and Shipley, H.J. (2013). Transport of aluminum oxide nanoparticles in saturated sand: effects of ionic strength, flow rate, and nanoparticle concentration. *Science of the Total Environment*, 463-464, 565-571.
- Sharma, P., Bao, D., and Fagerlund, F. (2014). Deposition and mobilization of functionalized multiwall carbon nanotubes in saturated porous media: effect of grain size, flow velocity and solution chemistry. *Environmental Earth Sciences*, 72(8), 3025-3035.
- Simunek, J., van Genuchten, M. Th., and Sejna, M. (2008). Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes. *Vadose Zone Journal*, 7, 587-600.
- Singh, S. (2002). Estimating dispersion coefficient and porosity from soil-column tests. *Journal of Environmental Engineering*, 128, 1095-1099.
- Taghavy, A., Mittelman, A., Wang, Y., Pennell, K.D., and Abriola, L.M. (2013). Mathematical Modeling of the Transport and Dissolution of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles in Porous Media. *Environmental Science and Technology*, 47(15), 8499-8507.
- Torkzaban, S., Bradford, S.A., van Genuchten, M.Th., Walker, S.L. (2008). Colloid transport in unsaturated porous media: the role of water content and ionic strength on particle straining. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96, 113-127.
- Tosco, T., Bosch, J. Meckenstock, R. U., and Sethi, R. (2012). Transport of Ferrihydrite Nanoparticles in Saturated Porous Media: Role of Ionic Strength and Flow Rate. *Environmental Science & Technology*, 46(7), 4008-4015.
- Tufenkji, N., and Elimelech, M. (2004). Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 38(2), 529-536.
- US EPA (Environmental Protection Agency). (2007). Nanotechnology White Paper. US EPA Office of the Science Advisor. EPA 100/B-07/001 | February
- Van Genuchten, M.Th., and Wagenet, R.J. (1989). Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53 (5), 1303-1310.
- Vanderborght, J., and Vereecken, H. (2007). Review of dispersivities for transport modeling in soils. *Vadose Zone Journal*, 6, 29-52.
- Vanderborght, J., Gonzalez, C., Vanclooster, M., Mallants, D., and Feyen, J. (1997). Effects of Soil Type and Water Flux on Solute Transport. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 372-389.
- Wang, D., Jin, Y., Park, C. M., Heo, J., Bai, X., Aich, N. and Su, C. (2018). Modeling the Transport of the “New-Horizon” Reduced Graphene Oxide—Metal Oxide Nanohybrids in Water-Saturated Porous Media. *Environmental Science & Technology*, 52(8), 4610-4622.
- Wang, D.J., Bradford, S.A., Harvey, R.W., Gao, B., Cang, L., and Zhou, D.M. (2012). Humic acid facilitates the transport of ARS- labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand. *Environmental Science & Technology*, 46 (5), 2738-2745.
- Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Alvarez, P., Dionysiou, D. and Biswas, P. (2006). Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4336-4345.
- Willmott, C.J. (1982). Some comments on the evaluation of model performance. *Bulletin American Meteorological Society*, 63(11), 1309-1313
- Wu, W., Ichihara, G., Suzuki, Y., Izuoka, K., Oikawa-Tada, S., Chang, J., Sakai, K., Miyazawa, K., Porter, Castranova, V., Kawaguchi, M., and Ichihara, S. (2014). Dispersion method for safety research on manufactured nanomaterials. *Industrial Health*, 52, 54-65.
- Zhang, L.L., Hou, L., Wang, L.L., Kan, A.T., Chen, W., and Tomson, M.B. (2012a). Transport of Fullerene Nanoparticles (nC60) in Saturated Sand and Sandy Soil: Controlling Factors and Modeling. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7230-7238.
- Zhang, W., Crittenden, J., Li, K., and Chen, Y. (2012b). Attachment Efficiency of Nanoparticle Aggregation in Aqueous Dispersions: Modeling and Experimental Validation. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7054-7062.
- Zhang, W., Morales, V. L., Cakmak, M. E., Salvucci, A. E., Geohring, L. D., Hay, A. G., Parlange, J. Y. and Steenhuis, T.S. (2010). Colloid Transport and Retention in Unsaturated Porous Media: Effect of Colloid Input Concentration. *Environmental Science & Technology*, 44(13), 4965-4972.