

امکان‌سنجی استفاده از نانوذرات پراکسید کلسیم در حذف آرسنیک III از آب‌های آلوده در کشاورزی و تاثیر آن بر پارامترهای کیفی آبیاری

احسان علیائی^۱، حسین بانژاد^۲، علیرضا رحمانی^۳، عباس افخمی^۴، جواد خداویسی^۵

نویسنده مسئول: همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی آب hossein_banejad@yahoo.com

پذیرش: ۹۱/۰۵/۱۵

دریافت: ۹۱/۰۲/۱۷

چکیده

زمینه و هدف: آرسنیک یکی از سمی‌ترین آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی و خاک است. قابلیت تجمع زیستی آرسنیک (III) در گیاهان از طریق آبیاری با آب‌های آلوده به این آلاینده و نیز ورود آن به زنجیره غذایی موجودات زنده، خطرات جبران‌ناپذیری به بار می‌آورد. هدف از این بررسی، مطالعه امکان حذف آرسنیک (III) از آب‌های آلوده با استفاده از نانوذرات پراکسید کلسیم سنتز شده و پارامترهای موثر بر آنست. هم‌چنین تاثیر افزودن نانوذرات بر فاکتورهای مهم آبیاری بررسی گردید.

روش بررسی: در این تحقیق ابتدا نانوذرات پراکسید کلسیم به شیوه شیمیایی مورد سنتز قرار گرفته و سپس کارایی آن در حذف آرسنیک از نمونه‌های آبی آلوده به آن مورد بررسی قرار گرفت. و نیز تاثیر عوامل موثر بر این فرایند چون pH، غلظت‌های متفاوت آرسنیک (III) و نانوذرات نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نهایتاً نتایج مربوط به اثر نانوذرات بر شاخص‌های مهم کیفی آب آبیاری ارایه شد.

یافته‌ها: نتایج به دست آمده از این تحقیق مشخص ساخت که اندازه ذرات تولیدی در محدوده ۲۵-۱۵ nm بوده و هم‌چنین نتایج مشخص نمود که کارایی نانوذرات تولیدی با غلظت ۴۰ mg/L و در محدوده pH آبیاری (۶/۵-۸/۵) در حذف آرسنیک (III) با غلظت اولیه ۴۰۰ µg/L از آب آلوده در زمان تماس ۳۰ min، حدود ۸۸٪ بوده است. هم‌چنین نانوذرات فوق، تاثیر منفی بر فاکتورهای مهم کیفی آب آبیاری نداشت.

نتیجه‌گیری: در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات پراکسید کلسیم بر پایه اکسیداسیون شیمیایی در محل، اثر قابل توجهی در کاهش غلظت آرسنیک (III) تا کمتر از استانداردهای توصیه شده برای آب آبیاری دارد. سرعت بالای فرایند و زمان نسبتاً کوتاه واکنش، هم‌چنین عدم اثرات منفی بر پارامترهای مهم آبیاری نشان می‌دهد که نانوذرات پراکسید کلسیم سنتز شده، توانایی بالایی در حذف آرسنیک (III) از آب‌های آلوده را دارند.

واژگان کلیدی: آبیاری، آرسنیک (III)، اکسیداسیون شیمیایی، پراکسید کلسیم، نانوذرات

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی دانشکده کشاورزی دانشگاه بوعلی سینا همدان

۲- دکترای هیدرولیک، دانشیار دانشکده کشاورزی دانشگاه بوعلی سینا همدان

۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۴- دکترای شیمی، استاد دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا همدان

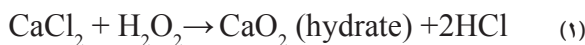
۵- دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، دانشکده شیمی دانشگاه بزد

مقدمه

آرسنیک یکی از شبه فلزات سمی شناخته شده در پوسته زمین است که از طریق منابع طبیعی یا فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست شده و باعث مخاطرات زیست محیطی شده است (۱). ورود این عنصر سمی به چرخه غذایی انسان از طریق انتقال آرسنیک در سیستم آب - خاک - گیاه با آبیاری گیاهان با آب‌های آلوده به آرسنیک یکی از مهم‌ترین مواجهه‌های انسان با آرسنیک است که به طور مستقیم سلامت انسان‌ها را تهدید می‌کند (۳ و ۲). آلودگی منابع آبی به آرسنیک در بسیاری از کشورهای جهان گزارش شده و بر اساس این بررسی‌ها، غلظت این عنصر در آب‌های زیرزمینی در گستره $200-2000 \mu\text{g/L}$ بوده است (۵ و ۴). در ایران نیز مواردی از آلودگی در استان‌های آذربایجان شرقی، خراسان و کردستان گزارش شده است (۶). آرسنیک در آب‌های زیرزمینی عمدتاً به دو صورت آرسنیت یا آرسنیک ۳ ظرفیتی (H_2AsO_3 , H_2AsO_4^- , HAsO_3^{2-}) و آرسنات یا آرسنیک ۵ ظرفیتی (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-}) یافت می‌شود (۸ و ۷). از این بین، آرسنیت به خاطر قابلیت بالای انتقال‌پذیری سمی‌تر از آرسنات است (۹). به لحاظ سمیت فوق‌العاده آرسنیک و متعاقب آن اثرات زیان‌بخش بر سلامت انسان، سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) غلظت مجاز برای آرسنیک را $10 \mu\text{g/L}$ تعیین کرده‌اند (۱۰ و ۱۱). هم‌چنین سازمان خوار و بار جهانی (FAO) غلظت مجاز توصیه شده برای آب آبیاری را 0.1 mg/L گزارش کرده است (۱۲). طی سالیان اخیر، روش‌های متفاوتی برای حذف آرسنیک از آب مطرح شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به فرایند اکسیداسیون شیمیایی (۱۳)، ترسیب شیمیایی (۱۴)، تبادل یونی (۱۵)، فرایند غشایی (۱۶)، اسمز معکوس (۱۷)، انعقاد (۱۸) و جذب سطحی (۱۹) اشاره نمود. علی‌رغم کاربرد گسترده فرایندهای نامبرده، تمامی این روش‌ها دارای هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری نسبتاً بالایی بوده و لجن زیادی که حاوی آرسنیک است تولید می‌کنند (۲۰). با توجه به این که حذف ترکیبات آرسناتی بسیار کاراتر از ترکیبات آرسنیتی هستند، بنابراین نیاز به روش‌هایی است که بتوان آرسنیت موجود در آب را طی فرایند اکسیداسیون به آرسنات تبدیل کرد. در این راستا، توسعه

موادی که بر پایه فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی در محل (In situ chemical oxidation) این کارایی را برای حذف موثر آلودگی داشته باشند، مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲۱). فرایند اکسیداسیون شیمیایی به عنوان یکی از روش‌های کم هزینه، سریع و موثر در حذف آلاینده‌ها از منابع آبی در بین تکنولوژی‌های مشابه مطرح است. تاکنون در فرایند حذف آرسنیک (III) با استفاده از روش اکسیداسیون از موادی چون ازن، هیدروژن پراکسید و کلر مایع استفاده شده است (۲۲). در بین این اکسیدکننده‌ها، پراکسید کلسیم به عنوان یکی از کارآمدترین آزادکننده‌های اکسیژن در فرایند اکسیداسیون شیمیایی در محل شناخته شده است (۲۳). مقالات متعددی در زمینه افزودن کلسیم پراکسید به خاک‌ها و آب‌های آلوده گزارش شده که نتیجه آنها افزایش غلظت اکسیژن در محیط و افزایش تخریب‌پذیری زیستی آلاینده‌های نامحلول است. (۲۴). شاید بتوان مهم‌ترین مزیت استفاده از روش فوق را قدرت و کارایی بالا و مقرون به صرفه بودن آن دانست. اما سرعت کم واکنش اکسیداسیون باعث شده است که همواره استفاده از فرایند فوق در حذف آلاینده‌ها در برنامه‌های کلان مدیریت و تصمیم‌گیری تصفیه آب، در اولویت‌های بعدی قرار گیرد. در این راستا، استفاده از نانوذرات به لحاظ افزایش نسبت سطح به حجم باعث می‌شود که سرعت واکنش‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یابد. در زمینه کاربرد نانوذرات در حذف آرسنیک می‌توان گفت که تاکنون نانوذرات آهن صفر (۸ و ۲۵) و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (۲۶) به وفور مورد استفاده قرار گرفته است. اما هیچ کدام از موارد فوق در راستای فرایند اکسیداسیون نبوده‌اند. با توجه به این که تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از نانوذرات پراکسید کلسیم ارایه نشده است، می‌توان سنتز و استفاده از آن را گامی نوین در زمینه استفاده از نانوذرات بر پایه فرایند اکسیداسیون در حذف آرسنیک قلمداد کرد. ارزان و ساده بودن تهیه نانوذرات پراکسید کلسیم، عدم تاثیر مخرب زیست محیطی، قدرت اکسندگی بالا و قابل کنترل بودن آن از جمله مزایای نانوذرات فوق نسبت به نانوذرات مشابه مورد استفاده قبلی است. بنابراین هدف این پژوهش، سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم و

سرعت همزن با ۳۰۰ rpm ثابت نگه داشته شد. بعد از ۲h، یک محلول شفاف و زردکم رنگ به دست آمد. برای تهیه پودر نانو ذرات پراکسید کلسیم باید به این نکته توجه داشت که نمک کلسیم پر اکسید در pH های به شدت بازی نامحلول است. بنابراین با افزودن مقادیری از سود به صورت قطره قطره، pH محلول در محدود ۱۱/۵ نگه‌داری شد. در این حالت رسوب کرم رنگی به دست آمد که آن را با استفاده از کاغذ صافی صاف کرده و تا پایین آمدن pH به حدود ۸/۴ شست‌وشو داده شد. رسوب حاصل به مدت ۲ h در آن در دمای ۸۰ °C درجه نگه‌داری گردید. نحوه تشکیل نانوذرات پراکسید کلسیم به روش ترسیب شیمیایی با افزودن هیدروژن پراکسید طبق واکنش (۱) است (۲۷):



آزمایش‌های حذف آرسنیک (III)

در این مطالعه، برای تهیه نمونه آب حاوی آرسنیک (III) از آرسنیت سدیم استفاده گردید. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط (۲۲±۲°C) و در بالن‌های ۱۰۰ mL به عنوان ظرف واکنش انجام پذیرفت. تاثیر فاکتورهای pH (۷/۵، ۸/۵ و ۹/۵)، زمان ماند (۴۰ min، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۵)، غلظت آرسنیک (۰/۲ mg/L، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ و ۲) و غلظت نانوذرات (۰/۴ mg/L، ۰/۸ و ۲) به منظور تنظیم pH در این آزمایشات از اسید نیتریک و سود ۰/۱N استفاده شد. برای بررسی تاثیر هر پارامتر، در هر سری از آزمایش‌ها دو پارامتر ثابت در نظر گرفته شده و با تغییر دو پارامتر دیگر تاثیر

بررسی کارایی آن در حذف آرسنیک (III) از محیط‌های آبی بوده است. لازم به ذکر است که ملاک زدایش یا حذف آرسنیک (III) در این مطالعه، رسیدن به حد نصاب استانداردهای تایید شده برای کیفیت آب آبیاری بوده است. همچنین تاثیر زمان ماند، غلظت‌های متفاوت آرسنیک و نانوذرات و pH در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت با توجه به کاربری آب مورد آزمایش در حیطه کشاورزی و آبیاری و همچنین نقش تعیین‌کننده پارامترهای کیفی این آب، اثر نانوذرات بر روی برخی پارامترهای مهم کیفی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

تحقیق حاضر یک مطالعه بنیادی - کاربردی با روش تجربی بوده که در محل آزمایشگاه کیفیت آب دانشکده کشاورزی دانشگاه بوعلی سینا همدان طی سال‌های ۹۰-۱۳۸۹ انجام پذیرفت. در تمامی مراحل آزمایش به منظور کنترل دقیق شرایط از آب مقطر دیونیزه استفاده شد. مراحل انجام تحقیق به صورت زیر بوده است:

سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم

به منظور سنتز نانوذرات، ۳g کلسیم کلراید را در ۳۰ mL آب مقطر حل کرده، ۱۵ mL هیدروژن پر اکسید و ۱۲۰ mL پلی اتیلن گلیکون ۲۰۰ به محلول در حال هم زدن اضافه شد (از ماده پلی اتیلن گلیکول به عنوان پایدارکننده فرایند سنتز پراکسید کلسیم استفاده شده است). در طی انجام سنتز

جدول ۱: مشخصات کارکرد دستگاه پلاسمای جفت شده القایی

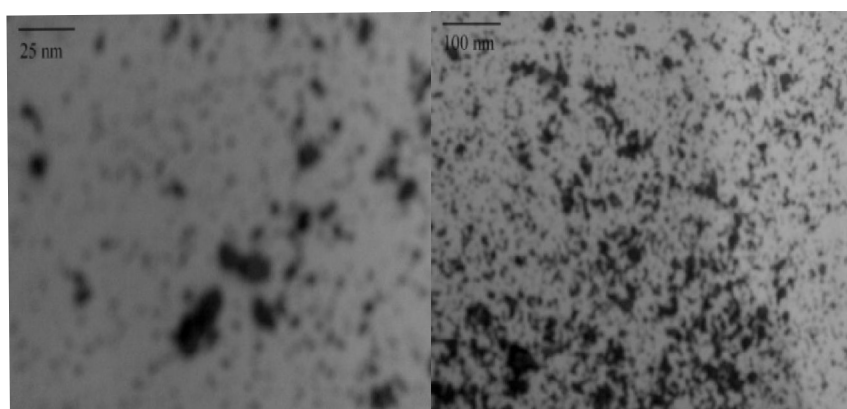
نام دستگاه	Spectro-Genesis
پلازما	گاز آرگون
شار جریان خنک کننده	۱۲/۲۰ L/min
شار جریان آرواره‌ای	۱/۸۰ L/min
شار جریان مه پاش	۱/۰۱ L/min
توان پلازما	۱۴۵۰ w
حد تشخیص	۵ ppb

جدول ۲: مشخصات وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده

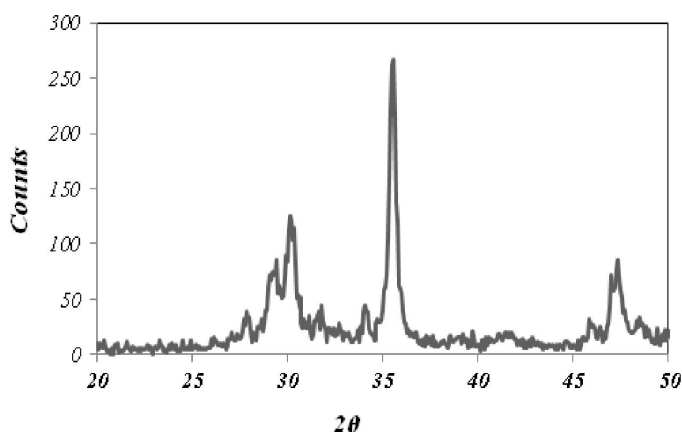
نام دستگاه	نوع و شرکت سازنده
میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	Ziess
دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)	Italstructure
دستگاه پلاسمای القایی جفت شده (ICP)	Spectro-Genesis
سانتریفیوژ	Sigma-301
pH متر	Metrohm
EC متر	SensoDirect
دستگاه نورسنج شعله‌ای	PFP7/C
همزن مغناطیسی	Alfa HS-860
ترازوی دیجیتالی	Satorius

بر روی صافی مانده و غلظت آرسنیک کل باقی مانده با استفاده از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و بر اساس روش استاندارد اندازه‌گیری شد (۲۸). مشخصات کارکرد دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) به شرح جدول ۱ است. هم‌چنین نوع وسایل و تجهیزات به کار رفته شده در این تحقیق به شرح جدول ۲ است. به منظور حصول اطمینان از صحت نتایج، کلیه آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار انجام شد و از میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده استفاده شد.

آنها مورد مطالعه قرار گرفت. در طول زمان واکنش محتویات ظرف به وسیله یک همزن مغناطیسی با سرعت حدود ۱۵۰ rpm به هم زده شده و بعد از اتمام زمان واکنش، به مدت ۵ min به حالت سکون نگه داشته شد تا نانوذرات واکنش کرده با آرسنیک، ته‌نشین شوند. در واکنش فوق آرسنیت (آرسنیک III) موجود در آب طی واکنش اکسیداسیون به آرسنات (آرسنیک V) تبدیل می‌شود. سپس بخش رویی ظرف با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ min سانتریفیوژ شده و پس از عبور از کاغذ صافی با اندازه منافذ ۰/۴۵ μm آرسنات موجود



شکل ۱: تصاویر TEM از نانوذره پراکسید کلسیم سنتز شده



شکل ۲: طیف XRD از نانوذرات پراکسید کلسیم سنتز شده

یافته‌ها

آنالیز خصوصیات نانوذرات سنتز شده

جهت تعیین خصوصیات نانوذرات پراکسید کلسیم از نظر ریخت‌شناسی، اندازه ذرات و توزیع آنها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد (شکل ۱). با توجه به تصویر حاضر نانوذرات سنتز شده دارای اشکال کروی یکنواخت بوده و اندازه آنها در حدود ۱۵-۲۵ nm است. همچنین جهت شناسایی و تعیین ترکیب شیمیایی نانوذرات از دستگاه تفرق اشعه X (XRD) استفاده گردید. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در سه پیک ۴۷/۳، ۳۵/۶ و ۳۰/۱ کاملاً مطابق طیف XRD پراکسید کلسیم در مقایسه با استاندارد ICDD Card # 03-0865 است. طیف XRD مربوط به نانوذرات پراکسید کلسیم که نشان‌دهنده سنتز کامل این ماده است، در شکل ۲ آورده شده است.

بررسی تغییرات غلظت نانوذرات پراکسید کلسیم بر کارایی

حذف آرسنیک (III)

در این تحقیق، به منظور تعیین میزان تاثیر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف آرسنیک (III) توسط نانوذرات سنتز شده، کارایی فرایند در هر مرحله از آزمایش از رابطه (۲) استفاده شد.

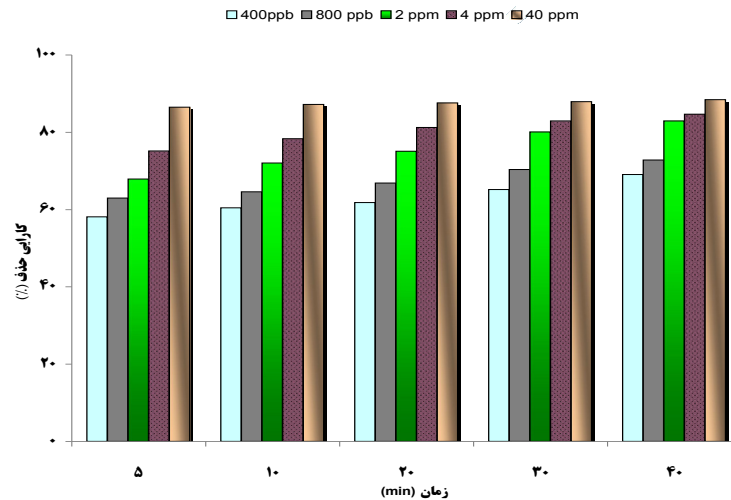
$$\%E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_0 و C به ترتیب نشان دهنده غلظت‌های اولیه و ثانویه آرسنیک در هر مرحله است. E نیز راندمان حذف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که گفته شد در این تحقیق از ۵ غلظت نانوذرات استفاده شد. اثر تغییرات غلظت نانوذرات بر کارایی حذف آرسنیک در pH ثابت ۷/۵ و غلظت اولیه آرسنیک (III)

جدول ۳: نتایج حاصل از تغییرات غلظت نانوذرات پراکسید کلسیم و زمان ماند بر کارایی حذف آرسنیک (III) در شرایط pH=۷/۵ و غلظت اولیه آرسنیک ۴۰۰ μg/L

غلظت نانوذرات (mg/L)	زمان ماند (min)				
	۰/۴	۰/۸	۲	۴	۴۰
۵	۵۸/۱	۶۰/۴	۶۱/۸	۶۵/۱	۶۹
۱۰	۶۲/۹	۶۴/۵	۶۶/۸	۷۰/۳	۷۲/۷
۲۰	۶۷/۸	۷۲	۷۵	۸۰/۱	۸۲/۹
۳۰	۷۵/۲	۷۸/۲	۸۱/۱	۸۲/۹	۸۴/۶
۴۰	۸۶/۴	۸۷/۱	۸۷/۵	۸۷/۸	۸۸/۳

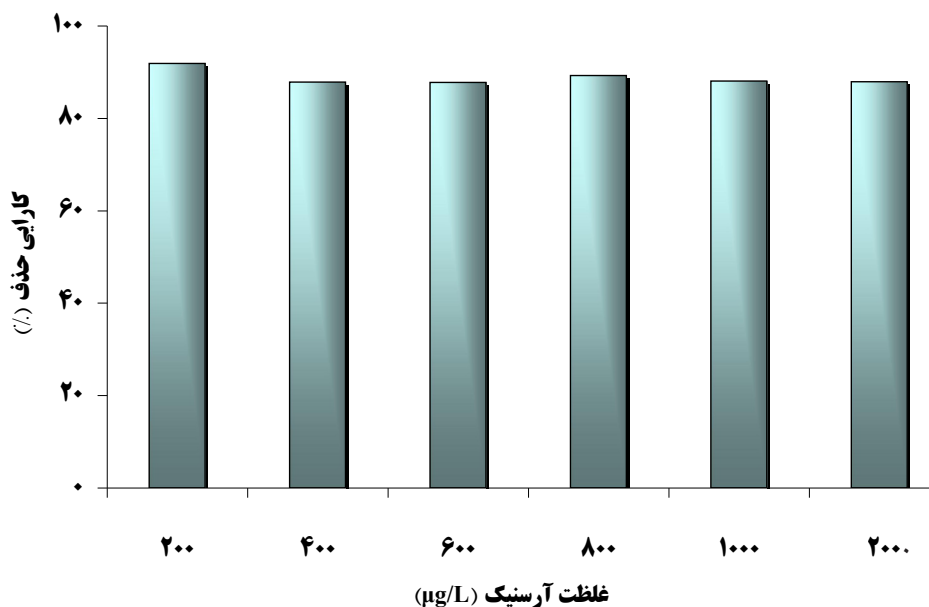
شکل ۳: تاثیر تغییرات غلظت نانوذرات CaO_2 بر راندمان حذف آرسنیک (III): $C_{\text{As}} = 400 \mu\text{g/L}$ ، $\text{pH} = 7/5$



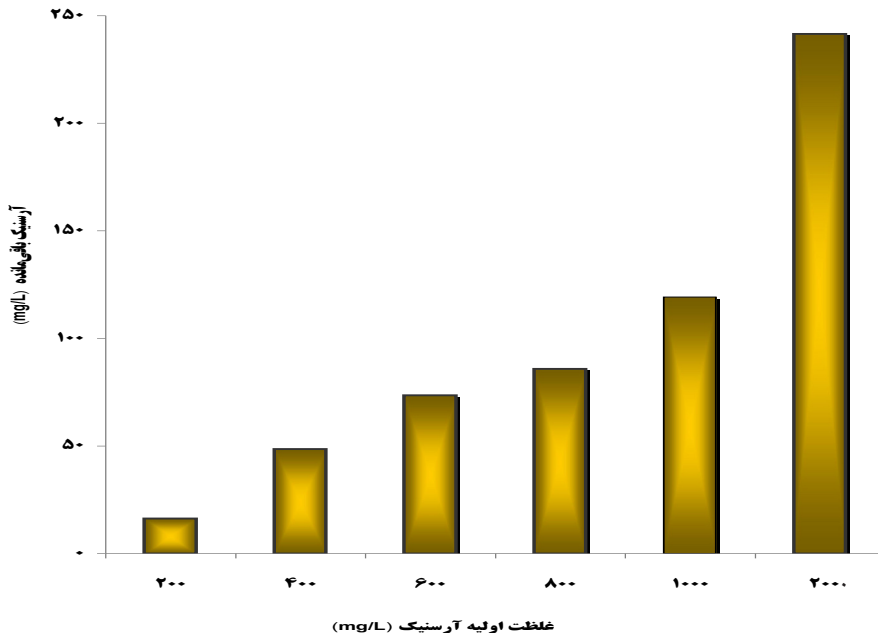
بررسی تغییرات غلظت اولیه آرسنیک (III) بر کارایی حذف

کارایی حذف آرسنیک (III) توسط نانوذرات سنتز شده تحت تاثیر تغییرات غلظت اولیه آرسنیک (III) و در شرایط $\text{pH}=7/5$ ، زمان ماند ۳۰ min و غلظت 40 mg/L نانوذرات در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج بیان‌گر روند کاهشی عملکرد حذف نانوذرات با افزایش غلظت آرسنیک (III) است. همان‌گونه که در نمودار مشخص است، با افزایش غلظت آرسنیک از 2 mg/L به $0/2$ ، کارایی حذف از $91/8\%$ به 87% کاهش یافته

در فاصله زمانی ۴۰ - ۵ min در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت نانوذرات کارایی حذف آرسنیک (III) افزایش می‌یابد. با توجه به شکل فوق می‌توان دریافت که در غلظت 40 mg/L و زمان ماند ۳۰ min کارایی حذف آرسنیک (III) در حدود 88% است. اما وقتی غلظت نانوذرات به $400 \mu\text{g/L}$ می‌رسد تنها 65% از آرسنیک (III) حذف می‌گردد. جدول ۳ نتایج حاصل از تاثیر تغییرات غلظت نانوذرات پراکسید کلسیم بر راندمان حذف آرسنیک در pH و غلظت اولیه آرسنیک (III) مذکور را نشان می‌دهد.



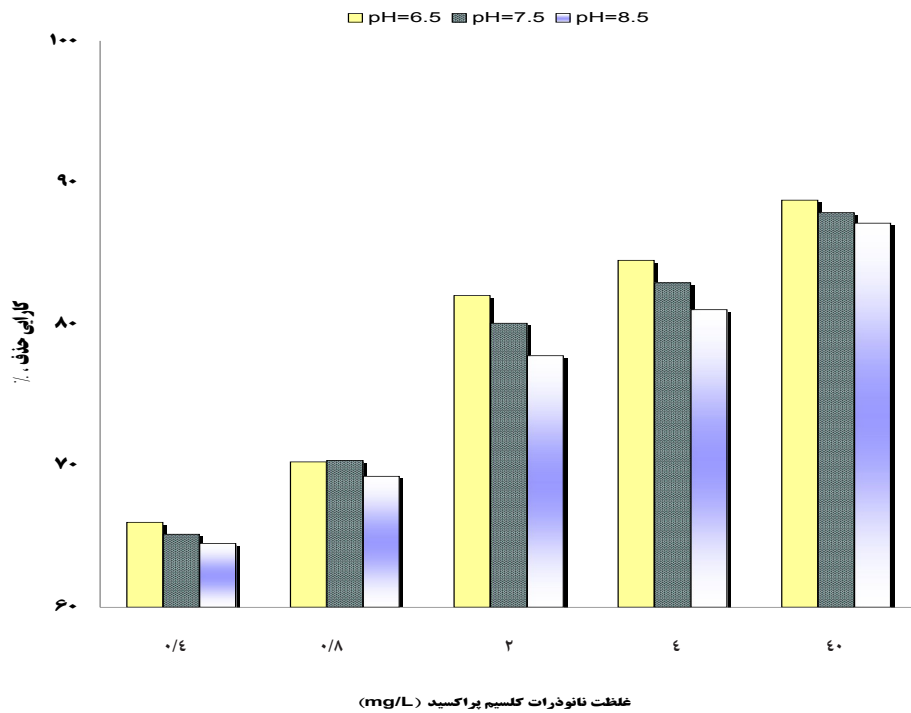
شکل ۴: تاثیر تغییرات غلظت آرسنیک (III) بر راندمان حذف آن: $C_{\text{CaO}_2} = 40 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 7/5$ و $\text{RT} = 30 \text{ min}$



شکل 5: نمودار غلظت باقی مانده در مقابل غلظت اولیه: $C_{CaO_2} = 40 \text{ mg/L}$, $pH = 7/5$ و $RT = 30 \text{ min}$

بررسی تغییرات pH بر کارایی حذف آرسنیک (III) تاثیر تغییرات pH همزمان با تغییرات غلظت نانوذرات پراکسید کلسیم بر کارایی حذف آرسنیک (III) در شکل 6 ارایه شده است. با توجه به نمودار می توان دریافت که در محدوده pH

است. جهت نمایش بهتر کاهش راندمان حذف در این بخش از آزمایش ها نمودار غلظت باقی مانده در مقابل غلظت اولیه آرسنیک (III) در واکنش های انجام شده به ترتیب شکل 5 ترسیم شده است.



شکل 6: تاثیر تغییرات pH و غلظت نانوذرات CaO_2 بر راندمان حذف آرسنیک (III): $C_{CaO_2} = 40 \text{ mg/L}$, $RT = 30 \text{ min}$

آبیاری آورده شده است (۲۹). نتیجه این بررسی در قالب جدول ۴ ارائه شده است. لازم به ذکر است در این بخش از آزمایشات از یک نمونه آب واقعی که با آن آبیاری صورت می‌گرفت، استفاده شده است. به کلیه نمونه‌های فوق در آزمایشگاه به میزان mg/L ۰/۴ آرسنیک (III) اضافه شد. هم‌چنین پارامترهای مندرج در جدول ۲ برای جلوگیری از بروز خطا به صورت سه بار تکرار اندازه‌گیری شده و مقادیر گزارش شده حاصل میانگین‌گیری از تکرارهاست.

تعریف شده برای این آزمایش کارایی حذف با افزایش pH کاهش نامحسوسی دارد. به طوری که پس از گذشت زمان ۳۰ min و با افزودن مقدار $40 mg/L$ نانوذرات، راندمان حذف در $pH = 6/5$ و $7/5$ ، $8/5$ به ترتیب برابر $87/1$ ، $87/6$ و $88/7$ درصد بوده است. روند افزایشی راندمان حذف آرسنیک (III) با گذشت زمان، کاهش pH و غلظت اولیه آرسنیک (III)، و افزایش غلظت نانوذرات آهن نیز قبلاً توسط Rahmani و همکاران گزارش شده بود (۸).

بررسی تاثیر نانوذرات پراکسید کلسیم بر برخی پارامترهای مهم کیفی آب آبیاری

همان گونه که قبلاً اشاره شد، با توجه به این که تمرکز پژوهش حاضر بر آب‌های مورد استفاده در حوزه کشاورزی و آبیاری است، باید روایی استفاده از تکنیک پیشنهادی مورد صحت‌سنجی قرار گیرد. به عبارت دیگر بایستی با توجه به نقش تعیین‌کننده پارامترهای کیفی آب آبیاری، اثر نانوذرات بر روی برخی پارامترهای مهم کیفی مورد مطالعه قرار گیرد. بدیهی است مرحله اخیر، صرفاً به منظور حصول اطمینان از عدم تاثیر منفی نانوذرات سنتز شده بر پارامترهای کیفی آبیاری مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد.

به منظور مطالعه اثر نانوذرات، مقادیر برخی از پارامترهای کیفی آب آبیاری قبل و بعد از افزودن مقدار پیشنهاد شده طی این تحقیق به همراه ذکر استاندارد FAO و حد مجاز آن برای

بحث

مکانیسم عمل نانوذرات پراکسید کلسیم در حذف آرسنیک (III)

پراکسید کلسیم جز پراکسیدهای فلزی است که پس از قرار گرفتن در محیطی مرطوب شروع به تجزیه می‌نماید. محصول این فرایند طبق واکنش (۳) تجزیه این ماده در محیط هیدروژن پراکسید و کلسیم هیدروکسید است. در حضور موادی که قابلیت اکسید شدن داشته باشند هیدروژن پراکسید وارد واکنش گردیده و این مواد را اکسید می‌کند. از جمله این مواد می‌توان به برخی آلاینده‌ها از جمله آرسنیک (III) اشاره کرد. در نتیجه این واکنش آرسنیک (III) (آرسنیت) به آرسنیک (V) (آرسنات) اکسید می‌شود. مطالعات زیادی موجودند که مشخص کرده‌اند آرسنات با آب آهک (موجود در این فرایند) واکنش داده و

جدول ۴: بررسی تاثیر نانوذرات پراکسید کلسیم بر برخی پارامترهای کیفی آب آبیاری

پارامتر کیفی	واحد	قبل از افزودن نانوذره	پس از افزودن نانوذره	محدوده مجاز توصیه شده
pH	-	۷/۹۸	۸/۰۱	۶-۸/۵
EC	dS/m	۰/۳۰۱	۰/۳۰۴	۰-۳
سدیم	meq/L	۰/۳۲	۰/۳۵	۰-۴۰
منیزیم	meq/L	۱/۵۲	۱/۶۱	۰-۲۰
کلسیم	meq/L	۰/۹۵	۱/۱۰	۰-۵
SAR	-	۰/۲۸	۰/۳	۰-۱۵
TDS	ppm	۱۹۲/۶	۱۹۴/۵	۰-۲۰۰۰

متعددی نیز این مطلب را مورد تایید قرار می دهد (۸، ۲۵ و ۳۱). همان طور که از نتایج مشخص است با افزایش زمان تماس و غلظت نانو ذرات، کارایی حذف آرسنیک افزایش می یابد. افزایش کارایی حذف با گذشت زمان امری بدیهی است ولیکن دستیابی به زمان بهینه که بتوان به اهداف مطلوب تحقیق رسید لازم است. همچنین علت افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت نانو ذرات، امکان تولید بیشتر اکسیژن مورد نیاز فرایند اکسیداسیون آرسنیک (III) است. در این مورد نیز نیل به غلظت بهینه از اهداف این مطالعه بوده است. افزودن بیش از حد موادی که نقش تصفیه کننده آلاینده ها را دارند، علی رغم امکان حصول نتیجه مطلوب و کاهش زمان واکنش، توجیه استفاده نخواهد داشت. در نهایت تاثیر نانو ذرات بر فاکتورهای کیفی آب آبیاری مورد مطالعه قرار گرفت. در این بخش از پژوهش بالاترین غلظت نانو ذرات افزوده شده، مورد استفاده قرار گرفت. بدیهی است تاثیر این عامل در غلظت های بالا پررنگ تر و قابل بسط به غلظت های پایینتر خواهد بود. با توجه به نتایج برآمده از این تحقیق نانو ذرات مورد استفاده هیچ گونه آثار مخربی از نظر افزایش یا کاهش غیرمطلوب این پارامترهای کیفی نداشته و همگی در چهارچوب استانداردهای تعریف شده قرار داشته اند. در مورد برتری استفاده از پراکسید کلسیم جهت اصلاح محیط های آبی نسبت به افزودن مستقیم هیدروژن پراکسید به صورت خالص در محیط می توان به قابل کنترل بودن سرعت تجزیه در محیط و آزاد شدن هیدروژن پراکسید توسط عواملی مثل pH و غلظت اشاره کرد. در صورتی که مهم ترین نقص هیدروژن پراکسید، واکنش های بسیار سریع و افسار گسیخته هیدروژن پراکسید با تمامی عوامل شیمیایی موجود در محیط است که منجر به وقوع واکنش های ناخواسته و ایجاد آسیب در محیط است.

نتیجه گیری

نتایج برآمده از این پژوهش نشان داد که نانو ذرات پراکسید کلسیم دارای پتانسیل بالایی در زمینه زدایش آرسنیک (III) از آب هستند. استفاده از نانو ذرات پراکسید کلسیم به لحاظ تهیه آسان، هزینه ارزان و واکنش سریع جهت کاهش و حذف

منجر به تولید کلسیم آرسنات می گردد (۳۰). همین مطالعات بر جذب پذیری بالای این ماده بر روی سطوح مختلف از جمله صافی ها تاکید داشتند. بنابراین می توان به کمک یک صافی آرسنات حاصل را از محیط واکنش جدا کرد.



با توجه به این که محدوده pH آبیاری در گستره ۶/۵-۸/۴ تعریف شده است، در مطالعه حاضر همین محدوده برای واکنش ها مورد لحاظ قرار گرفت. بدیهی است آب های با pH خارج از این محدوده عملا از حیطة کاربری کشاورزی خارج می شوند و به همین دلیل در این تحقیق مورد بررسی قرار نگرفت. همان طور که گفته شد، در محدوده فوق اختلاف محسوسی در تاثیر pH بر کارایی حذف مشاهده نشد. ولیکن در pH های کمتر عملکرد نانوذرات بهتر بوده است. این امر به خاطر این است که عملکرد آزادسازی اکسیژن توسط هیدروژن پراکسید و همچنین سرعت تجزیه پراکسید کلسیم در pH های پایین تر بیشتر است. نتایج تحقیق فوق با مطالعات Northup و Cassidy که در آن با افزایش pH کاهش عملکرد هیدروژن پراکسید گزارش شده است هم خوانی دارد (۲۳). در این مطالعه مشخص گردید که با افزایش pH از ۶ به ۹ راندمان عمل هیدروژن پراکسید از ۸۳٪ به ۴۷٪ کاهش یافت. در این تحقیق مقادیر pH های کمتر از ۶/۵ و بیشتر از ۸/۵ مورد بررسی قرار نگرفت. زیرا محدوده pH آب های طبیعی در همین محدوده است و از طرفی آب های خارج از این گستره pH بنابر رهنمودهای ارایه شده به منظور کاربری در بخش کشاورزی مورد مصرف ندارد.

همچنین با توجه به این که واکنش نانو ذرات CaO_2 در حذف آرسنیک (III) از واکنش های سریع است، بنابراین بیشترین راندمان حذف در همان دقایق اولیه صورت میگیرد. به عبارت دیگر این امر بیانگر سینتیک واکنش بوده که نشان می دهد سرعت واکنش با گذشت زمان به تدریج کاهش می یابد. در مطالعه Rahmani و همکاران (۸) نیز بیشترین راندمان حذف آرسنیک با استفاده از نانو ذرات آهن صفر در ۲ min اول گزارش شده است. همچنین نتایج نشان داد که کارایی حذف آرسنیک با غلظت اولیه آن رابطه عکس دارد. مطالعات

منابع

1. Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 2002;17(5):517-68.
2. Zhu YG, Williams PN, Meharg AA. Exposure to inorganic arsenic from rice: A global health issue?. *Environmental Pollution*. 2008;154(2):169-71.
3. Williams PN, Islam MR, Adomako EE, Raab A, Hossain SA, Zhu YG. Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in ground waters. *Environmental Science and Technology*. 2006;40:4903-8.
4. Kanel SR, Greneche JM, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science and Technology*. 2006;40:2045-50.
5. Pena ME, Meng XG, Korfiatis GP, Jing CY. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environmental Science Technology*. 2006;40:1257-62.
6. Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Kamani H. Survey of arsenic removal from water by coagulation and dissolved air floatation method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(3):309-18 (in Persian).
7. Tyrovolas K, Nikolaidis NP, Veranis NS, Kallithrakas-Kontos N, Koulouridakis PE. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*. 2006;40:2375-86.
8. Rahmani AR, Ghaffari HR, Samadi MT. Removal of arsenic (III) from contaminated water by synthetic nano size zerovalent iron. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2010;38:737-40.
9. Triszcz JM, Porta A, Einschlag FSG. Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150:431-9.
10. Malik AH, Khan ZM, Mahmood Q, Nasreen S, Bhatti ZA. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):1-12.
11. Jiang JQ. Removing arsenic from groundwater for the developing world : A review. *Water Science and Technology*. 2001;44(6):86-98.

محدوده نسبتاً گسترده‌های از آرسنیک (III) موثر واقع شد و می‌توان با استفاده از این نانوذرات به میزان توصیه شده سازمان خوار و بار جهانی ($100 \mu\text{g/L}$) دست یافت. مطالعه امکان‌سنجی جداسازی نانوذرات در مقیاس بزرگ و نیز اجرای طرح در مقیاس پایلوت از موارد پیشنهادی برای بررسی‌های بعدی است. بنابراین با توجه به مخاطرات فراوان ناشی از حضور آرسنیک (III) در آب‌های مورد استفاده در کشاورزی و آبیاری می‌تواند به عنوان یک گزینه حذف، مدنظر متخصصین صنعت آب قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان "مطالعه امکان حذف آرسنیک از آب‌های آلوده و غیرمتعارف برای آبیاری با استفاده از نانوذرات کلسیم پراکسید" با کد ۹۷۵۰۶ در مقطع کارشناسی ارشد، سال ۱۳۹۰ در دانشگاه بوعلی سینا همدان است که با حمایت همین دانشگاه اجرا شده است. بدین وسیله از همکاری تمامی عزیزانی که در طی مراحل و تحقیق مطالعه، حامی و پشتیبان نویسندگان بوده‌اند، نهایت تشکر و قدردانی را داریم.

12. Natural Resources Management and Environment Department. Water quality guidelines for maximum crop production in: Wastewater quality guidelines for agricultural use. Food and Agriculture Organization/ UN; 1985 [cited 2012 Jan 9]. Available from: www.fao.org/docrep/T0551E.
13. Gihring TM, Druschel GK, McCleskey RB, Hamers RJ, Banfield JF. Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: Field and laboratory investigations. *Environmental Science and Technology*. 2001;35:3857-62.
14. Bissen M, Frimmel FH. Arsenic-A review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. 2003;31(2):97-107.
15. Kim J, Benjamin MM. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*. 2004;38:2053-62.
16. Zheng YM, Zou SW, Nanayakkara KGN, Matsuura T, Chen JP. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane. *Journal of Membrane Science*. 2011;374:1-11.
17. Ning RY. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*. 2002;143:237-41.
18. Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Kamani H. Survey of arsenic removal from water by coagulation and dissolved air floatation method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(3):309-18 (in Persian).
19. Amiri H, Jaafarzadeh N, Ahmadi M, Martinez SS. Application of LECA modified with Fenton in arsenite and arsenate removal as an adsorbent. *Desalination*. 2011;272(1-3):212-7.
20. Junyapoon S. Use of zero valant iron for wastewater treatment. *KMITL Science and Technology Journal*. 2005;5(3):587-95.
21. Romeroa A, Santosa A, Vicentea F, Rodriguez S, Lafuenteb AL. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170:627-32.
22. Pettine M, Millero FJ. Effect of metals on the oxidation of As(III) with H₂O₂. *Marine Chemistry*. 2000;70:223-34.
23. Northup A, Cassidy D. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152:1164-70.
24. Cassidy D, Irvine RL. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 1999;69:25-39.
25. Kanel SR, Greneche JM, Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science and Technology*. 2006;40:2045-50.
26. Pena ME, Korfiatis GP, Patel M, Lippincott L, Meng X. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research*. 2005;39:2327-37.
27. Khodaveisi J, Banejad H, Afkhami A, Olyaie E, Lashgari S, Dashti R. Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192:1437-40.
28. APHA. AWWA. WEF. APHA. Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
29. Ayers RS, Westcott DW. Water quality of agriculture. Rome: FAO irrigation and drainage, Food and Agriculture Organization of the United Nations; 1985. Report No.: 29.
30. Bothe JV, Paul J, Brown W. The stabilities of calcium arsenates at 23±18°C. *Journal of Hazardous Materials*. 1999;69:197-207.
31. Martinson CA, Reddy KJ. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;336:406-11.

Feasibility study of using Calcium Peroxide Nanoparticles in Arsenic Removal from Polluted Water in Agriculture and It's Effect on the Irrigation Quality Parameters

Ehsan Olyaie¹, *Hossein Banejad¹, Ali Reza Rahmani², Abbas Afkhami³, Javad Khodaveisi⁴

¹Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

²Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Science, Hamedan, Iran

³Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

⁴ Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Yazd University, Yazd, Iran

Received; 09 May 2012 Accepted; 05 August 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Arsenic is one of the most toxically contaminants in groundwater and soils. Due to the ability of bio-accumulation of arsenic III in plants through irrigation with contaminated water and its entrance to the food chain, irreparable hazards would be caused. The aim of this research is the feasibility study of arsenic III removal from polluted water using calcium peroxide nanoparticles synthesized and also studying the effective parameters. Moreover, the adding effect of nanoparticles on the important parameters of irrigation would be assessed.

Materials and Methods: In this research, we first synthesized CaO₂ nanoparticles through chemical precipitation and then studied the arsenic removal efficiency from contaminated water samples. Nevertheless, the impact of the effective parameters including pH, initial arsenic III concentration, and CaO₂ nanoparticles concentration were investigated. Finally, relevant results to nanoparticles effect on the important irrigation water quality parameters were presented.

Results: Our results showed that synthesized particles were in the range of 25-50 nanometers. In addition, the efficiency of the CaO₂ nanoparticles in arsenic III removal was 88 percent under following conditions: irrigation pH range 6.5-8.5, nanoparticles dosage 40 mg/L, arsenic initial concentration 400 µg/L, and 30 minuts retention time. Moreover, the nanoparticles synthesized did not have any undesirable impact on significant parameters in irrigation water.

Conclusion: Generally, it can be concluded that CaO₂ nanoparticles based on the in situ chemical oxidation had significant effect on the reduction of arsenic III until lower than recommended standards for irrigation water. High rate of process and relatively short reaction time, and having no negative effects on the significant parameters of irrigation indicate that CaO₂ nanoparticles have significant potential in removal of arsenic III from contaminated water.

Keywords: Irrigation, Arsenic III, Chemical oxidation, Calcium peroxide, Nanoparticles

*Corresponding Author: hossein_banejad@yahoo.com

Tel: +98 811 8283929, Fax: +98 811 82833929