

# پاک سازی آب زیرزمینی آلوده به بنزن به روش فنتون اصلاح شده

حمید مثمري، ابراهیم علایی\*<sup>+</sup>، محمود شوندي، سيد محمد مهدي دستغيب، سعیده تشرفي

پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

**چکیده:** آلودگی نفتی آب های زیرزمینی یکی از مهم ترین معضله های زیست محیطی کشورهای در حال توسعه به شمار می آید. روش های گوناگونی برای رفع این آلودگی از محیط زیست در دست است که در میان آنها می توان به روش فنتون اصلاح شده اشاره کرد. در این پژوهش، پاک سازی آب زیرزمینی آلوده به بنزن به روش فنتون اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، نخست نانوذره های کلسیم پراکسید سنتز شده و سپس توسط سدیم آلترینات مورد کپسول سازی قرار گرفتند. سرانجام، کپسول های تهیه شده در آزمایش های پیوسته و ناپیوسته مورد بررسی عملکرد قرار گرفتند. در آزمایش های ناپیوسته با بهره گیری از ۱ g از کپسول های نانوذره ها و ۱ g از کپسول های  $FeSO_4$  حذف کامل آلانده ( $50 \text{ mg/L}$ ) در طی ۷۰ روز صورت پذیرفت. این در حالی بود که در بررسی های پیوسته، رفع آلانده پس از ۴ روز به صورت ۱۰۰٪ انجام شد. همچنین میزان اکسیژن محلول در راکتور نیز توسط کپسول های  $CaO_2$  از ۴ به  $6 \text{ mg/L}$  افزایش یافت. به این ترتیب در حضور کپسول های دارای کلسیم پراکسید و همچنین کپسول های دارای آهن سولفات در پایان ۴۰ روز بررسی، میزان جمعیت میکروبی به  $10^6 \text{ CFU/mL}$  نسبت به نمونه شاهد ( $10^4 \text{ CFU/mL}$ ) رسید. نتیجه های به دست آمده، بازدهی بالا و قابلیت مناسب نانوذره های کلسیم پراکسید کپسوله شده توسط سدیم آلترینات را در حذف آلانده بنزن از آب زیرزمینی نشان داد.

**واژه های کلیدی:** فنتون اصلاح شده؛ کلسیم پراکسید؛  $CaO_2$ ؛ پاک سازی آب زیرزمینی؛ آلودگی نفتی آب؛ ترکیب های آزادکننده اکسیژن.

**KEYWORDS:** Modified Fenton; Calcium peroxide;  $CaO_2$ ; Groundwater remediation; Petroleum pollution of water; Oxygen releasing compounds.

## مقدمه

نفتی به شمار می آیند. در سال های اخیر فناوری های گوناگونی برای پاک سازی آلودگی BTEX از آب های زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفته است همچون؛ فرایند فیزیکی (تزریق هوا و جذب بر روی کربن فعال یا ژئولیت) [۷-۲]، پاک سازی شیمیایی (اکسایش شیمیایی همچون؛ فنتون<sup>(۱)</sup>)، فنتون اصلاح شده، الکتروفنتون و کاتالیز نوری [۸-۱۳] و روش های زیستی (زیست پالایی<sup>(۲)</sup>) [۱۶-۱۴]. هر یک از روش های یاد شده به دو صورت در محل<sup>(۳)</sup> و برون محل<sup>(۴)</sup>

با توجه به بحران تأمین آب شیرین، حفظ و صیانت از منابع آب به ویژه آب های زیرزمینی جزو الزامات دنیای امروز است. ترکیب های نفتی از جمله مهم ترین آلانده های آب های زیرزمینی به شمار می آیند که به دلایل گوناگونی به محیط زیست وارد شده و موجب آلودگی آب های زیرزمینی می شوند [۱]. ترکیب های فرار به ویژه BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) و فنل به علت حلالیت بالا در آب و سرطان زا بودن، از مهم ترین اجزای ترکیب های

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: alaiee@ripi.ir

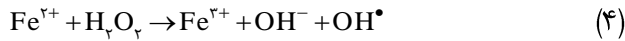
(۱) Fenton

(۲) Bioremediation

(۳) In-Situ

(۴) Ex-Situ

اکسایش آلاینده‌ها به شمار می‌آید که در آن یون‌های  $Fe^{2+}$  در حضور آب اکسیژنه به یون  $Fe^{3+}$  اکسید شده و منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) مطابق واکنش (۴) می‌شود. واکنش آلاینده‌ها با رادیکال هیدروکسیل تولید شده، موجب تجزیه آن‌ها می‌شود [۲۶].



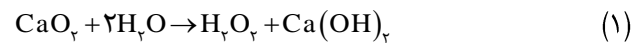
برای بهره‌گیری از اکسایش شیمیایی در محل<sup>(۳)</sup> (ISCO) استفاده از واکنش فنتون اصلاح شده توصیه می‌شود [۲۷]. در این روش، از یون‌های  $Fe^{2+}$  یا  $Fe^{3+}$  [۲۸] یا از مواد معدنی دارای یون‌های آهن (همچون ژئوتیت<sup>(۴)</sup> و فری‌هیدریت<sup>(۵)</sup>) به عنوان منبع تأمین آهن استفاده می‌شود [۲۹]. ناپایداری هیدروژن پراکسید در بستر آب زیرزمینی، مهم‌ترین محدودیت استفاده از روش فنتون اصلاح شده است [۳۰]. برای رفع این معضل می‌توان از ترکیب‌های آزاد کننده اکسیژن استفاده نمود. در این روش، از ترکیب‌هایی مانند کلسیم پراکسید، منیزیم پراکسید و سدیم پرکربنات استفاده می‌شود. در این پژوهش، پس از سنتز نانوذره‌های پراکسید کلسیم، این ترکیب‌ها برای تأمین  $H_2O_2$  در واکنش فنتون اصلاح شده، مورد استفاده قرار گرفتند. به این ترتیب برای بهبود عملکرد نانوذره‌ها در محیط آبی، از کپسول‌سازی آن‌ها توسط پلیمر زیستی سدیم آلژینات استفاده شد. در ادامه، به منظور بررسی قابلیت حذف آلودگی نفتی از آب زیرزمینی توسط کپسول‌های حاوی نانوذره‌های کلسیم پراکسید، آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته صورت پذیرفت.

### بخش تجربی

#### سنتز نانوذره‌ها

برای سنتز نانوذره‌های  $CaO_x$ ، ۳ گرم از کلسیم کلرید در ۳۰ mL آب دوباریونیزه حل شده و ۱۵ mL محلول (۱M) آمونیاک و ۱۲۰ mL از PEG۲۰۰ به محلول در حال اختلاط افزوده شد. سپس ۱۵ mL از  $H_2O_2$  ۳۰٪ به مخلوط با نرخ سه قطره به ازای هر دقیقه افزوده شد. آماده سازی در یک ظرف اختلاط به حجم ۲۵۰ mL به صورت پیوسته و در دمای اتاق صورت گرفت. سرعت هم خوردن در یک سرعت ثابت در طول واکنش حفظ شد. پس از ۲ ساعت اختلاط، یک محلول شفاف مایل به زرد به دست آمد.

امکان اجرا دارند که از نقطه نظر اقتصادی و سادگی انجام کار، در دهه‌های اخیر روش درمحل بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در همان حال، استفاده از ترکیب‌های آزاد کننده اکسیژن<sup>(۱)</sup> (ORC) یکی از راهکارهای موثر در پاک‌سازی درمحل محسوب می‌شود. در این روش، ORCها (که جزو خانواده پراکسیدها می‌باشند) با قرار گرفتن در آب، تجزیه شده و تولید پراکسید هیدروژن می‌کنند. این ترکیب‌ها نخست برای رفع آلاینده‌های هیدروکربنی و برخی از افزودنی‌های بنزین همچون BTEX و MTBE (متیل ترشری بوتیل اتر) مورد استفاده قرار گرفتند [۱۷]. به طور کلی کلسیم پراکسید در میان ترکیب‌های آزاد کننده اکسیژن برای رفع آلاینده‌های گوناگون آب‌های زیرزمینی کاربرد گسترده‌ای دارد، آلاینده‌هایی همچون BTEX، MTBE، ترکیب‌های هیدروکربنی چند حلقه‌ای، ترکیب‌های کلره و برخی ترکیب‌های شیمیایی همچون دیوکسین [۱۸-۲۲]. واکنش تجزیه کلسیم پراکسید در آب طبق واکنش‌های (۱ تا ۳) صورت می‌پذیرد [۱۷].



کلسیم پراکسید این قابلیت را دارد تا چندین ماه به پایداری و فعالیت خود در محیط آبی ادامه دهد. از جمله روش‌های بهبود این پایداری، استفاده از روش‌های به دام اندازی و کپسول نمودن ذره‌ها است. در پژوهشی که در سال ۱۹۹۴ میلادی توسط بیانکی-ماسکورا<sup>(۲)</sup> صورت پذیرفت، میزان رهایش اکسیژن از ORC با استفاده از سیمان، کنترل شد [۲۳]. یافته‌های این پژوهش نشان داد که دما، فعالیت میکروبی و pH بر میزان رهایش اکسیژن موثر می‌باشد. همچنین این بررسی نشان داد که مدت زمان رهایش اکسیژن با استفاده از کامپوزیت سیمان - ORC در مقایسه با ذره‌های ORC در حدود ۴ تا ۵ برابر افزایش می‌یابد. از رایج‌ترین روش‌های کنترل رهایش اکسیژن از ترکیب‌های آزاد کننده اکسیژن، کپسول نمودن آن‌ها است. همچنین، در مطالعه‌ی دیگری که توسط بی و همکاران در سال ۲۰۰۹ میلادی انجام شد، مقایسه‌ی نانوذره‌ها و میکروپودر کلسیم پراکسید نشان داد که با کاهش اندازه ذره‌ها، فعالیت افزایش می‌یابد [۲۴، ۲۵].

واکنش فنتون به عنوان یکی از متداول‌ترین روش‌های

(۱) Oxygen releasing compounds

(۲) Bianchi-Mosquera

(۳) In situ chemical oxidation (ISCO)

(۴) Goethite

(۵) Ferrihydrite

### آب زیر زمینی مورد استفاده

برای بررسی قابلیت حذف آلودگی توسط میکروارگانیزم‌های بومی حاضر در آب، نیاز به استفاده از آب به صورت تازه بود. به همین دلیل از آب زیرزمینی چاه واقع در تهران، منطقه دهکده المپیک، ضلع غربی ورزشگاه آزادی و از عمق ۱۰۰ m استفاده شد. آب زیرزمینی در فاصله‌های زمانی کوتاه تهیه تا لحظه استفاده در دمای ۱۵°C نگهداری شد. طی آزمایش‌های صورت پذیرفته بر آب زیرزمینی مورد استفاده در آزمایش‌ها، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب مورد بررسی به صورت جدول ۱ تعیین شدند.

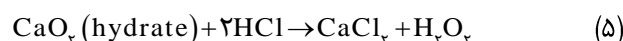
### ماسه و رسوب‌های زیرزمینی

به منظور شبیه سازی بستر آب زیرزمینی و استفاده از آن در بررسی‌های ناپیوسته و همچنین پیوسته برای رفع آلاینده مدل، از ماسه و رسوب‌های زیرزمینی منطقه مذکور استفاده شد. به این ترتیب، از عمق ۱۰۰ متری زمین ماسه و رسوب‌های مورد نظر استخراج شده و پس از شستشو، اسیدشویی و سرند نمودن برای رسیدن به اندازه مشخص (۲-۳ mm)، خشک شدند. سپس، ماسه‌های به دست آمده به مدت یک ساعت تحت اتوکلاو قرار گرفته و آماده استفاده برای بررسی‌های لازم شدند.

### آزمایش‌های ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته برای بررسی قابلیت کپسول‌های سنتز شده برای پاکسازی آلودگی آب زیرزمینی به آلاینده مدل (بنزن) استفاده شد. بنزن به جهت حلالیت بالا و نیز سمیت بیش تر نسبت به سایر ترکیب‌های تک حلقه‌ای در این بررسی به عنوان آلاینده مدل انتخاب شد. به این ترتیب، بررسی‌ها در ویال‌های (۱) ۱۰۰ mL و بدون فضای خالی بالاسری (۲) صورت پذیرفت. هر یک از ویال‌ها دارای آب زیرزمینی (با بار میکروبی و فلور طبیعی چاه مورد بررسی) بودند (شرایط اولیه ارزیابی‌ها: غلظت اکسیژن محلول ۴ mg/L، pH برابر ۷/۴ و دما ۱۵°C). برای بررسی قابلیت حذف آلودگی توسط میکروارگانیزم‌های بومی حاضر در آب زیرزمینی، از آب زیرزمینی چاه واقع در تهران، منطقه دهکده المپیک، پژوهشگاه صنعت نفت و از عمق ۱۰۰ m استفاده شد. آب زیرزمینی پس از تهیه تا لحظه استفاده در دمای ۱۵°C نگهداری شد. غلظت بنزن در ویال‌ها ۵۰ mg/L و ۱ g از کپسول‌های دارای کلسیم پراکسید و ۱ g از کپسول‌های حاوی FeSO<sub>۴</sub> نیز در ویال‌ها (برای بررسی

محلول به دست آمده با محلول NaOH با pH برابر ۱۳ به pH حدود ۱۱/۵ رسانده شد. با افزودن NaOH، محلول به دست آمده به سوسپانسیون سفید رنگ تبدیل شد که ذره‌های جامد موجود در سوسپانسیون به وسیله سانتریفیوژ جداسازی شده و سه بار با محلول سود شستشو شد. سرانجام دو بار با آب مقطر شستشو داده شد، تا زمانی که pH آب به دست آمده از محلول جدا شده از رسوب‌ها به ۸/۴ برسد. رسوب‌های به دست آمده در دمای ۶۰°C به مدت ۲ ساعت در شرایط خلاء خشک شد. در پژوهش عنوان شده برای آماده سازی نانوذره‌های پراکسید کلسیم از بهبوددهنده سطحی پلی اتیلن گلیکول (PEG ۲۰۰) استفاده شد. پس از شستشو، رسوب به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تحت خلاء خشک شد. سپس پودر نانوذره‌های کلسیم پراکسید مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. واکنش‌های صورت گرفته در این روش مطابق واکنش‌های (۵) و (۶) است [۲۵].



### کپسول سازی نانوذره‌ها

برای بهبود عملکرد CaO<sub>x</sub> سنتز شده در پاکسازی آلاینده از آب زیرزمینی، کپسول‌های آزادکننده اکسیژن تولید شدند. کپسول‌های یاد شده با قابلیت تنظیم اندازه، می‌توانند موجب افزایش پایداری CaO<sub>x</sub> در محیط آبی شوند. به این منظور نانوذره‌های کلسیم پراکسید با استفاده از سدیم آلزینات ۲٪ (w/v) و محلول کلسیم کلرید (۱M) تهیه شد. به این ترتیب که ابتدا محلول آلزینات ۲٪ توسط همزن مگنتی در دمای ۷۰°C و به مدت ۴ ساعت تهیه شد. سپس ۵ g از نانوذره‌های پراکسید کلسیم به ۹۵ g محلول آلزینات ۲٪ افزوده و به مدت ۱۰ min تحت اختلاط قرار گرفت. سوسپانسیون به دست آمده به صورت قطره - قطره به وسیله پمپ پرستالتیک به محلول کلسیم کلرید (۱M) در دمای محیط افزوده شد [۱۷]. سپس کپسول‌های به دست آمده در دمای ۴°C تا زمان استفاده در محلول CaCl<sub>۲</sub> نگهداری شدند. شمایی از روش تهیه کپسول‌ها در شکل ۱ ارایه شده است. در همین حال، کپسول‌های دارای آهن سولفات نیز برای بررسی واکنش فنتون اصلاح شده به وسیله آلزینات تهیه شدند. به این ترتیب، ۱ g از FeSO<sub>۴</sub> در محلول آلزینات ۲٪ مخلوط شده و پس از ۱۰ دقیقه همان گونه که پیش تر مطرح شد به محلول کلسیم کلرید افزوده شد.

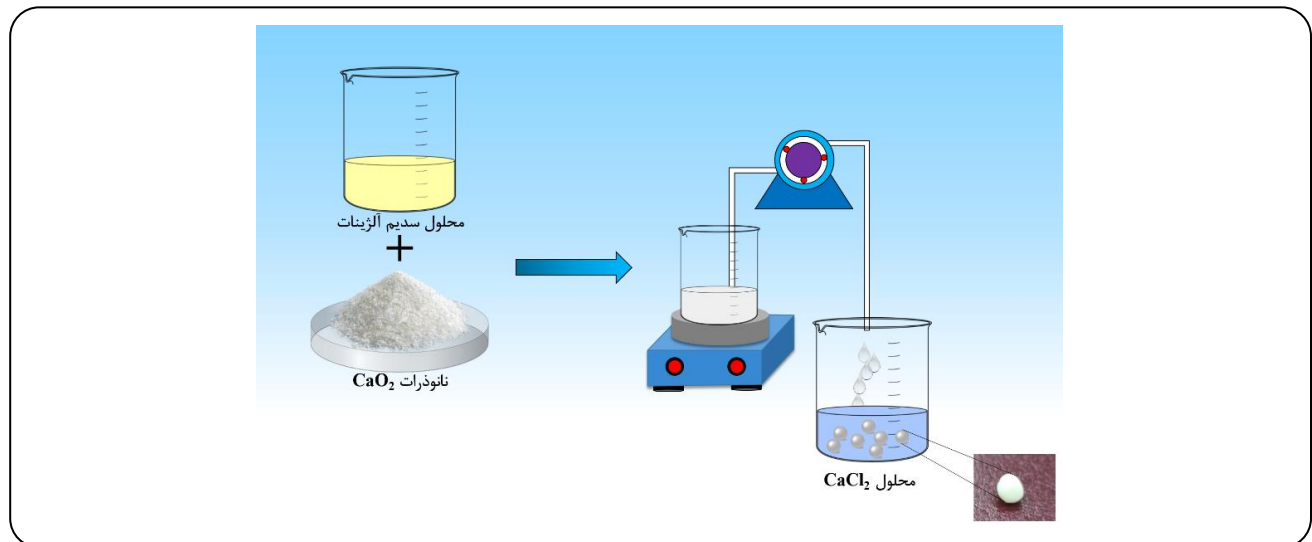
(۱) Vial

(۲) Head Space

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی آب زیرزمینی مورد استفاده.

ردیف	مشخصه	میزان اندازه‌گیری شده	ردیف	مشخصه	میزان اندازه‌گیری شده
۱	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	۴۰ mg/L	۱۰	Ca <sup>2+</sup>	۶/۸ mg/L
۲	CaCO <sub>3</sub>	۱۸۴ mg/L	۱۱	Mg <sup>2+</sup>	۷/۸ mg/L
۳	MgCO <sub>3</sub>	۲۸ mg/L	۱۲	Na <sup>+</sup>	۲۷ mg/L
۴	Cl <sup>-</sup>	۵۴ mg/L	۱۳	EC	۵۶۰ μmohs/cm
۵	Mn	< ۰٫۰۵ mg/L	۱۴	TDS <sup>a</sup>	۲۹۴ mg/L
۶	Zn	۰٫۵ mg/L	۱۵	pH	۷/۵
۷	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	۴۵ mg/L	۱۶	رنگ	< ۵ TCU
۸	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	۰٫۲ mg/L	۱۷	کدورت	۴ NTU
۹	Fe (total)	< ۰٫۰۵ mg/L	۱۸	بار میکروبی اولیه	CFU/mL ۱۰ <sup>۳</sup>

a) Total dissolved solid



شکل ۱- شمایی از روش تهیه کپسول‌های دارای نانوذره‌های کلسیم پراکسید.

- اندازه‌گیری غلظت اکسیژن محلول (DO)<sup>(۱)</sup>

- اندازه‌گیری غلظت آلاینده (HPLC)

- بررسی تغییرهای تعداد جمعیت میکروبی (شمارش کلنی)

**آزمایش‌های پیوسته**

در راستای بررسی قابلیت کپسول‌های دارای نانوذره‌های CaO<sub>۲</sub> در حذف آلاینده، مدل کوچکی از بستر آب زیرزمینی تهیه و بازدهی حذف آلاینده توسط این ترکیب‌های مورد بررسی و

واکنش فنتون اصلاح شده) وارد شد. برای بررسی‌های دقیق‌تر، از یک نمونه شاهد بدون کپسول نیز استفاده شد. نمونه‌برداری طی ۷۰ روز پس از تزریق بنزن و ORC انجام شد.

به این ترتیب، اثر استفاده از کپسول‌ها بر میزان حذف آلاینده و تأثیر بر مولفه‌های محیطی (بستر آب شبیه‌سازی شده) و همچنین جمعیت میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیزهایی که بر روی هر یک از نمونه‌ها صورت پذیرفت، به شرح زیر است:

- اندازه‌گیری pH

(1) Dissolved Oxygen

### آنالیز FESEM<sup>(۱)</sup>

برای بررسی‌های ریخت‌شناسی نانوذره‌های سنتز شده، از آنالیز FESEM استفاده شد که برای این بررسی از دستگاه FESEM (Mira- 3TESCAN) مورد استفاده قرار گرفت.

### اندازه‌گیری غلظت آلایند

برای اندازه‌گیری غلظت بنزن، از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا<sup>(۳)</sup> (HPLC)<sup>(۴)</sup> بهره گرفته شد. طول و قطر ستون کروماتوگرافی مورد استفاده به ترتیب ۱۵۰ و ۴٫۶ mm بوده و حاوی سیلیکاژل باند شده با اوکتادسیل<sup>(۵)</sup> (C18) بود. اندازه‌گیری غلظت بنزن در شدت جریان ۱ mL/min و به مدت ۱۰ دقیقه با فاز متحرک ۶۵ به ۳۵ از استونیتریل به آب استفاده شد. طیف خروجی نیز در طول موج ۲۵۴ nm ثبت شد.

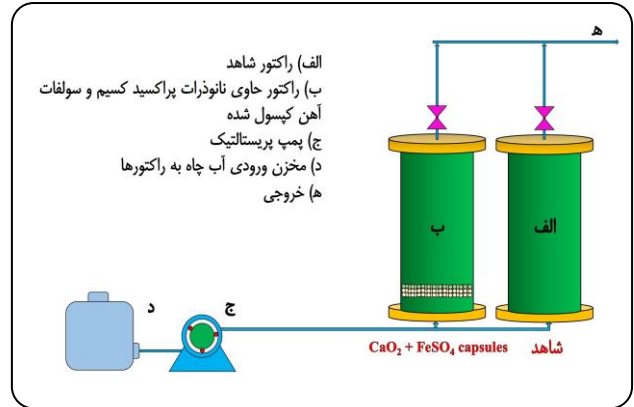
### اندازه‌گیری pH/DO

تعیین میزان غلظت اکسیژن محلول (DO) و pH نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مولتی‌متر HACH HQ40d انجام پذیرفت. تعیین غلظت اکسیژن محلول در لوله آزمایش به روش استاندارد EPA 888- 05 انجام گرفت.

### نتیجه‌ها و بحث

#### مشخصه‌یابی نانوذره‌های پراکسید کلسیم

پس از سنتز نانوذره‌های  $\text{CaO}_x$ ، مشخصه‌یابی نانوذره‌ها توسط FESEM و XRD صورت پذیرفت. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از XRD فراورده‌ی به دست آمده با کارت مرجع کلسیم پراکسید (شماره کارت ۰۸۶۵-۰۳)، تأیید کننده حضور نانوذره‌های  $\text{CaO}_x$  در نمونه سنتزی بود. نتیجه پراش پرتو ایکس نانوذره‌ها در و پیک‌های اصلی در  $35.5^\circ$ ،  $41.6^\circ$ ،  $55.5^\circ$  و  $62.8^\circ$  در شکل ۳ ارائه شده است. شکل ۴ تصویر FESEM از نانوذره‌های کلسیم پراکسید را نشان می‌دهد. نانوذره‌های با اندازه‌ای در حدود ۵۰-۱۰۰ nm سنتز شده و سپس در مرحله‌های بعدی برای بررسی عملکرد تحت کپسول شدن قرار گرفتند.



شکل ۲- شمایی از سامانه مورد بررسی در جریان پیوسته شامل مخزن ورودی جریان، پمپ و راکتورهای شبیه سازی بستر آب زیرزمینی.

مطالعه قرار گرفت (شکل ۲). به این ترتیب راکتورهای از جنس پلکسی گلاس به قطر ۹ cm و طول ۲۰ cm تهیه و از ماسه که پیش‌تر توسط اتوکلاو استریل شده بود، پر شد. شمایی از راکتورهای مورد بررسی در شکل ۲ ارائه شده است. مش ماسه مورد استفاده ۱-۲cm تعیین شد و آزمایش به مدت ۴۰ روز انجام پذیرفت. ارزیابی عملکرد با آنالیزهای استاندارد pH DO HPLC و شمارش کنتی صورت گرفت. غلظت آلایند نیز در جریان ورودی  $50 \text{ mg/L}$  در نظر گرفته شد. به این ترتیب، با آلوده ساختن آب زیرزمینی به بنزن در مخزن ورودی، آب آلوده به کمک پمپ پرستالتیک به صورت جریان بالارونده وارد راکتورها شده و در راکتور (ب) مورد پاکسازی توسط اکسیداسیون شیمیایی قرار گرفت. همچنین به منظور تعیین درستی انجام کار، از راکتور شاهد همزمان با راکتور (ب) استفاده شد. همچنین، ساز و کاری که برای بخش ورودی راکتورها در نظر گرفته شده بود عبارت بود از pH ۷٫۴، غلظت اکسیژن  $4 \text{ mg/L}$  و همچنین حفظ دمای کلیه سامانه در دمای  $15^\circ \text{C}$ .

### آنالیز XRD<sup>(۱)</sup>

برای بررسی نمونه‌های نانوذره‌های تولید شده از آنالیز شکست پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. این روش برای تعیین ترکیب فراورده‌های تولید شده و همچنین اندازه آن‌ها استفاده شد. دستگاه XRD (فیلیپس PW1729، هلند) مجهز به لامپ کبالت در  $40 \text{ kV}$  و  $30 \text{ mA}$  برای آنالیز مورد استفاده قرار گرفت.

(۱) X-ray diffraction (XRD)

(۲) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۳) High performance liquid chromatography

(۴) SPD-M10A, Shimadzu, Japan

(۵) octadecyl group bonded

در همان حال کپسول‌های دارای  $\text{CaO}_x$  قابلیت افزایش غلظت اکسیژن محلول را نیز (نسبت به نمونه شاهد) دارا بودند که تا روز دهم آزمایش روندی افزایشی را نشان داد. اما با افزایش جمعیت میکروبی میزان DO محلول کاهش یافت. کپسول‌ها همچنین موجب افزایش جزئی در pH آب زیرزمینی شدند. این افزایش ناشی از تولید کلسیم هیدروکسید بود که در اثر تجزیه کلسیم پراکسید در آب به دست آمد.

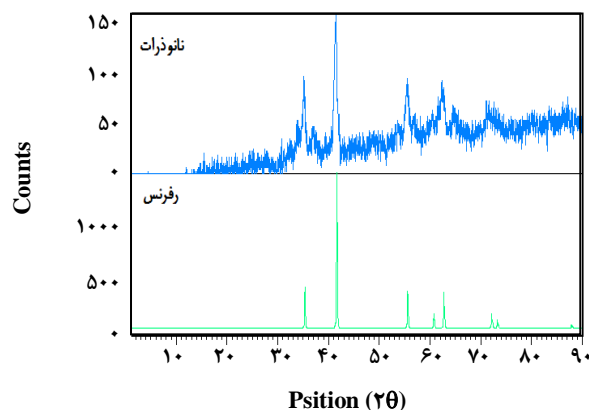
### آزمایش‌های پیوسته

در تکمیل اطلاعات به دست آمده از بررسی‌های ناپیوسته عملکرد نانوذره‌های کپسول شده در حذف آلاینده بنزن (غلظت اولیه  $5.0 \text{ mg/L}$ ) از آب زیرزمینی، بررسی‌های پیوسته در راکتور صورت پذیرفت. به این ترتیب، در روزهای ۲، ۴، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ پس از وارد کردن کپسول‌ها به راکتور، بررسی‌ها بر روی تغییرهای DO، pH، غلظت بنزن و همچنین جمعیت میکروبی انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی‌ها در شکل ۶ ارایه شده است. همان‌گونه که از تصویر مشخص است، غلظت آلاینده در خروجی ستون پس از ۴ روز به صفر رسید. در چنین شرایطی، غلظت بنزن در خروجی راکتور شاهد تغییر چندانی نشان نداد. این امر بازدهی مناسب نانوذره‌ها با اندازه  $50-100 \text{ nm}$  که توسط پلیمر سدیم آلزینات کپسول شده است را در حذف آلاینده بنزن تأیید می‌کند.

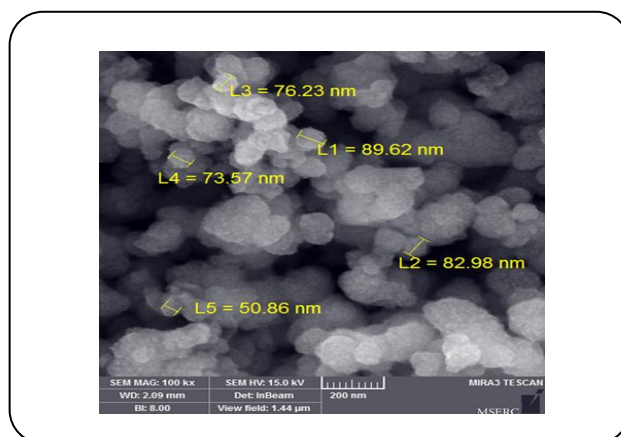
فاز تأخیر کوتاهی در رشد میکروبی طی دو روز اول دیده شد (شکل ۶-د)، اما پس از آن با عادت نمودن میکروارگانیسم‌های آب به شرایط به وجود آمده، جمعیت به صورت لگاریتمی تا روز ۲۰ رشد داشته و تا حدود  $10^6 \text{ CFU/mL}$  افزایش یافت. در پی بررسی‌های غلظت اکسیژن محلول در خروجی راکتورها و همچنین pH مشخص شد که کپسول‌ها قابلیت افزایش اکسیژن محلول را در حالت جریان پیوسته تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر نسبت به راکتور شاهد داشتند و همچنین pH محلول نیز به جهت فرایند فنتون اصلاح شده و واکنش‌های جانبی به ۷ رسید. به این ترتیب طی ۴۰ روز بررسی تحت جریان پیوسته در راکتور ستونی، کپسول‌های حاوی نانوذره‌های کلسیم پراکسید قابلیت حذف کامل آلاینده را از آب زیرزمینی داشته و در عین حال کمترین تأثیر را بر شرایط فیزیکی، شیمیایی و زیستی آب از خود نشان دادند.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذره‌های کلسیم پراکسید در اندازه ذره‌های کمتر از  $100 \text{ nm}$  سنتز شده و سپس توسط سدیم آلزینات کپسوله شد.



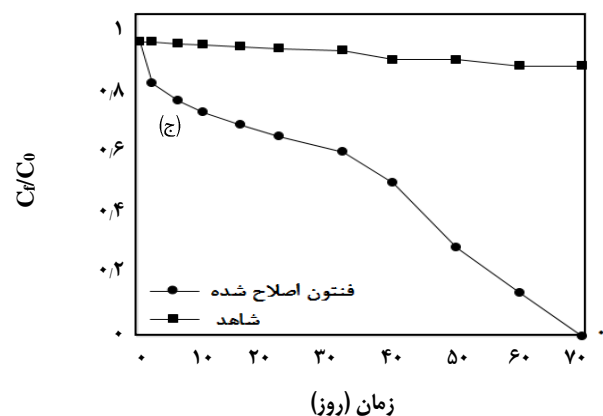
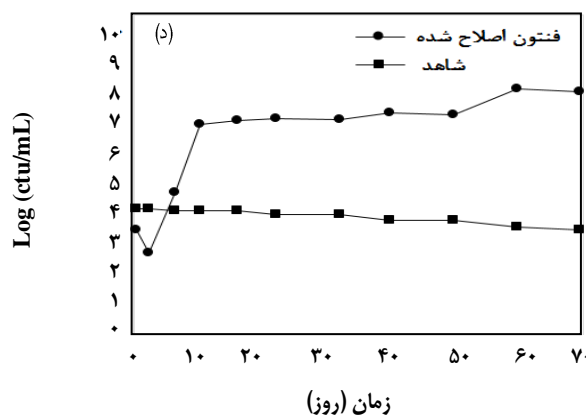
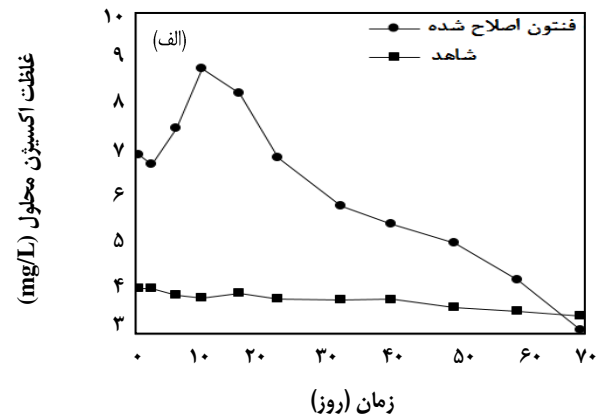
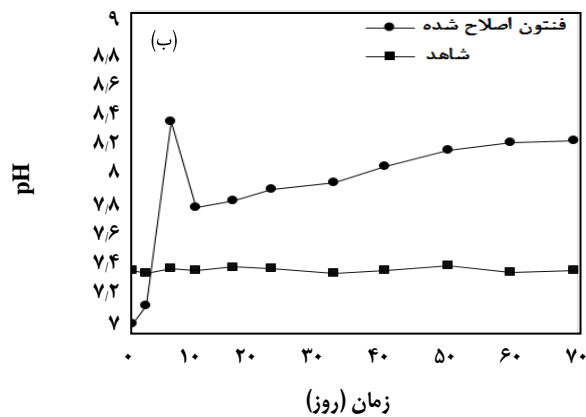
شکل ۳- پراش پرتو ایکس نانوذره‌های کلسیم پراکسید.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی FESEM نانوذره‌ها.

### آزمایش‌های ناپیوسته

استفاده از کپسول‌های دارای نانوذره‌های  $\text{CaO}_x$  برای انجام واکنش فنتون اصلاح شده (MF) در آزمایش‌های ناپیوسته صورت پذیرفت. بررسی‌ها به مدت ۷۰ روز انجام گرفت و نتیجه‌های آن در شکل ۵ ارایه شده است. همان‌گونه که از تصویر دریافت می‌شود، قابلیت بالای کپسول‌های پراکسید کلسیم که امکان حذف کامل آلاینده را برای ۷۰ روز دارا بودند، در نوع خود مثال زدنی است. در این مدت جمعیت میکروبی موجود در نمونه پس از عبور از یک فاز تأخیر تا روز دوم، وارد فاز رشد لگاریتمی شده و سرانجام در روز دهم به فاز سکون رسید. حضور کپسول‌ها در روزهای اولیه موجب ایجاد یک شوک در محیط شده و رشد زیستی را به تأخیر انداخت. اما به تدریج با عادت نمودن میکروارگانیسم‌ها به شرایط رشد دوباره آغاز شده و سرانجام در روز ۷۰م پس از وارد کردن کپسول‌ها به آب، جمعیت میکروبی به بیشتر از  $10^8 \text{ CFU/mL}$  رسید.

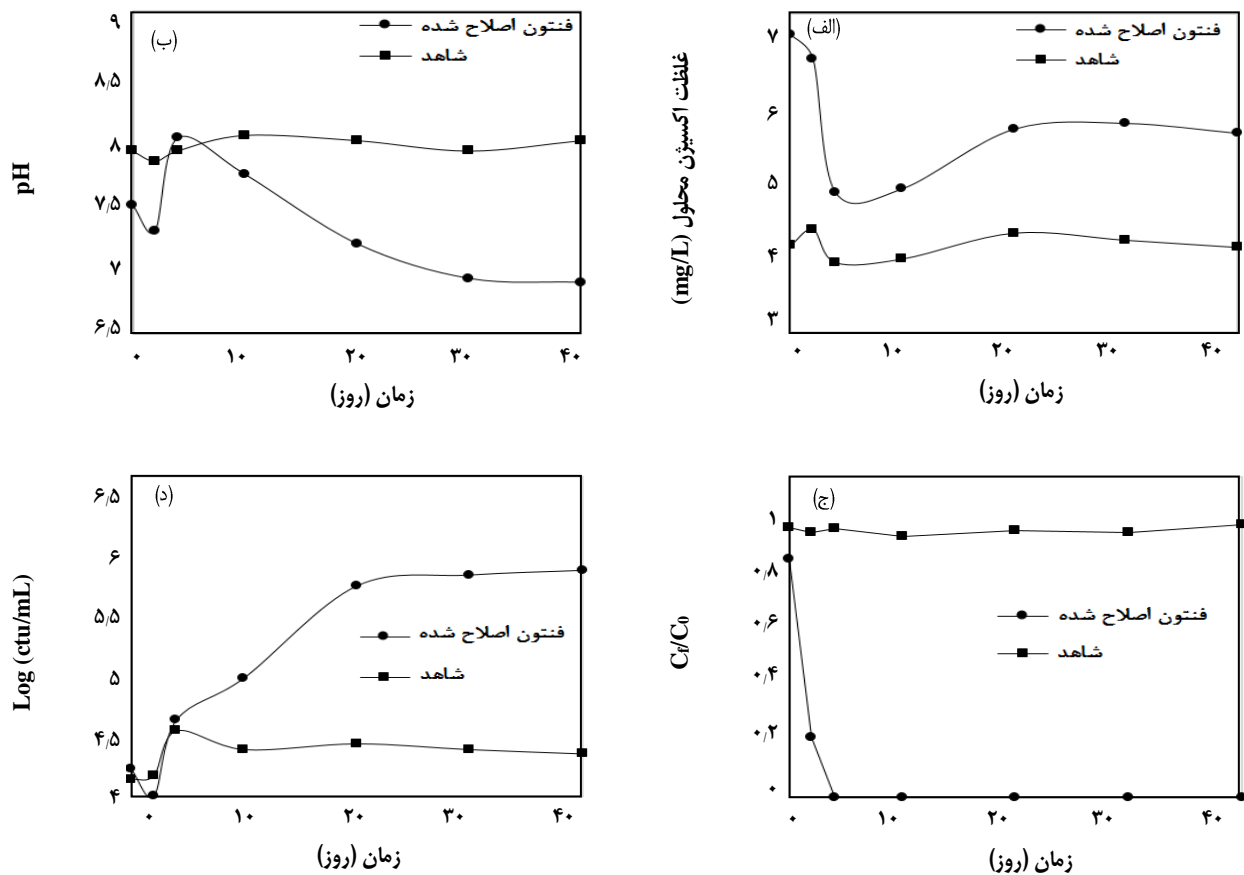


شکل ۵ - نتیجه‌های بررسی عملکرد نانوذره‌های کپسول شده در حذف بنزن از آب زیرزمینی در آزمایش‌های ناپیوسته. (الف) میزان غلظت اکسیژن محلول، (ب) میزان pH، (ج) نسبت غلظت بنزن به غلظت اولیه (۵۰ mg/L) و (د) لگاریتم جمعیت میکروبی.

در آزمایش‌های پیوسته، کلسیم پراکسید کپسول شده به همراه کپسول‌های  $\text{FeSO}_4$  عملکرد مناسب‌تری را از خود در حذف بنزن از آب زیرزمینی نشان دادند. در این بررسی با شبیه سازی بستر آب زیرزمینی در راکتور ستونی پر شده با ماسه، غلظت آلاینده در روز چهارم آزمایش به صفر رسید. افزایش ۲ واحدی غلظت اکسیژن محلول در خروجی راکتور موجب بهبود رشد میکروبی و افزایش جمعیت به  $10^6$  CFU/mL شد. در عین حال حضور یون‌های آهن دو ظرفیتی مانع از افزایش pH خروجی توسط کپسول‌های پراکسید کلسیم شد.

کپسوله نمودن نانوذره‌های کلسیم پراکسید افزون بر حفظ میزان واکنش‌پذیری نانوذره‌ها، موجب کنترل رهایش اکسیژن و همچنین هیدروژن پراکسید می‌شود. در عین حال از پراکنده شدن کلسیم هیدروکسید به دست آمده از تجزیه  $\text{CaO}_2$  به بستر آب زیرزمینی جلوگیری می‌کند. این پژوهش برای اولین بار کاربرد

کپسول‌های به دست آمده برای حذف بنزن از آب زیرزمینی در واکنش فنتون اصلاح شده (MF) به همراه کپسول‌های آهن سولفات مورد استفاده قرار گرفتند. به این ترتیب واکنش MF در آزمایش‌های ناپیوسته و همچنین پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که در حالت ناپیوسته کپسول‌ها قابلیت حذف آلاینده را پس از ۷۰ روز دارا هستند. از برتری‌های استفاده از نانوذره‌های کپسول شده در رفع آلاینده، افزایش غلظت اکسیژن محلول است که منجر به تحریک جمعیت زیستی شده و سرانجام موجب بهبود بازدهی حذف بنزن می‌شود. در مقایسه با نمونه شاهد که بدون کپسول‌های  $\text{CaO}_2$  بود، جمعیت میکروبی موجود در آب زیرزمینی در حضور کپسول‌ها از  $10^4$  به  $10^6$  CFU/mL افزایش یافت. در همان حال DO نیز تا روز ۳۰ در بالاتر از  $6 \text{ mg/L}$  حفظ شد و پس از آن به علت افزایش جمعیت میکروبی و مصرف اکسیژن، کاهش یافت و در روز ۷۰ به کمتر از نمونه شاهد رسید.



شکل ۶ - نتیجه‌های بررسی عملکرد نانوذره‌های کپسول شده در حذف بنزن از آب زیرزمینی در آزمایش‌های پیوسته ستونی. (الف) میزان غلظت اکسیژن محلول، (ب) میزان pH، (ج) نسبت غلظت بنزن به غلظت اولیه (50 mg/L) و (د) لگاریتم جمعیت میکروبی.

نتیجه‌های مثبت ارزیابی موید کاربردی بودن این راهکار در محیط زیست این مرز و بوم می‌باشد.

نانوذره‌های کلسیم پراکسید را با پوشش آلزینات و در واکنش فنتون اصلاح شده برای حذف بنزن از آب زیرزمینی ارائه نموده و

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

## مراجع

- [1] Zhang S., Mao G., Crittenden J., Liu X., Du H., [Groundwater Remediation from the Past to the Future: A Bibliometric Analysis](#), *Water Research*, **119**: 114-125 (2017).
- Karamanev D., Margaritis, A., [Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in an Immobilized Cell Airlift Bioreactor](#), *Water research*, **39**(15): 3704-3714 (2005).
- [2] Georgi A., Schierz A., Mackenzie K., Kopinke F.D., [Colloidal Activated Carbon for In-Situ Groundwater Remediation, Transport Characteristics and Adsorption of Organic Compounds in Water-Saturated Sediment Columns](#), *Journal of Contaminant Hydrology*, **179**: 76-88 (2015).



- [3] Simantiraki F., Kollias C.G., Maratos D., Hahladakis J., Gidaracos E, [Qualitative Determination and Application of Sewage Sludge and Municipal Solid Waste Compost for BTEX Removal from Groundwater](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**(1): 9-17 (2013).
- [4] Vidal C.B., Raulino G.S., Barros A.L., Lima A.C., Ribeiro J.P., Pires M.J., Nascimento R.F., [BTEX Removal from Aqueous Solutions by HDTMA-Modified Y Zeolite](#), *Journal of Environmental Management*, **112**: 178-185 (2012).
- [5] Semer R., Reddy K.R., [Mechanisms Controlling Toluene Removal from Saturated Soils During in Situ Air Sparging](#). *Journal of Hazardous Materials*, **57**(1-3): 209-230 (1998).
- [6] Torkaman R., Kazemian H., Soltanieh M., [Removal of Btx Compounds from Wastewaters Using Template Free Mfi Zeolitic Membrane](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **29**(4): 91-98 (2010).
- [7] Nekoo, S. H., & Fatemi, S., [Experimental Study and Adsorption Modeling of COD Reduction by Activated Carbon for Wastewater Treatment of Oil Refinery](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **32**(3): 81-89 (2013).
- [8] Kambhu A., Comfort S., Chokeyaroenrat C., Sakulthaew C., [Developing Slow-Release Persulfate Candles to Treat BTEX Contaminated Groundwater](#), *Chemosphere*, **89**(6): 656-664 (2012).
- [9] Mascolo G., Ciannarella R., Balest L., Lopez A., [Effectiveness of UV-Based Advanced Oxidation Processes for the Remediation of Hydrocarbon Pollution in the Groundwater: A Laboratory Investigation](#), *Journal of Hazardous Materials*, **152**(3): 1138-1145 (2008).
- [10] Li B., Zhu J., [Removal of p-Chloronitrobenzene from Groundwater: Effectiveness and Degradation Mechanism of a Heterogeneous Nanoparticulate Zero-Valent Iron \(NZVI\)-Induced Fenton Process](#), *Chemical Engineering Journal*, **255**: 225-232 (2014).
- [11] Sandu C., Popescu M., Rosales E., Bocos E., Pazos M., Lazar G., Sanromán M.A., [Electrokinetic-Fenton Technology for the Remediation of Hydrocarbons Historically Polluted Sites](#), *Chemosphere*, **156**: 347-356 (2016).
- [12] Northup A., Cassidy D., [Calcium Peroxide \(CaO<sub>2</sub>\) for Use in Modified Fenton Chemistry](#), *Journal of Hazardous Materials*, **152**(3): 1164-1170 (2008).
- [13] Fu X., Gu X., Lu S., Xu M., Miao Z., Zhang X., Sui Q., [Enhanced Degradation of Benzene in Aqueous Solution by Sodium Percarbonate Activated with Chelated-Fe \(II\)](#), *Chemical Engineering Journal*, **285**: 180-188 (2016).
- [14] Corseuil H.X., Gomez D.E., Schambeck C.M., Ramos D.T., Alvarez P.J., [Nitrate Addition to Groundwater Impacted by Ethanol-Blended Fuel Accelerates Ethanol Removal and Mitigates the Associated Metabolic Flux Dilution and Inhibition of BTEX Biodegradation](#), *Journal of Contaminant Hydrology*, **174**: 1-9 (2015).
- [15] Xin B.P., Wu C.H., Wu C.H., Lin C.W., [Bioaugmented Remediation of High Concentration BTEX-Contaminated Groundwater by Permeable Reactive Barrier with Immobilized Bead](#), *Journal of Hazardous Materials*, **244**: 765-772 (2013).

- [16] Saponaro S., Negri M., Sezenna E., Bonomo L., Sorlini C., [Groundwater Remediation by an in Situ Biobarrier: a Bench Scale Feasibility Test for Methyl Tert-Butyl Ether and Other Gasoline Compounds](#), *Journal of Hazardous Materials*, **167**(1): 545-552 (2009).
- [17] Landmeyer J.E., Chapelle F.H., Herlong H.H., Bradley P.M., [Methyl Tert-Butyl Ether Biodegradation by Indigenous Aquifer Microorganisms under Natural and Artificial Oxidative Conditions](#), *Environmental Science & Technology*, **35**(6): 1118-1126 (2001).
- [18] Qian Y., Zhang J., Zhang Y., Chen J., Zhou X., [Degradation of 2, 4-Dichlorophenol by Nanoscale Calcium Peroxide: Implication for Groundwater Remediation](#), *Separation and Purification Technology*, **166**: 222-229 (2016).
- [19] Zhang X., Gu X., Lu S., Miao Z., Xu M., Fu X., Sui Q., [Degradation of Trichloroethylene in Aqueous Solution by Calcium Peroxide Activated with Ferrous Ion](#), *Journal of hazardous Materials*, **284**: 253-260 (2015).
- [20] Qian Y., Zhou X., Zhang Y., Zhang W., Chen J., [Performance and Properties of Nanoscale Calcium Peroxide for Toluene Removal](#), *Chemosphere*, **91**(5): 717-723 (2013).
- [21] Cassidy D.P., Irvine R.L., [Use of Calcium Peroxide to Provide Oxygen for Contaminant Biodegradation in a Saturated Soil](#), *Journal of Hazardous Materials*, **69**(1): 25-39 (1999).
- [22] Lee C.S., Le Thanh T., Kim E.J., Gong J., Chang Y.Y., Chang Y.S., [Fabrication of Novel Oxygen-Releasing Alginate Beads as an Efficient Oxygen Carrier for the Enhancement of Aerobic Bioremediation of 1, 4-dioxane Contaminated Groundwater](#). *Bioresource Technology*, **171**: 59-65 (2014).
- [23] Bianchi-Mosquera G.C., Allen-King R.M., Mackay D.M., [Enhanced Degradation of Dissolved Benzene and Toluene Using a Solid Oxygen-Releasing Compound](#), *Groundwater Monitoring & Remediation*, **14**(1): 120-128 (1994).
- [24] Li S., Yan W., Zhang W.X., [Solvent-Free Production of Nanoscale Zero-Valent Iron \(nZVI\) with Precision Milling](#), *Green Chemistry*, **11**(10): 1618-1626 (2009).
- [25] Khodaveisi J., Banejad H., Afkhami A., Olyaei E., Lashgari S., Dashti R., [Synthesis of Calcium Peroxide Nanoparticles as an Innovative Reagent for in Situ Chemical Oxidation](#), *Journal of Hazardous Materials*, **192**(3) 1437-1440 (2011).
- [26] Walling C., [Fenton's Reagent Revisited](#), *Accounts of Chemical Research*, **8**(4): 125-131 (1975).
- [27] Watts R.J., Teel A.L., [Chemistry of Modified Fenton's Reagent \(Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations-CHP\) for in Situ Soil and Groundwater Remediation](#), *Journal of Environmental Engineering*, **131**(4): 612-622 (2005).
- [28] Watts R.J., Dilly S.E., [Evaluation of Iron Catalysts for the Fenton-Like Remediation of Diesel-Contaminated Soils](#), *Journal of Hazardous Materials*, **51**(1-3): 209-224 (1996).
- [29] Kong, S. H., Watts, R. J., & Choi, J. H., [Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed hydrogen Peroxide](#), *Chemosphere*, **37**(8): 1473-1482 (1998).

- [30] Yeh C.K.J., Wu H.M., Chen T.C., [Chemical Oxidation of Chlorinated Non-Aqueous Phase Liquid by Hydrogen Peroxide in Natural Sand Systems](#), *Journal of Hazardous Materials*, **96**(1): 29-51 (2003).
- [31] Furusawa T., Kurayama F., Shiba M., Kadota R., Sato M., Suzuki N., [CaO-Loaded Alginate Capsule Modified with Silane Coupling Agents for Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol](#), *Chemical Engineering Journal*, **288**: 473-481 (2016).