

Efficiency of Magnetic Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions Using heterogeneous Fenton Process

Reza Shokoohi¹,
Mohammad Molla Mahmoudi²,
Roya Aazami Ghilan³

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Science, Hamedan, Iran

² PhD Student in Environmental Health, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Science, Hamedan, Iran

³ MSc Student in Environmental Health, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Science, Hamedan, Iran

(Received June 1, 2016 ; Accepted April 10, 2017)

Abstract

Background and purpose: Bisphenol A is an estrogenic substance that can cause endocrine dysfunction, which extensively enters water resources due to its large use in industry. The aim of this study was to synthesis modified magnetic nanoparticles with sodium alginate and study of its efficiency for removal of Bisphenol A from aqueous solutions using heterogeneous fenton process.

Materials and methods: In present study, sodium alginate magnetic beads were synthesized by nanotechnology and chemical precipitation method and the removal of Bisphenol A was evaluated in a pilot-scale batch reactor. In addition, the effect of environmental factors, including pH, reaction time, catalyst dosage, initial concentration of Bisphenol A, and the concentration of H₂O₂ on removal efficiency of Bisphenol A was studied. The concentration of Bisphenol A in samples was measured by spectrophotometry instrument and the XRD method was applied to identify the characteristics of modified nanoparticles.

Results: In this study synthesized modified magnetic nanoparticles with sodium alginate had complete magnetism properties, and XRD analysis confirmed the presence of Fe₃O₄. The results showed that the highest removal efficiency of Bisphenol A was obtained at pH=5, reaction time= 120 min, catalyst dose= 5 g/L, and initial concentration= 20 mg/L which was about 95%.

Conclusion: According to our results, the magnetic nanoparticles modified with sodium alginate in a heterogeneous Fenton oxidation process are highly efficient in removing Bisphenol A.

Keywords: magnetic nanoparticles, sodium alginate, bisphenol a, heterogeneous fenton

مطالعه کارایی نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم در حذف بیس فنل A از محیط‌های آبی با استفاده از فرآیند فنتون هتروژن

رضا شکوهی^۱

محمد ملا محمودی^۲

رؤیا اعظمی گیلان^۳

چکیده

سابقه و هدف: بیس فنل A ماده‌ای استروژنیک است که می‌تواند سبب ایجاد اختلال در عملکرد غدد درون‌ریز شود و به دلیل استفاده فراوان از آن در صنعت، به‌طور گسترده‌ای به منابع آب راه پیدا می‌کند. هدف این مطالعه، سنتز نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم و تعیین کارایی آن در حذف بیس فنل A از محیط‌های آبی با استفاده از فرآیند فنتون هتروژن بود.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، مهره‌های مغناطیسی آلزینات سدیم با استفاده از فناوری نانو و با روش ترکیب شیمیایی ساخته و کارایی آن در حذف بیس فنل A در رآکتور ناپیوسته در مقیاس پایلوت ارزیابی شد. علاوه‌براین، تأثیر عامل‌های محیطی، شامل pH، زمان واکنش، دوز کاتالیست، غلظت اولیه بیس فنل A و غلظت H_2O_2 بر کارایی حذف بیس فنل A بررسی شد. غلظت بیس فنل A در نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری و برای تعیین ویژگی نانو ذرات اصلاح شده از پراش اشعه ایکس استفاده شد.

یافته‌ها: در این مطالعه نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم سنتز شده، کاملاً خاصیت مغناطیسی داشته است و تحلیل XRD، وجود Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. نتایج مطالعه نشان داد که بیشترین بازده حذف بیس فنل A در $pH=5$ ، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمده که، در حدود ۹۵ درصد است.

استنتاج: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم در فرایند اکسیداسیون فنتون هتروژن برای حذف بیس فنل A کارایی قابل توجهی دارند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، آلزینات سدیم، بیس فنل A، فنتون هتروژن

مقدمه

غدد درون‌ریز موادی هستند که می‌توانند عملکرد هورمون‌های طبیعی بدن را مختل کنند؛ در نتیجه در سیستم‌های تولید مثل حیوانات و انسان تداخل ایجاد

امروزه حضور ترکیبات مختل‌کننده‌ی غدد درون‌ریز^۱ در آب آشامیدنی، به موضوعی مهم در سرتاسر جهان تبدیل شده است. ترکیبات مختل‌کننده

1. Endocrine Disrupting Compounds (EDCs)

E-mail: royazami@ymail.com

مؤلف مسئول: رؤیا اعظمی گیلان - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده‌ی بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده‌ی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده‌ی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده‌ی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۳/۳۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۱/۲۱

می کنند (۱). فنل و ترکیبات فنلی مثل بیس فنل A یا ۲،۲ بیس (۴ هیدروکسی فنل) یکی از آلاینده‌های آلی و از ترکیبات مختل کننده عملکرد غدد درون ریز محسوب می شوند (۲). بیس فنل A (تصویر شماره ۱)، با وزن مولکولی ۲۲۸/۲۷ گرم بر مول (۳) و $pK_a=9.8$ ، مونومری است که به طور وسیعی در تولید پلاستیک‌های پلی کربناته و رزین‌های اپوکسی، پوشش دیواره‌ی داخلی قوطی‌های کنسرو مواد غذایی، مواد پرکننده دندان، بطری‌های آب و بسیاری از تولیدات صنعتی دیگر، به کار می رود (۴-۶). بیس فنل A، اثر استروژنیک بسیاری دارد؛ به طوری که عمل استروژن را تقلید می کند و ماده‌ی مختل کننده اندوکرینی مشهوری است که در سامانه‌های هورمونی در حیوانات و انسان‌ها دخالت؛ و سلامتی آنان را تهدید می کند (۷). افزایش تقاضای جهانی برای بیس فنل A، سبب افزایش تولید این محصول از ۲/۸ میلیون تن در سال ۲۰۰۲، به حدود ۵/۵ میلیون تن در سال ۲۰۱۱ شده است (۸). بنابر مطالعات صورت گرفته، در معرض قرار گرفتن این ماده‌ی شیمیایی، موجب افزایش بروز سرطان پستان و بیضه (۹،۱۰)، کاهش باروری، ناهنجاری تکاملی جنسی، تغییر در عملکرد غدد هیپوفیز و تیروئید می شود (۱۰،۱۱). این ترکیب در فاضلاب کارخانه‌های تولید کننده کاغذ و پلاستیک، پساب تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب شهری و صنعتی، شیرابه‌ی محل‌های دفن، آب‌های سطحی و زیرزمینی یافت می شود (۱۲). پژوهشی در آمریکا و کانادا نشان داد که غلظت بیس فنل در فاضلاب شهری و فاضلاب برخی صنایع، در سطح بالایی قرار دارد؛ چنانکه در کارخانه‌ی کاغذسازی تا ۰/۱۵ میلی گرم، در تولید محصولات شیمیایی تا ۰/۱ و در فاضلاب خشک‌شویی‌ها به ۰/۰۴ میلی گرم در لیتر می رسد؛ و همچنین در کشور سوئد نیز این رقم در فاضلاب تا ۲/۵ mg/L رسیده است (۱۳). در بررسی رشیدی و ریاحی درباره‌ی غلظت ترکیبات شبه استروژنی مانند بیس فنل A، در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر، مشخص شد که ایستگاه واقع در منطقه

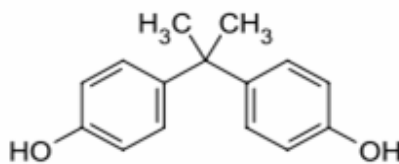
انزلی، دارای مقادیر بسیاری از هر سه ترکیب ۴-نونیل فنل، اوکتیل فنل و بیس فنل A است که نشان‌دهنده‌ی وجود منابع این آلاینده‌ها در منطقه است (۱۴).

روش‌های مؤثری برای حذف این آلاینده از منابع مختلف، به صورت مستمر دنبال می شود که از جمله‌ی این روش‌ها می توان به جذب سطحی با کربن فعال، اکسیداسیون، فرایندهای الکتروشیمیایی و فرایندهای شیمیایی و بیولوژیکی اشاره کرد (۱۵). جذب سطحی با استفاده از کربن فعال بازده خوب ۹۲ درصد را نشان داده است؛ ولی با توجه به گران بودن این جاذب، از معایب این روش به حساب می آید. از سوی دیگر جاذب‌های ارزان قیمت مانند جاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ، دارای ظرفیت کمی است (۱۶). ززولی و همکاران نشان داده‌اند که گیاه آزولا با بازده ۶۰ تا ۹۰ درصد ظرفیت خوبی برای حذف بیس فنل A دارد؛ هرچند این فرایند زمان‌بر است و نیاز به کشت گیاه دارد (۱۷). تجزیه آنزیمی از دیگر روشی‌هایی است که برای حذف ترکیبات فنلی از آن استفاده شده است؛ ولی معایبی همچون غیرفعال شدن آنزیم و پیچیدگی فرایند نیز دارد (۱۵). از تکنولوژی‌های دیگر که برای حذف آلاینده‌های آلی مورد توجه قرار گرفته است می توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل کارایی بالا، سادگی و هزینه پایین اشاره نمود (۱۸،۱۹). زانگ و همکاران با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته بازده ۸۵ درصد را برای حذف بیس فنل A گزارش کرده‌اند (۲۰). از بین روش‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه‌ی فاضلاب، فرایند فنتون، یکی از مؤثرترین روش‌های اکسیداسیون آلاینده‌های آلی است و برای تصفیه‌ی فاضلاب صنایع متعدد شامل آمین‌های آروماتیک، رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها و سورفاکتانت‌ها مؤثر است. این فرایند، منبع مؤثری برای تولید رادیکال هیدروکسیل است (۲۱)؛ این رادیکال‌های بسیار فعال، به مواد آلی حمله و آن‌ها را تخریب می کنند (۲۲). این

1. Advanced Oxidation Processes (AOPs)

ماده‌ی حامل، امکان انتخاب‌پذیری جذب مولکول‌های آلی را بیش‌تر فراهم می‌کند (۲۷).

در مطالعه‌ی ای که برای حذف رنگ‌های آزو، با فرایند فنتون هتروژن، با استفاده از خاصیت کاتالیستی مهره‌های آهنی آلژینات سدیم صورت گرفت، مشخص شد که مهره‌های آلژینات، کارایی فرایند فنتون هتروژنی را برای اکسیداسیون دو نوع رنگ آزو، راکتیو آبی ۲۲۲ و اسید بلک ۲۳۴، در حضور H_2O_2 و نور مرئی افزایش می‌دهد (۲۸). Huang و همکاران نشان داده‌اند که نانوذرات Fe_3O_4 و H_2O_2 می‌توانند بیس فنل A را به‌طور مؤثری در حضور التراسونیک، در pH خنثی حذف کنند؛ و همچنین نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عملکرد خوبی در محدوده‌ی pH ۳ تا ۹ داشتند (۲۹). بنابراین با توجه به مخاطرات بیس فنل A، هدف از این مطالعه، بررسی کارایی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلژینات سدیم، با استفاده از فرایند فنتون هتروژن، برای حذف آن از محیط‌های آبی است.



تصویر شماره ۱: ساختار شیمیایی بیس فنل A (۳)

مواد و روش‌ها

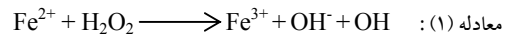
مواد و وسایل مورد نیاز

بیس فنل A، هیدروژن پراکسید (۳۰ درصد)، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، کلسیم کلراید، کلرور فریک (۶ آبه)، سولفات آهن (۷ آبه) و کلسیم کلراید (۲ آبه)، همه از شرکت مرک آلمان و سدیم آلژینات از شرکت (آلدريج - USA) خریداری شده‌اند.

سنتز نانو ذرات مغناطیسی

برای تولید نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با

فرایند، شامل واکنشی کاتالیستی بین هیدروژن پراکسید و فلزات واسطه، به‌ویژه آهن دو ظرفیتی است که در معادله‌ی ۱ نشان داده شده است (۲۳):



با وجود این، تشکیل رسوب هیدروکسید آهن در این فرایند به‌ویژه زمانی که مقادیر $Fe(OH)_3$ زیاد باشد خود یک آلاینده محسوب می‌گردد و جزء معایب این روش است (۲۴). در حالت متداول آهن (II) به عنوان کاتالیزور، به‌صورت مستقیم به محلول افزوده می‌شود. روش دیگر، فرایند فنتون هتروژنی است که کاتالیست بر روی یک مدیای جامد نظیر پلی مر، کربن فعال، زئولیت، دانه‌های رس، رزین و سیلیکا تثبیت می‌شود. آلژینات سدیم فراوانترین پلی ساکارید زیست سازگار، غیر سمی و زیست تخریب‌پذیری است که همراه با آهن در فرایند فنتون هتروژن به‌طور وسیع استفاده شده است. تکنولوژی که اخیراً بررسی شده، استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی در مهره‌های آلژینات است؛ که این نانوذرات به‌دلیل خاصیت مغناطیسی، موجب سهولت جداسازی مهره‌ها از جریان سیال می‌شود. سدیم آلژینات، پلی الکترولیت آنیونی (دارای بار الکتریکی منفی) است. پلیمر آلژینات سدیم به‌راحتی در آب حل می‌شود و فیلمی محلول را تشکیل می‌دهد. فیلم‌های آلژینات سدیم، محلول در آب، مقاوم، براق، بدون طعم و بو، انعطاف‌پذیر، دارای نفوذپذیری کم نسبت به اکسیژن و روغن و قابل تجزیه‌ی بیولوژیکی است (۲۵). آلژینات به‌دلیل توانایی تشکیل فرم ژله‌ای، در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی، برای کپسوله کردن داروها به‌طور گسترده استفاده می‌شود. این ویژگی آلژینات را به ماده‌ی مناسبی برای کپسوله کردن نانوذرات تبدیل کرده است که در این صورت از ریسک مواجهه انسان و محیط زیست با نانوذرات نیز کاسته می‌شود (۲۶). از سوی دیگر به‌دلیل وجود گروه‌های کربوکسیلات در ساختار آلژینات، استفاده از آلژینات به‌عنوان کپسول

آلزینات سدیم، ابتدا نانو ذرات اکسید آهن با روش ترسیب شیمیایی سنتز شدند؛ برای این منظور ۱۰/۸ گرم کلرور فریک (FeCl₃) با ۵/۶ گرم سولفات آهن دو ظرفیتی (FeSO₄) در ۳۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده حل شد و محلول به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، با میکسر کاملاً هم زده شد. سپس ۲۰۰ میلی لیتر آمونیاک ۲۵ درصد به محلول اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه میکس شد تا رسوب سیاه رنگی ایجاد شود. پس از آن pH محلول با شستشوی مداوم به ۷ رسانده شد. در ادامه رسوب حاصل، برای کنترل خاصیت مغناطیسی، با استفاده از آهن ربا از محیط آبی جدا شد. برای پایداری نانو ذرات تولید شده در محیط آبی، با استفاده از آنیون‌های سترات، پوشش دار شدند؛ برای این منظور ۵ گرم اسید سیتریک در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر، حل شد و نانو ذرات تولید شده به این محلول اضافه و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانده شد. آنگاه به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، هم زده شد. برای سنتز مهره‌های مغناطیسی آلزینات سدیم، ۷۹/۲۵ میلی لیتر از محلول حاوی نانو ذرات آهن پوشش دار شده، با ۳ گرم پودر آلزینات سدیم و ۳ گرم کربن فعال پودری، به آب مقطر اضافه و به مدت ۱ ساعت مخلوط شد تا سوسپانسیونی کاملاً یکنواخت به دست آید. سپس سوسپانسیون حاصل به صورت قطره قطره به ۴۰۰ میلی لیتر محلول کلسیم کلراید ۰/۵ مولار، از ارتفاع ۳ سانتی متری از سطح محلول و به آرامی اضافه شد (۳۰، ۲۳). برای جلوگیری از برخورد مهره‌های موجود با مهره‌های مغناطیسی جدید، آهن ربایی در زیر محلول کلسیم قرار داده شد تا مهره‌ها از سطح جمع آوری شوند و از برخورد آن‌ها با مهره‌های جدید جلوگیری شود. مهره‌های تولید شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول کلسیم کلراید نگهداری شدند تا زمان کافی و مناسب برای انجام واکنش و تشکیل آنها وجود داشته باشد. بعد از ۲۴ ساعت، مهره‌های سنتز شده، چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا کلسیم اضافی که با آلزینات

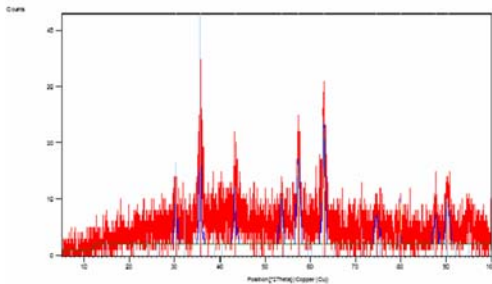
وارد واکنش نشده بود، جدا شود؛ پس از این مرحله مهره‌های سنتز شده، جمع آوری و در آون در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و پس از آن مورد استفاده قرار گرفت (۳۱).

ارزیابی تأثیر متغیرها

این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و با جریان ناپیوسته انجام شده است. در این مطالعه تأثیر عامل‌های زمان واکنش، pH، دوز کاتالیست، غلظت بیس فنل A و غلظت هیدروژن پراکسید، بر کارایی فرایند در مراحل جداگانه بررسی شده است. به گونه‌ای که در هر یک از آزمایش‌ها، به جز عامل متغیر، عامل‌های دیگر ثابت در نظر گرفته شد. با به دست آوردن مقادیر بهینه مربوط به هر عامل، آزمایش‌ها ادامه داشت تا مقادیر بهینه تمامی متغیرها به دست آید. تمامی آزمایش‌ها در ۳ نوبت تکرار شد و میانگین آنها نتیجه‌ی نهایی گزارش، قرار گرفت.

در این مطالعه از نمونه‌های فاضلاب سینتیک، با استفاده از آب دیونیزه شده و بیس فنل A استفاده شد. برای بررسی اثر pH بر کارایی حذف بیس فنل A، آزمایش در pHهای (۷، ۹، ۵ و ۳) انجام شد. هم‌چنین زمان‌های واکنش مورد بررسی شامل ۱۲۰، ۱۸۰، ۶۰، ۳۰، ۱۰ و ۵ دقیقه و دوز کاتالیست ۲۰، ۱۰، ۵، ۲، ۱ و ۰/۵ گرم بر لیتر بود. تعیین محدوده‌ی غلظت بیس فنل نیز بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفت (۳۴-۳۲)؛ چنان‌که غلظت بیس فنل A در مقادیر ۶۰، ۴۰، ۲۰ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت هیدروژن پراکسید در مقادیر ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شد. دما (۱±۲۵) درجه سانتیگراد) و حجم محلول‌های آزمایش (۱۰۰ میلی لیتر)، در تمام آزمایش‌ها، ثابت بودند. برای اندازه‌گیری بیس فنل A از دستگاه اسپکتروفتومتر، مدل DR-5000 در طول موج ۵۰۰ نانومتر طبق روش استاندارد، استفاده شد (۳۵). هم‌چنین برای تعیین مشخصات مهره‌های مغناطیسی آلزینات سدیم از آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس

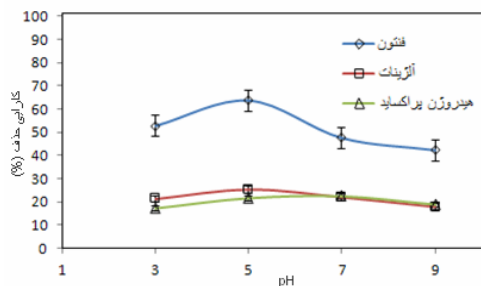
برابر با ۷۹ درصد است و از سوی دیگر با کاهش مقدار pH به زیر ۵، بازده دوباره کاهش می‌یابد. بنابراین pH بهینه برای حذف بیس فنل A در این مطالعه، ۵ در نظر گرفته شد.



نمودار شماره ۱: XRD از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم



تصویر شماره ۱: تصاویر (a) نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم (b) رفتار مغناطیسی جاذب



نمودار شماره ۲: تأثیر pH بر حذف بیس فنل A (غلظت بیس فنل A ۲۰ mg/L، دوز آلزینات سدیم مغناطیسی ۲ gr/L، زمان ۳۰ دقیقه)

تأثیر زمان واکنش

نمودار شماره ۳ تأثیر زمان اختلاط بر کارایی حذف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با

(XRD) در محدوده‌ی زاویه‌ی ۵ تا $2\theta = 100$ ، با استفاده از دستگاه Rigaku X-ray diffractometer استفاده شد. در این تحقیق، نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم، طی چند مرحله سنتز و در یک ظرف نگهداری شدند. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار EXCEL استفاده شد.

یافته‌ها

تعیین مشخصات نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم

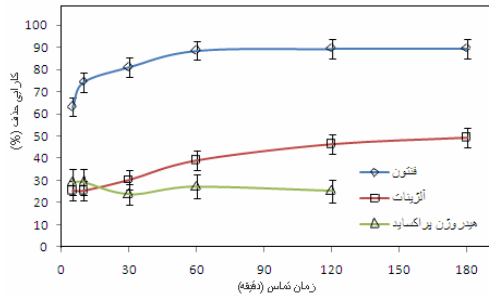
برای بررسی خواص ساختاری نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم، آزمایش XRD در دانشکده‌ی فنی دانشگاه تهران انجام شد. همان‌طور که در نمودار شماره ۱ مشخص است، پیک‌هایی در زاویه‌های 2θ ۳۵، ۴۵ و ۶۵ درجه مربوط به کریستال‌های Fe_3O_4 مشاهده می‌شود. برای بررسی خواص ساختاری نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم، آزمایش XRD در دانشکده‌ی فنی دانشگاه تهران انجام شد. همان‌طور که در نمودار شماره ۱ مشخص است، پیک‌هایی در زاویه‌های 2θ ۳۵، ۴۵ و ۶۵ درجه مربوط به کریستال‌های Fe_3O_4 مشاهده می‌شود.

مهره‌های ساخته شده در حضور آهن ربا، به سرعت به سمت آن جذب می‌شود، که این نشان‌دهنده رفتار پارامغناطیسی خوب نانو ذرات اصلاح شده با آلزینات سدیم است (تصویر شماره ۱b). هم‌چنین با توجه به تصویر ۱a، مهره‌های آلزینات سدیم مغناطیسی سیاه رنگ و دارای اندازه‌ی حدود ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر هستند.

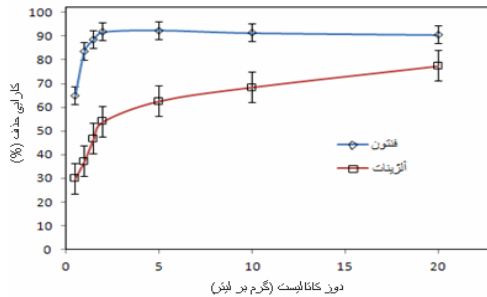
تأثیر pH

اثر تغییر pH بر کارایی حذف بیس فنل A در فرایند فنتون هتروژن، در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود با افزایش pH به سمت قلیایی، کارایی حذف کاهش می‌یابد و بهترین کارایی آن در pH‌های اسیدی، به‌ویژه در $pH=5$

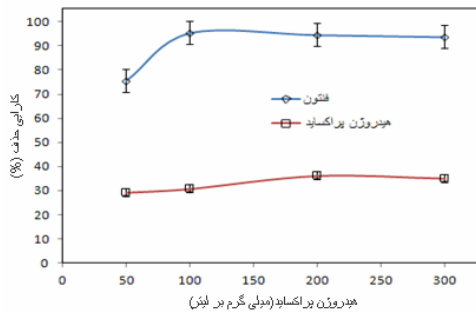
مقدار ۱۰ به ۲۰ میلی گرم بر لیتر، بازده حذف از ۸۰ به ۹۵ درصد افزایش می یابد و در ادامه با افزایش غلظت بیس فنل A، کارایی فرایند کاهش می یابد. چنانکه که در نمودار شماره ۱ مشاهده می شود، بازده به مقدار ۷۷/۵ درصد کاهش می یابد.



نمودار شماره ۳: تأثیر زمان اختلاط بر کارایی حذف بیس فنل A (غلظت بیس فنل A ۲۰ mg/L، مقدار کاتالیست ۲ g/L، غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰۰ mg/L و pH=۵)



نمودار شماره ۴: تأثیر مقدار اولیه ی کاتالیست بر کارایی حذف (غلظت بیس فنل A ۲۰ mg/L، غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰۰ mg/L و pH=۵، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)



نمودار شماره ۵: تأثیر غلظت H₂O₂ بر کارایی حذف (غلظت بیس فنل A ۲۰ mg/L، pH=۵، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۵ gr/L)

افزایش زمان اختلاط، کارایی حذف افزایش می یابد، به طوری که با افزایش زمان از ۱۰ به ۱۲۰ دقیقه، بازدهی حذف از ۷۵ به ۸۹ درصد افزایش یافته و حداکثر بازده در زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه حاصل شده و از آن به بعد افزایش زمان تأثیری بر بازده حذف نداشته است. از این رو، زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه، زمان بهینه منظور شده است.

تأثیر دوز کاتالیست

نمودار شماره ۴ تأثیر مقدار اولیه کاتالیست بر کارایی حذف را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود افزایش مقدار دوز کاتالیست از مقدار ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر، فرایند فنتون بازده حذف بیس فنل A از ۶۰ به ۹۲ درصد افزایش می یابد. سپس با افزایش میزان کاتالیست از ۵ به ۲۰ گرم بر لیتر، افزایشی در کارایی فرایند مشاهده نمی شود.

تأثیر غلظت H₂O₂

تأثیر تغییر غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن در حذف بیس فنل A با استفاده از کاتالیست نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم در فرایند فنتون هتروژن، در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان پراکسید هیدروژن از ۵۰ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی حذف از ۷۵ درصد به ۹۵ درصد افزایش پیدا می کند و بعد از آن با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن به مقدار ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی حذف بیس فنل A اندکی کاهش می یابد.

تأثیر غلظت اولیه بیس فنل A

نمودار شماره ۶، تأثیر غلظت اولیه ی بیس فنل A بر کارایی حذف را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، در غلظت پایین بیس فنل A، بازدهی حذف نسبتاً پایین است، ولی با افزایش غلظت اولیه آلاینده از

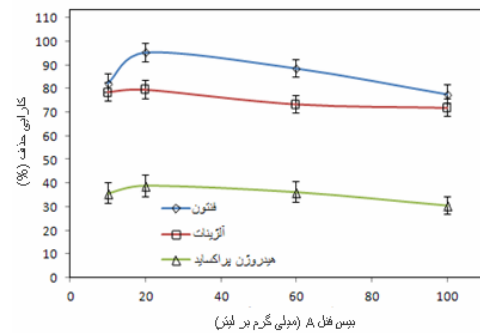
کمپلکس‌های هیدروکسید فریکه به مقدار فراوانی در محیط اسیدی تشکیل می‌شوند. در pHهای پایین‌تر از ۴، تشکیل $Fe(OH)^{2+}$ که با پراکسید هیدروژن به آرامی واکنش می‌دهد، موجب کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسید می‌شود و در نتیجه بازدهی فرایند کاهش می‌یابد. هرچند در pHهای قلیایی بازدهی حذف حدود ۵۵ درصد، نشان‌دهنده‌ی کارایی کاتالیستی مهره‌های مغناطیسی آلزینات سدیم در این شرایط است، ولی طبق پژوهش‌های محققان، در صورتی که نانو ذرات آهن به صورت خالص استفاده شوند، در pHهای قلیایی به صورت Fe^{3+} تبدیل می‌شوند و به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب می‌کنند و از چرخه کاتالیستی خارج می‌شوند (۳۶، ۲۸).

تأثیر زمان واکنش

مطابق نمودار شماره ۳، با افزایش زمان اختلاط، بازدهی حذف بیس فنل A افزایش یافته و حداکثر بازده در زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه به دست آمده است. Cleveland و همکاران در بررسی کارایی فرایند فنتون هتروژن با استفاده از کاتالیست $Fe_3O_4/MWCNT$ ، برای حذف بیس فنل A، بیشترین بازده را در زمان تماس ۲ ساعت، با دوز کاتالیست ۱-۰/۵ گرم در لیتر به دست آورده‌اند (۳۷). در مطالعه Titouhi و همکاران، درباره حذف آفلوکسین با فرایند فنتون هتروژن با استفاده از مهره‌های آلزینات اصلاح شده، نیز با افزایش زمان واکنش بازده افزایش یافته و زمان تعادل و حداکثر حذف ۶۰ دقیقه بدست آمد. در پژوهش‌های دیگر نیز که فرایند فنتون بررسی شده، زمان بهینه‌ی به دست آمده در همین محدوده بوده است (۳۸).

تأثیر دوز کاتالیست

همان‌طور که در نمودار شماره ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش دوز کاتالیست تا مقدار ۵ گرم در لیتر، کارایی حذف بیس فنل A با فرایند فنتون هتروژن افزایش می‌یابد و حداکثر به ۹۲ درصد می‌رسد. در پژوهش دانگ و همکاران درباره‌ی حذف رنگ با استفاده از این



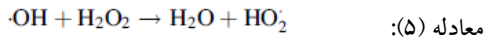
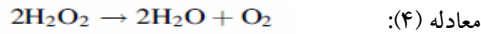
نمودار شماره ۴: تأثیر غلظت اولیه بیس فنل A بر کارایی حذف (غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰۰ mg/L، pH=۵، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۵ g/L)

بحث

در این مطالعه نانو ذرات مغناطیسی با روش هم‌رسوبی سنتز و با آلزینات سدیم اصلاح شده و سپس برای حذف بیس فنل A فرایند فنتون هتروژن، استفاده شده است. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که نانو ذرات مغناطیسی مکعبی شکل آهن در ساختار آلزینات سدیم به خوبی سنتز شده‌اند (۲۳). بنابراین مهره‌های سنتز شده با توجه به خاصیت مغناطیسی در محلول‌های آبی، با اعمال یک فیلد مغناطیسی به راحتی جداسازی می‌شوند. حذف بیس فنل A با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم در فرایند فنتون تحت تأثیر عوامل مختلف محیطی قرار دارد.

تأثیر pH

یکی از عوامل مهم در واکنش‌های شیمیایی، میزان pH محلول است که تأثیر آن در این مطالعه در محدوده‌ی ۳ تا ۹، بررسی شده است. همان‌طور که در نمودار شماره‌ی ۲ مشاهده شد، بیش‌ترین حذف در pH=۵ اتفاق افتاده است. مقدار pH به‌طور مستقیم و غیرمستقیم در اکسیداسیون ترکیبات آلی و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اثر می‌گذارد و کارایی فرایند را تحت تأثیر قرار می‌دهد و pH پایین بازدهی فرایند فنتون را بالا می‌برد. علت این است که رادیکال‌های هیدروکسیل و



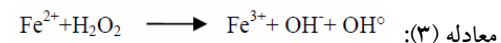
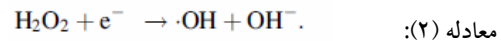
تأثیر غلظت اولیه بیس فنل A

در نمودار شماره ۶ تأثیر غلظت اولیه بیس فنل A (۱۰ تا ۶۰ میلی گرم بر لیتر) بر روی کارایی فرایند فنتون هتروژن نشان داده شده است. همان طور که مشخص شد، در ابتدا با افزایش غلظت اولیه از مقدار ۱۰ به ۲۰ mg/L بازده افزایش و سپس با افزایش غلظت بیس فنل A بازده کاهش یافته است. نتایج مطالعه ملکوتیان و همکاران بر روی حذف فنل از محلول های آبی با فرایند اکسیداسیون فنتون نیز مؤید این نکته است که در غلظت های پایین فنل، بازده فرایند نسبتاً پایین است و با افزایش غلظت آلاینده تا مقدار معینی بازده افزایش و بعد از آن دوباره کاهش می یابد. همچنین نتایج مشابهی در مطالعه جمشیدی و همکاران نیز گزارش شده است (۴۰، ۳۶). در واقع با افزایش غلظت اولیه بیس فنل A، رادیکال هایی که فرایند آن ها را تولید کرده، برای حذف همه ی مولکول های آلاینده کافی نیست و راندمان کاهش می یابد و از سوی دیگر تعداد جایگاه های کاتالیست که واکنش های رادیکالی در آن انجام می گیرد، در غلظت های بالای آلاینده محدود می شود (۳۸). به طور کلی نتایج این مطالعه نشان می دهد که کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون هتروژن به عوامل زیادی از جمله مقدار pH محلول، مدت زمان واکنش، غلظت پراکسید هیدروژن و نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلزینات سدیم بستگی دارد. در این مطالعه بیشترین مقدار حذف بیس فنل A در غلظت ۲۰ mg/L در pH=۵، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و دوز مهره های مغناطیسی آلزینات برابر ۵ گرم در لیتر، برابر ۹۵ درصد به دست آمده است. سنتز مهره های آلزینات سدیم مغناطیسی که از مواد اولیه ی ارزان و در دسترس به دست آمده و همچنین سنتز ساده این کاتالیست، نکته ای است که باید به آن توجه شود. بر اساس نتایج

فرایند و مهره های آلزینات اصلاح شده با آهن، نیز با افزایش مهره های آلزینات، کارایی رنگ زدایی افزایش یافته است (۲۸). با افزایش مهره ها تعداد سایت های فعال کاتالیست و میزان یون های آهن موجود در سطح افزایش می یابد و در نتیجه تجزیه ی H_2O_2 و تبدیل آن به رادیکال OH در محلول افزایش پیدا می کند و بازدهی حذف بیس فنل A نیز طی این فرایند افزایش می یابد. اما با افزایش بیش از حد بهینه ی دوز مهره ها، در کارایی حذف بیس فنل A، افزایشی مشاهده نمی شود.

تأثیر غلظت H_2O_2

یکی دیگر از عامل های مؤثر در فرایند فنتون هتروژن، غلظت پراکسید هیدروژن است. با توجه به تصویر شماره ۶، با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، کارایی حذف افزایش می یابد، ولی افزودن بیش از مقدار بهینه H_2O_2 که در این مطالعه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمده، موجب کاهش بازدهی فرایند می شود. علت این امر این است که پراکسید هیدروژن که یک الکترون گیرنده محسوب می شود، طبق معادله ی ۲ یا ۳، منجر به تولید رادیکال OH می شود که نقش مهمی در فرایند فنتون ایفا می کند (۳۹).



ولی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به بیش از مقدار بهینه، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه می شود (معادله ۴) و رادیکال های هیدروکسیل نیز با پراکسید هیدروژن اضافی واکنش می دهند و منجر به تولید رادیکال هیدروپروکسیل (HO_2°) می شود (معادله ۵) که پتانسیل اکسیداسیون کمتری نسبت به خود رادیکال (OH) دارد. در نتیجه موجب کاهش کارایی فرایند می شود. بنابراین حضور بیش از حد پراکسید هیدروژن نقش بازدارندگی از تشکیل رادیکال های هیدروکسیل را در پی داشته و موجب کاهش کارایی فرایند می شود (۳۹، ۳۶).

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی به شماره‌ی ۹۵۰۹۰۹۵۱۳۱، مصوب دانشکده‌ی بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان است. نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه که این طرح را از نظر مالی حمایت کرده‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنند.

آزمایشگاهی به‌دست آمده، مشخص شد که فرایند فنتون هتروژن با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با آلترینات سدیم به‌عنوان کاتالیست، قادر به کاهش قابل توجه بیس فنل A، تحت شرایط بهینه از محیط آبی است و این فرایند می‌تواند برای حذف ترکیبات مشابه دیگر به کار گرفته شود.

References

- Joseph L, Heo J, Park Y-G, Flora JR, Yoon Y. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desalination*. 2011; 281: 68-74.
- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of bisphenol from industrial wastewater by modified red mud. *Journal of Health and Development*. 2013; 2(1): 1-11.
- Neamtu M, Frimmel FH. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Res* 2006; 40(20): 3745-3750.
- Heo J, Flora JR, Her N, Park Y-G, Cho J, Son A, et al. Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes-ultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems. *Sep Purif Technol*. 2012; 90: 39-52.
- Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng S, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *J Environ Sci (China)*. 2011; 23(2): 177-182.
- Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
- Guo W, Hu W, Pan J, Zhou H, Guan W, Wang X, et al. Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/Fe₃O₄ composites. *Chem Eng J*. 2011; 171(2): 603-611.
- Rochester JR. Bisphenol A and human health: a review of the literature. *Reprod Toxicol*. 2013; 42: 132-155.
- Ranjit N, Siefert K, Padmanabhan V. Bisphenol-A and disparities in birth outcomes: a review and directions for future research. *J Perinatol*. 2010; 30(1): 2-9.
- Liu G, Ma J, Li X, Qin Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *J Hazard Mater*. 2009; 164(2): 1275-1280.
- Kazemi A, Younesi H, Bahramifar N. Migration of bisphenol A and nonylphenol from mineral water bottles and disposable plastic containers into water at different temperatures. *IJHE*. 2013; 6(4): 515-522 (Persian).
- Iravani E, Dehghani M, Mahvi A, Rastkari N. Removal of Bisphenol A from Aqueous solutions using Single walled carbon nanotubes: Investigation of adsorption isotherms. *IJHE*. 2013; 6(2): 257-264 (Persian).

13. Mohapatra D, Brar S, Tyagi R, Surampalli R. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge–Fate of bisphenol A. *Chemosphere*. 2010; 78(8): 923-941.
14. Rashidi Yazdaki S, Riahi Baktiari A. Concentration of 4-Nonylphenol, Octylphenol and Bisphenol A, Estrogen Doubt Compounds in Sediments of Southwest Coastal of Caspian Sea (Keyashahr-Astara). *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014; 23(109): 248-256 (Persian).
15. Ispas CR, Ravalli MT, Steere A, Andreescu S. Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and bisphenol A. *Water Res*. 2010; 44(6): 1961-1969.
16. Veisi F, Veisi A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
17. Zazouli MA, Mahdavi Y, Bazrafshan E, Balarak D. Phytodegradation potential of bisphenol A from aqueous solution by *Azolla Filiculoides*. *J Environ Health Sci Eng*. 2014; 12(1): 66.
18. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 25(132): 122-135 (Persian).
19. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of Catechol from Aqueous Solutions Using Catalytic Ozonation by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide: A Kinetic Study. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 26(142): 139-154 (Persian).
20. Zhang X, Ding Y, Tang H, Han X, Zhu L, Wang N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. *Chem Eng J*. 2014; 236: 251-262.
21. Barbusiński K. The modified Fenton process for decolorization of dye wastewater. *Pol J Environ Stud*. 2005; 14(3): 281-285.
22. Trach RJ. Ultraviolet/oxidation treatment. Pittsburgh: Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1996
23. Hammouda SB, Adhoum N, Monser L. Synthesis of magnetic alginate beads based on Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of 3-methylindole from aqueous solution using Fenton process. *J Hazard Mater*. 2015; 294: 128-136.
24. Bautista P, Mohedano A, Menéndez N, Casas JA, Rodríguez JJ. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catal Today*. 2010; 151(1-2): 148-152.
25. Xiao Q, Gu X, Tan S. Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy. *Food Chem* 2014; 164: 179-184.
26. Obeid L, El Kolli N, Dali N, Talbot D, Abramson S, Welschbillig M, et al. Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads. *J Colloid Interface Sci*. 2014; 432: 182-189.
27. Hosseinzadeh E, Zare M, Torabi E, Rahimi S, Shokouhi R. Sodium alginate magnetic beads for removal of acid cyanine 5R from aqueous solution. *Bimonthly Journal of Hormozgan University of Medical Sciences*. 2012; 16(2): 101-111 (Persian).

28. Dong Y, Dong W, Cao Y, Han Z, Ding Z. Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation. *Catal Today*. 2011; 175(1): 346-355.
29. Huang R, Fang Z, Yan X, Cheng W. Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition. *Chem Eng J*. 2012; 197: 242-249.
30. Shokohi R, Samarghandi M, Pourfarzi F, Shirzad Siboni M. Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye from Aquatic Solution by Using of Adsorption onto Synthesized Sodium Alginate Magnetic Beads. *IJHE*. 2011; 4(1): 1-10 (Persian).
31. Mohammadi A, Daemi H, Barikani M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Int J Biol Macromol*. 2014; 69: 447-455.
32. Chiang K, Lim TM, Tsen L, Lee CC. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂. *Appl Catal A*. 2004; 261(2): 225-237.
33. Kaneco S, Rahman MA, Suzuki T, Katsumata H, Ohta K. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2004; 163(3): 419-424.
34. Katsumata H, Kawabe S, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2004; 162(2): 297-305.
35. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC American Public Health Association (APHA): 2005.
36. Malakootian M, ASADI M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. *Water and Wastewater*. 2011; 22(3(79)): 46-52.
37. Cleveland V, Bingham J-P, Kan E. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. *Sep Purif Technol*. 2014; 133: 388-395.
38. Titouhi H, Belgaied J-E. Removal of ofloxacin antibiotic using heterogeneous Fenton process over modified alginate beads. *Journal of Environmental Sciences*. 2016; 45: 84-93.
39. Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of phenol and trichlorophenol by heterogeneous photo-Fenton process using Granular Ferric Hydroxide®: comparison with homogeneous system. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016; 13(3): 1-10 (Persian).
40. Jamshidi N, Torabian A, Azimi A, Nabi Bidhendi G, Jafarzadeh MT. Investigation of phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO). *J of Water and Wastewater*. 2009; 72: 24-29.