Evaluation of photocatalytic process using GO/ZnO nanocomposites under LED irradiation for removal of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from aqueous solutions

Hossieni S[1], Sadeghi S[2], Saghi MH[3], Ghadiri SK[4]

1. MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran. ORCID ID: 0000-0003-1450-6064
2. MSc of Environmental Health Engineering, Spiritual Health Research Center, Research Institute for Health Development, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.
3. Assistant Professor of Environmental Health Engineering, Non-Communicable Diseases Research Center, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran (Corresponding Author), Tel: +98-05144018319, Email: saghi9@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-1802-7546
4. Assistant Professor of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran.

ABSTRACT

Background and Aim: Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs), and potential EDCs are mostly man-made, found in various materials such as pesticides, metals, additives or contaminants in food, and personal care products. Phthalates are a group of these compounds that are carcinogenic to animals and can cause fetal death and congenital anomalies. The aim of this study was to investigate the photocatalytic process using GO/ZnO nanocomposites under LED irradiation for removal of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this study, GO/ZnO nanorods were characterized by, Field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscope, and Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis. A Central Composite Design was used to optimize the reaction parameters for the removal of DEP by GO/ZnO. The four main reaction parameters optimized in this study were the following: the LED radiation time, pH, and the initial concentration of phthalates and the concentration of ZnO and graphene-oxide. The interaction between the four parameters was studied and modeled using the Design Expert 10 software. Phthalate detected by HPLC apparatus equipped with a UV detector at 225 nm wavelength with methanol (90%) and Acetonitrile (10%) phases.

Results: The results of FE-SEM and TEM showed that the ZnO is composed of a bar and separate face. Based on the peak obtained, the diameter and length of the nanorods are 20-60 and 200 nm respectively. A maximum reduction of 90% of DEP was achieved at pH 5 and 120 minutes. The results represent the prediction of a model fitted from the Quadratic model (p-value<00001).

Conclusion: The interaction of variables showed that the maximum effect was belonged to the pH and the time in the process reactions. Also, the results showed that the GO/ZnO low power LED irradiation can be used as an effective method for the removal of EDCs from environmental.

Keywords: Endocrine Disrupting Chemicals, Photocatalytic, Aqueous solutions, Graphene-oxide, Nanocomposite.

Received: June 19, 2019 **Accepted:** July 9, 2019

How to cite the article: Hossieni S, Sadeghi S, Saghi MH, Ghadiri SK. Evaluation of photocatalytic process using GO/ZnO nanocomposites under LED irradiation for removal of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from aqueous solutions. SJKU 2019;24(4):1-9.

Copyright © 2019 the Author (s). Published by Kurdistan University of Medical Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial License 4.0 (CCBY-NC), where it is permissible to download, share, remix, transform, and buildup the work provided it is properly cited. The work cannot be used commercially without permission from the journal.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

بررسی فرآیند فوتوکالیستی نانوکامپوزیت روی اکسید و اکسید گرافن تحت تابش LED برای حذف مختل کننده‌های غدد درون ریز از محلول‌های آبی

سحر حسینی[۱]، شهرام صادقی[۲]، محمدحسین ساقی[۳]، سیدکمال غدیری[۴]

۱. دانشجوی مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران. شناسه ارکید: ۰۰۰۰-۰۰۰۳-۱۴۵۰-۶۰۶۴

۲. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات سلامت معنوی، پژوهشکده توسعه سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.

۳. استادیار مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بیماری‌های غیرواگیر، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران (مولف مسئول)، تلفن ثابت: ۰۵۱۴۴۰۱۸۳۱۹، پست الکترونیک: saghi9@gmail.com، شناسه ارکید: ۰۰۰۰-۰۰۰۳-۱۸۰۲-۷۵۴۶

۴. استادیار مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات مختل‌کننده‌ی غدد درون ریز یک گروه از آلاینده‌های خطرناک و پیچیده‌ی هستند که در صنعت پلاستیک، فلزات، بسته‌بندی مواد غذایی و وسایل پزشکی یافت می‌شوند. فتالات‌ها گروهی از این ترکیبات هستند که برای حیوانات سرطانزا بوده و می‌توانند باعث مرگ جنین و ناهنجاری‌های مادرزادی شوند. هدف از این مطالعه بررسی فرآیند فوتوکالیستی نانوکامپوزیت روی اکسید و اکسید گرافن تحت تابش LED برای حذف مختل‌کننده‌های غدد درون ریز از محلول-های آبی می‌باشد.

روش بررسی: در این مطالعه ابتدا مشخصات نانو اکسید روی و نانو اکسید گرافن با استفاده از FE-SEM, BET تعیین گردید. سپس نانو میله‌های تشکیل شده برای حذف دی اتیل فتالات با در نظر گرفتن متغیرهای زمان تابش، pH، غلظت اولیه فتالات‌ها و غلظت نانواکسیدروی و اکسید گرافن تحت تابش نور مرئی LED مورد مطالعه قرار گرفت. طراحی و مدل‌سازی آزمون با استفاده از مدل رویه پاسخ و با نرم‌افزار Design Expert ۱۰ انجام شد. قرائت فتالات‌ها با استفاده از دستگاه HPLC مجهز به دتکتور UV و در طول موج ۲۲۵ نانومتر با فازهای متحرک متانول (۹۰٪) و استونیتریل (۱۰٪) انجام شد.

یافته‌ها: نتایج FE-SEM و TEM نشان داد که نانو اکسیدروی صورت میله‌ای و مجزا تشکیل شده‌اند. بر اساس پیک به‌دست‌آمده اندازه قطر و طول نانو میله‌ها به ترتیب ۶۰-۲۰ نانومتر و ۲۰۰ نانومتر است. بیشترین کارآیی در pH برابر ۵ و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه به دست آمد که در این حالت کارآیی بیش از ۹۰٪ برای حذف دی‌اتیل فتالات بود. بر اساس مدل سازی فرآیند با نرم‌افزار Design Expert نتایج نشان‌دهنده تبعیت مدل طراحی‌شده از مدل درجه دوم است (p-value<۰/۰۰۰۰۱).

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از متغیرها نشان می‌دهد که pH و زمان تماس اثر بیشتری در کارآیی فرآیند دارند. نانو ساختار مورداستفاده مشابه نانو ساختار رفرنس با ساختار چند وجهی بوده که می‌تواند کارآیی مناسبی در حذف مختل‌کننده غدد درون‌ریز از منابع آبی تحت تابش نور مرئی LED داشته باشد.

کلیدواژه‌ها: مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز، فوتوکاتالیست، محلول آبی، اکسید گرافن، نانوکامپوزیت.

وصول مقاله: ۹۸/۳/۲۹ اصلاحیه نهایی: ۹۸/۴/۱۶ پذیرش: ۹۸/۴/۱۸

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش روزافزون جمعیت، تولید مواد شیمیایی متنوع، گسترش صنایع مختلف و تهدید سلامت اکوسیستم‌ها و موجودات زنده از جمله انسان، مسئله آلودگی محیط‌زیست مخصوصاً آلودگی منابع آبی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا می‌کند (۵-۱). فتالات‌ها بخش عمده‌ای از مواد شیمیایی صنعتی را شامل می‌شوند که به‌طور گسترده به عنوان روان‌کننده و نرم‌کننده مواد در صنایع مختلف استفاده می‌شود. تولید رزین‌های پلی وینیل کلرید (پی وی سی) چسب‌ها و رنگ‌های مختلف از سایر کاربردهای این مواد شیمیایی است. در سال‌های اخیر خطر ترکیبات فتالات به دلیل تأثیر بر غدد درون‌ریز، مشکلات تولید مثلی، سرطان‌زایی، سقط مکرر جنین و ... بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است (۶,۷). اثرات سوء ناشی از تماس با فتالات‌ها در بسیاری از مطالعات به اثبات رسیده است. اثرات سوء بر کبد، کلیه، تیروئید، بافت بیضه از مهمترین اثرات تماس با این مواد به شمار می‌روند (۸). فتالات استرها هیچ نوع پیوند شیمیایی با مواد اولیه تولید پلاستیک ندارند و به همین دلیل پس از تولید، رهاسازی این آلاینده‌ها در محیط زیست به‌راحتی در مراحل مختلف تولید، توزیع، حمل و نقل استفاده و ... انجام می‌شود (۸). برخی از گونه‌های فتالات‌ها در افزودنی‌های مواد غذایی به صورت غیرمستقیم مشاهده شده است. در بسته بندی مواد-غذایی و نگهداری آنها میزان فتالات گزارش شده است. براساس مطالعات انجام شده غلظت استرهای فتالات در فاضلاب خروجی از صنایعی هم چون آرایشی و بهداشتی، چسب سازی و اسباب بازی، ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (۹,۱۰).

فناوری فتواکسیداسیون پیشرفته در دهه‌های اخیر توسعه قابل ملاحظه‌ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه پساب‌های صنعتی به‌ویژه پساب‌های حاوی مواد آلی مقاوم که روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف آنها نیستند، پیدا کرده است. به‌طورکلی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در برگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آنها با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) تولید می‌گردد. به خاطر ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل (۲/۸ ولت)، اغلب فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید این رادیکال فعال استوار است (۱۴-۱۱). تجزیه بیولوژیکی فتالات‌ها در محیط زمان بر بوده و نیمه عمر ۲۷-۷ روز را دارند و زنجیره‌های فتالات‌ها به سختی تجزیه می‌شوند (۶). در برخی از مطالعات انجام شده برای حذف فتالات‌ها از روش های غشایی و التراسونیک استفاده شده است. جذب فتالات‌ها با کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته است. در مورد این روش‌ها نسبت به کارآیی این روش‌ها هزینه‌های آنها قابل قبول نمی‌باشد و همچنین در استفاده از کربن فعال تولید لجن مازاد از مشکلات این روش می‌باشد (۸).

در مطالعه‌ای Witoon و همکاران در سال ۲۰۱۸ جهت اصلاح نانو اکسید روی و افزایش خاصیت فوتو کاتالیستی آن از گرافن اکساید استفاده کرده اند. در این تحقیق که با دوزهای مختلف و در شرایط متفاوت اصلاح انجام شده است. نتایج نشان دهنده افزایش کارآیی اکسید روی بعد از اصلاح با گرافن اکساید می‌باشد (۱۵). در مطالعه Li و همکاران در سال ۲۰۱۲ که بر روی اصلاح نانو اکسید روی وترکیب آن با گرافن اکساید جهت استفاده از نورمریی برای فعالسازی خاصیت کاتالیستی نانو اکسید روی انجام شد. نتایج نشان داد که گرافن اکسید نقش موثر در انتقال الکترون و کاهش گاف انرژی نانو اکسید روی دارد (۱۶).

Fang و همکاران در سال ۲۰۱۴ مطالعه‌ای بر روی حذف دی بوتیل فتالات‌های (DBP) از شیرابه‌های محل دفن با استفاده از روش های بیولوژیکی انجام دادند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که نیمه‌عمر فتالات‌های برای تجزیه بیولوژیکی در شرایط بهینه ۴۹/۵-۳۷ روز هست و میزان حذف در فاز متانی توسط گونه‌ای از انترو باکتر کشت

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

داده‌شده به میزان ۶۰٪ می‌باشد (۶). در مطالعه‌ای F. Alatriste-Mondragon و همکاران در سال ۲۰۰۲ به تجزیه بیولوژیکی DEHP و DBP با استفاده از هضم بی‌هوازی برای تصفیه لجن‌های تصفیه‌خانه فاضلاب و میزان سمیت این نوع فتالات‌های پرداختند. در این مطالعه غلظت DEHP و DBP با توجه به تحقیقات و بررسی لجن‌های فاضلاب در حدود ۵ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان‌های ۸۲ روز ساعت تا ۱۹۰ روز برای تجزیه در نظر گرفته شد (۱۷). Chan و همکاران در سال ۲۰۰۷ پروژه‌ای پیرامون حذف دی اتیل هگزیل فتالات از محلول‌های آبی به روش فوتو-کاتالیست، با کمک دی اکسید تیتانیوم و کیتین را ارائه دادند (۱۸). Eskandarloo و همکاران در سال ۲۰۱۵ از تابش لامپ LED جهت فعالسازی نانو اکسید تیتانیوم برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی استفاده کرده اند (۱۹). هدف از انجام این طرح بررسی میزان حذف دی اتیل فتالات از محلول‌های آبی با استفاده از اکسید روی و اکسید گرافن تحت تابش LED می‌باشد که تاثیر پارامترهای همزمان با استفاده از مدل رویه-پاسخ بررسی شده است.

روش بررسی

مواد مورد نیاز

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی سبزوار انجام شد. مواد به کار رفته در این مطالعه عبارت بودند از: دی اتیل فتالات ، اکسید گرافن، نانو کامپوزیت اکسید روی ، متانول (CH_3OH) ،اسید هیدرو کلریک (HCL)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و استونیتریل. همه موارد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت Merck آلمان تهیه شده است. برای تهیه محلول های سنتتیک DEP از آب دوبار تقطیر استفاده گردید. pH محلول های مورد آزمایش با اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱نرمال تنظیم شد.

سنتز نانو اکسید روی

برای سنتز نانو اکسیدروی از روش ارزان، ساده و در دسترس هم‌رسوبی استفاده گردید. بدین منظور ۵/۹۴ گرم از $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ به ۵۰۰ میلی‌لیتر از آب مقطر اضافه شد. محلول آمونیاک (۲۵٪) برای رساندن pH به حدود ۹/۵ مورد استفاده قرار می‌گیرد. پس از این مرحله نمونه به مدت یک ساعت و در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس رفلاکس، برای تأمین دمای یکنواخت از قرار دادن بالن در داخل ظرف روغن بر روی هیتر استفاده گردید و در این مدت محلول با مگنت یکنواخت گردید. بعد از اتمام رفلاکس، نمونه در زیر هود خنک شده تا رسوبات نیز ته‌نشین شوند در نهایت و پس از اتمام سنتز، نمونه تحت سانتریفوژ ۷۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه قرار می-گیرد. مواد جامد به دست آمده در ۱۰۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شده و نهایتا برای ۳ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه در کوره باقی مانده تا عمل کلسینه شدن رخ دهد. مواد به دست آمده از کوره از ظرف بوته چینی جدا گردیده و در دمای آزمایشگاه نگه‌داری می‌شدند (۲۰).

طراحی آزمون

به منظور ارزیابی تاثیر پارامترهای عملکردی بر روی کارآیی تجزیه فتالات‌ها، ۴ پارامتر اصلی انتخاب گردید که شامل غلظت اولیه فتالات‌ها (mg/L) (X1)، زمان واکنش (دقیقه) (X2)، pH (X3) و غلظت اولیه اکسید روی و اکسید گرافن (X4) می‌باشد. برای حذف دی اتیل فتالات با در نظر گرفتن متغیرهای زمان تابش (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۸۰، ۱۲۰ دقیقه)، pH (۳،۵،۷،۹،۱۱)، غلظت اولیه فتالات‌ها (۵،۱۰،۱۵،۲۰،۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) و غلظت نانواکسیدروی و اکسید گرافن (۵۰،۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰،۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) تحت تابش نور مرئی LED مورد مطالعه قرار گرفت.

اندازه‌گیری دی اتیل فتالات

برای اندازه‌گیری دو نوع فتالات از دستگاه HPLC مدل DIONEX ساخته کشور آمریکا با ستون فاز معکوس C18 OCD با اندازه ۴/۶×۵×۲۵۰ با دتکتور UV-VIS در طول موج ۲۳۰ نانومتر استفاده شد. فازهای متحرک برای اندازه‌گیری فتالات شامل استونیتریل (۹۰٪) و متانول

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

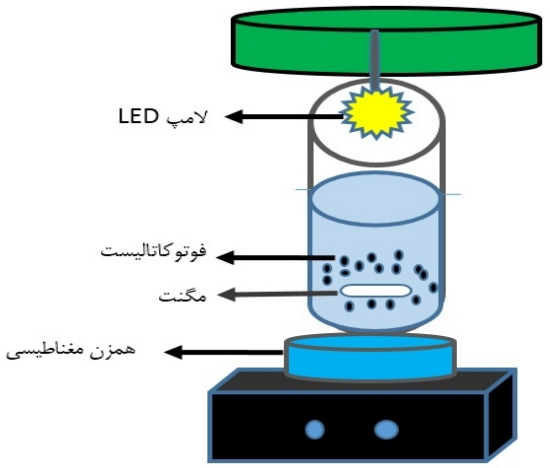
HPLC گرید (۱۰٪) بودند که با دبی ۰/۸ ml/min جریان داشتند (۲۱, ۲۰). راندمان تجزیه از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه C_0 و Ce غلظت فتالات‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون می‌باشد ظرفیت جذب با استفاده از رابطه زیر به‌دست آمد:

$$q_e = \frac{(C_. - C_e)\, V}{M}$$

که در این رابطه، q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب برحسب میلی‌گرم برگرم، C_0 غلظت اولیه محلول قبل از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم برلیتر محلول، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم است. راکتور مورد استفاده در این تحقیق به شکل استوانه با جنس پیرکس و به ارتفاع ۳۰ سانتی متربوده که لامپ LED با توان ۷ وات و طول موج ۴۵۰ نانومتر در قسمت مرکزی آن قرار داشت (شکل شماره ۱). اختلاط این راکتور با استفاده از همزن معناطیسی انجام می‌شد (۲۰).



شکل ۱: شماتیک پایلوت سیستم ناپیوسته مورد استفاده در تحقیق

یافته‌ها

آزمون تعیین سطح ویژه

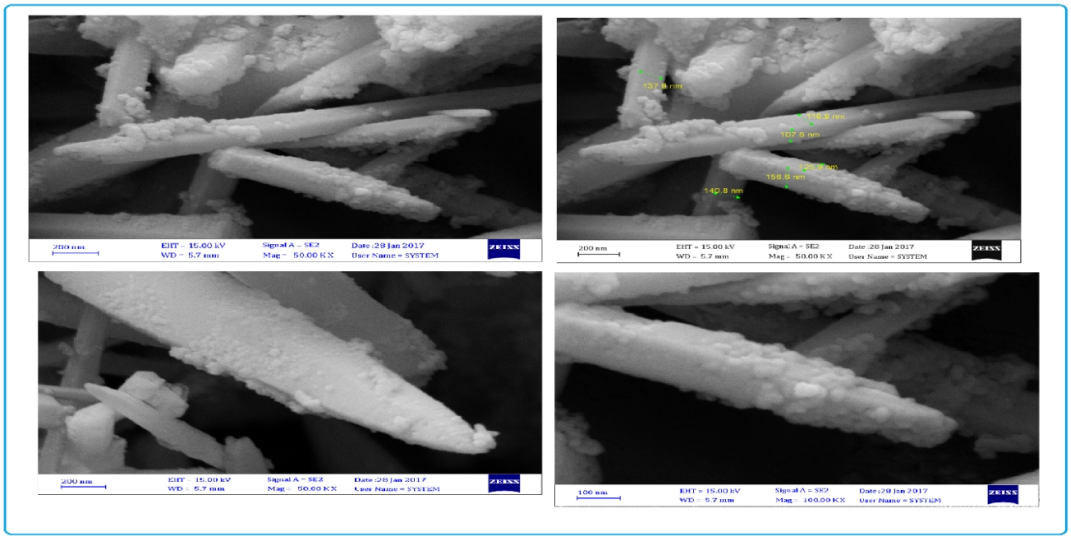
برای تعیین سطح ویژه و تعیین خلل و فرج نانو مواد سنتز شده و همچنین رفتار جذب و واجذب نانو کامپوزیت نمودار جذب و واجذب از نمودار نوع ۲ جذب تبعیت می‌کند. همچنین بر اساس این آنالیز سطح تخلخل ZnO ۱۷/۷۶ مترمربع به ازای هر گرم می باشد و حجم خلل و فرج $0/1402 cm^3 g^-$ می‌باشد.

آنالیز FE-SEM

برای بررسی ساختار ظاهری و اندازه نانو میله‌ها از FE-SEM استفاده گردید. نانو میله‌ها به خوبی بصورت مجزا و جدا از یکدیگر سنتز شده‌اند همچنین شکل ظاهری آن‌ها کاملا میله‌ای و کشیده شده است (شکل ۲). اندازه قطر و طول نانو میله‌ها بطور میانگین و به ترتیب ۶۰-۲۰ نانومتر و ۲۰۰ نانومتر می‌باشد.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]



شکل ۲: تصویر FE -SEM نانو میله های ZnO

بررسی خصوصیات اکسید گرافن:

برای بررسی خصوصیات نانو اکسید گرافن مورد استفاده در تحقیق چند آنالیز پرکاربرد از جمله محاسبه سطح فعال نانو اکسید گرافن انجام شد. که مهمترین فاکتور برای یک جاذب، محاسبه میزان سطح فعال آن جاذب است. سطح فعال برای اکسید گرافن ۴۷۹/۸۷ مترمربع به ازای هر گرم به دست آمد (جدول۲).

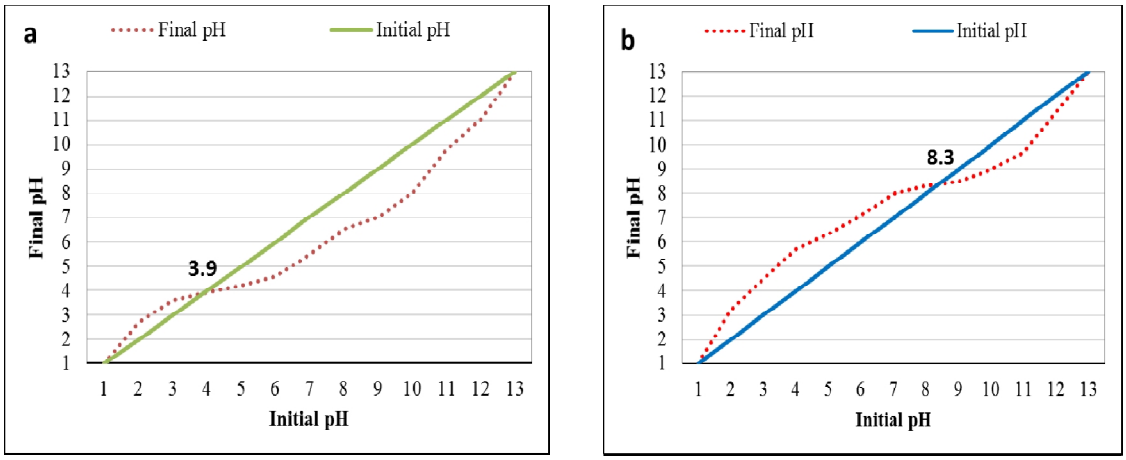
جدول ۲: سطح فعال نانو بیوگرافن

دمای فعال‌سازی	سطح فعال نانو گرافن (متر مربع بر گرم)	
	نمونه در دسترس	میانگین سه آزمایش
۷۸۷/۶۹	۴۷۹/۸۷	۴۸۹/۶۷ ± ۶/۷۲

بر اساس نتایج حاصله، با اصلاح سطحی نانو اکسید گرافن pH_{pzc} این ماده از ۳/۹ به ۸/۳ افزایش یافته است. نتایج حاصل از این تست که با نتیجه آزمون طیف مادون قرمز مبدل فوریر همخوانی دارد، بیانگر اتصال گروه‌های آمینی به سطح نانو بیوگرافن و تشکیل یک مبادله‌کننده آنیونی می‌باشد.

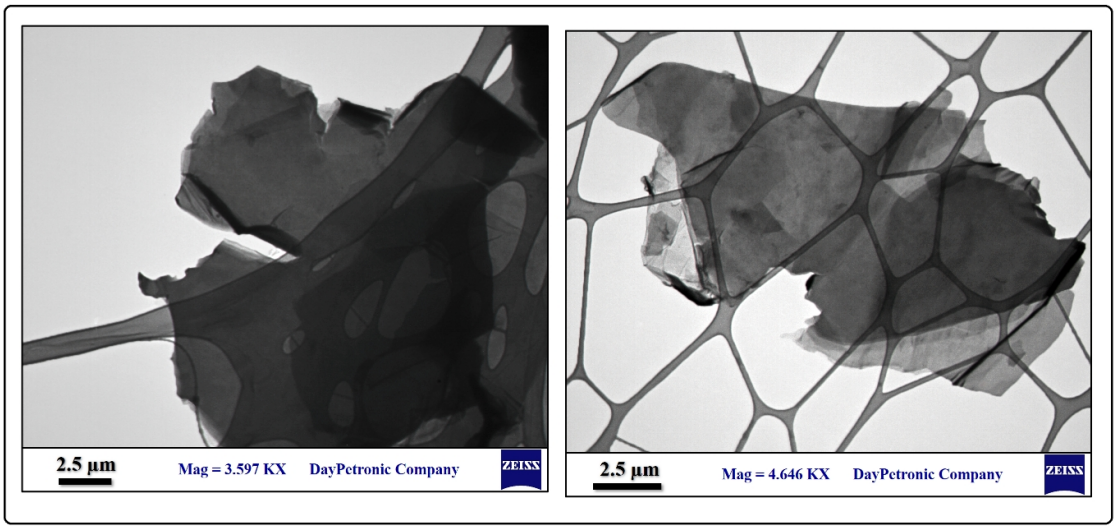
[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]



شکل ۳: pH در نقطه بار صفر الکتریکی(a) نانو بیوگرافن فعال شده در دمای ۷۸۷/۶۹ درجه سلسیوس و (b) نانو بیوگرافن اصلاح شده به روش پیوند گروه-های آمینی.

شکل۴ سمت چپ تصویر TEM نانو بیوگرافن که هدف از آن نشان دادن تعداد لایه‌های تشکیل شده حاصل از فرآیند احیاء دما-شیمیایی می‌باشد. به همین منظور تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف و از زوایای مختلف ارایه شده است.



شکل ۴: TEM اکسید گرافن مورد استفاده جهت حذف EDC

آنالیز RSM جهت تجزیه و تحلیل متغیرهای پاسخ

براساس آنالیز واریانس که در جدول ۳ نشان داده شده است. مدل معنی‌دار بود می‌باشد و متغیرهای غلظت اولیه، دوز و زمان واکنش تاثیر معنی‌داری داشته‌اند. بر همکنش متغیرها هم نشان می‌دهد که مقدار دوز اولیه کاتالیست و زمان ماند در مدل معنی‌دار است.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

جدول ۳: جدول آنالیز واریانس جهت حذف EDC با استفاده از نانو اکسید روی و اکسید گرافن

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Prob > F	p-value
Model	۰/۸۷	۱۴	۰/۰۶۲	۳۳/۷۸	< ۰/۰۰۰۱	
A-pH	۰/۰۱۳	۱	۰/۰۱۳	۷/۲۲	۰/۰۱۶۹	
B-Dose	۰/۳۴	۱	۰/۳۴	۱۸۵/۸۲	< ۰/۰۰۰۱	
C-C in	۰/۱۴	۱	۰/۱۴	۷۶/۱۶	< ۰/۰۰۰۱	
D-Time	۰/۰۴۳	۱	۰/۰۴۳	۲۳/۵۴	۰/۰۰۰۲	
AB	۰/۰۲۳	۱	۱	۱۲/۷۴	۰/۰۰۲۸	
AC	۰/۰۲۲	۱	۰/۰۲۲	۱۲/۱۰	۰/۰۰۳۴	
AD	۷/۸۰۶E-۰۰۳	۱	۷/۸۰۶E-۰۰۳	۴/۲۴	۰/۰۵۷۳	
BC	۳/۳۹۹E-۰۰۷	۱	۳/۳۹۹E-۰۰۷	۱/۸۴۶E-۰۰۴	۰/۹۸۹۳	
BD	۰/۰۱۱	۱	۰/۰۱۱	۶/۱۵	۰/۰۲۵۵	
CD	۹/۵۹۵E-۰۰۳	۱	۹/۵۹۵E-۰۰۳	۵/۲۱	۰/۰۳۷۵	
A^2	۴/۶۲۹E-۰۰۳	۱	۴/۶۲۹E-۰۰۳	۲/۵۱	۰/۰۳۳۷	
B^2	۰/۲۳	۱	۰/۲۳	۱۲۶/۴۳	< ۰/۰۰۰۱	
C^2	۴/۳۰۵E-۰۰۴	۱	۴/۳۰۵E-۰۰۴	۰/۲۳	۰/۶۳۵۷	
D^2	۲/۳۹۸E-۰۰۳	۱	۲/۳۹۸E-۰۰۳	۱/۳۰	۰/۲۷۱۷	
Residual	۰/۰۲۸	۱۵	۱/۸۴۲E-۰۰۳			
Lack of Fit	۰/۰۲۲	۱۰	۲/۲۰۳E-	۰/۲۳۵۱	not significant	
Pure Error	۵/۵۹۰E-۰۰۳	۵	۱/۱۱۸E-۰۰۳			
Cor Total	۰/۹	۲۹				

Std. Dev.	۰/۰۴۳	R-Squared	۰/۹۶۹۳
Mean	۰/۷	Adj R-Squared	۰/۹۴۰۶

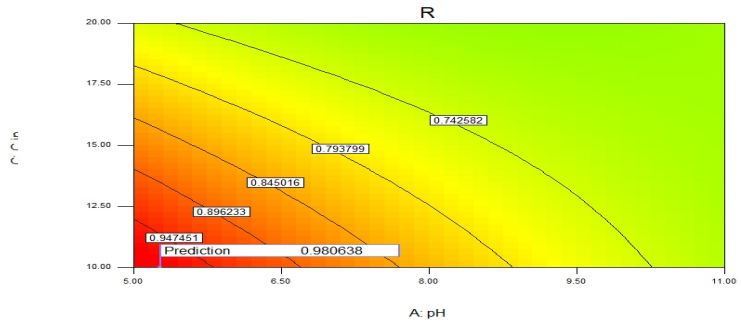
[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

فرمول‌های استخراجی از نرم افزار در زیر نشان داده شده است. فرمول نهایی منتج شده از نرم افزار بر اساس متغیرهای مورد مطالعه به شکل زیر می‌باشد.

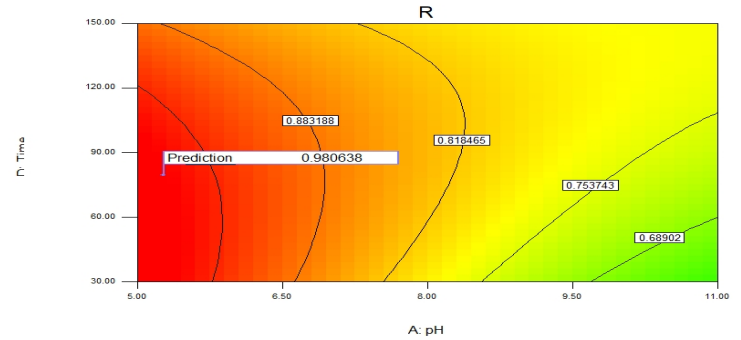
$$R = +0.077316-0.088902 * pH+0.017730 * Dose-0.060769 * C\ in+9.22536E-004 * Time-3.82901E-004 * pH * Dose+3.73149E-003 * pH * C\ in+3.68121E-004 * pH * Time-5.83008E-007 * Dose * C\ in-1.77427E-005 * Dose * Time +1.63260E-004 * C\ in * Time+3.24763E-003 * pH^2-3.68524E-005 * Dose^2+1.58470E-004 * C\ in^2-1.03898E-005 * Time^2$$

شکل ۶ تاثیر زمان ماند و pH را در میزان حذف دی اتیل فتالات را نشان می‌دهد. بیشترین راندمان حذف مربوط به بازه زمانی ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه و pH ۵ تا ۶ می‌باشد.



شکل ۶: تاثیر زمان و pH بر کارآیی حذف DEP(غلظت DEP، ۵۰ mg/l- تحت تابش LED با قدرت ۷ وات)

در شکل۷ تاثیر میزان pH و غلظت آلاینده DEP در کارآیی حذف DEP بررسی شده است. طبق تصویر بیشترین راندمان حذف در محدوده pH بین ۵ تا ۶ و غلظت mg/l ۱۰ دی اتیل فتالات به دست آمده است.

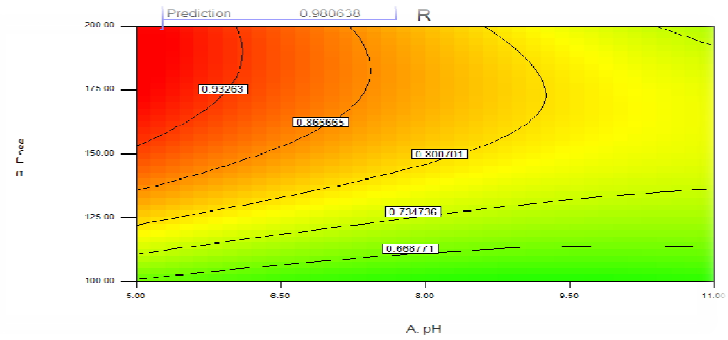


شکل ۷: تاثیر غلظت آلاینده و pH بر کارآیی حذف DEP (غلظت DEP، ۵۰ mg/l- تحت تابش LED با قدرت ۷ وات)

در شکل ۸ تاثیر تغییرات pH و میزان دوز جاذب را بر میزان حذف DEP نشان داده شده است. بیشترین راندمان به دست آمده در محدوده pH ۵ تا ۶ و میزان دوز جاذب بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمده است. با کاهش pH و افزایش دوز جاذب میزان حذف DEP افزایش می‌یابد.

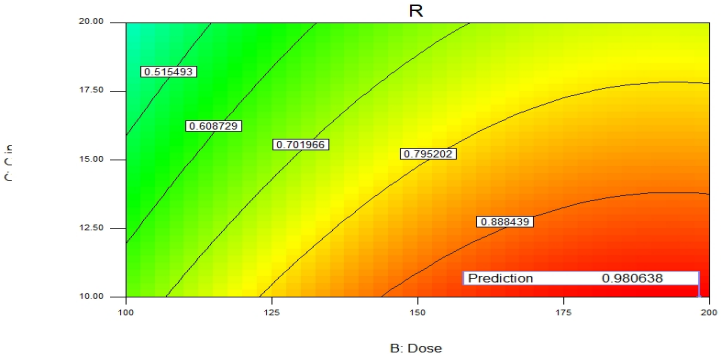
[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]



شکل ۸: تاثیر pH و دوز جاذب بر کارآیی حذف DEP (غلظت DEP، ۵۰ mg/l- تحت تابش LED با قدرت ۷ وات)

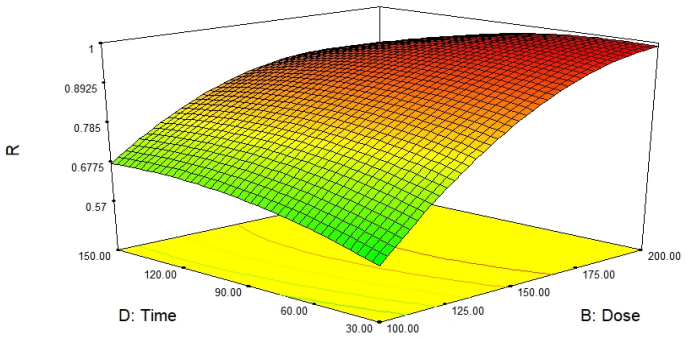
در شکل ۹ میزان دوز جاذب در مقابل میزان غلظت آلاینده DEP بررسی گردید. بیشترین راندمان حذف آلاینده مربوط به میزان دوز ۱۵۰ تا ۲۰۰ mg/l از جاذب و میزان غلظت ۱۰ تا ۱۲ mg/l از آلاینده DEP مشاهده گردید.



شکل ۹: تاثیر دوز جاذب و غلظت آلاینده بر کارآیی حذف DEP(غلظت DEP، ۵۰mg/l- تحت تابش LED با قدرت ۷ وات)

بر همکنش اثر دوز نانوکاتالیست در حذف DEP با استفاده از GO-ZnO/LED در RSM

نتایج حاصل از مطالعه نشان دهنده افزایش کارآیی حذف با افزایش دوز نانوکاتالیست می‌باشد. شکل ۱۰ بر همکنش اثر زمان تماس و دوز نانوکاتالیست درحذف DEP با استفاده از GO-ZnO/LED را در pH برابر ۷ را نشان می‌دهد. مناسب‌ترین دوز نانوکاتالیست برابر ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب گردید.



شکل ۱۰: برهمکنش اثر زمان تماس و دوز نانو کاتالیست در حذف DEP با استفاده از GO-ZnO/LED (pH برابر با ۷ و غلظت اولیه جاذب ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

بحث

در ابتدای فرآیند جذب با توجه به وجود تعداد زیاد مکان-های جذب، تفاوت زیادی بین غلظت ماده جذب شونده موجود در محلول و بر روی سطح جاذب وجود دارد. این تفاوت غلظت سبب افزایش جذب در مراحل اولیه جذب می‌شود. بر اساس نتایج، روند افزایشی بازده جذب DEP پس از زمان تماس یک ساعت به دلیل تجمع استرها بر روی مکان‌های جذب به تدریج کاهش یافت و زمان تعادل در ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده از مطالعه، مشخص گردید که کارآیی حذف در pH اسیدی بیشتر است، با افزایش pH و تراکم یون‌های هیدروکسیل میزان نفوذ نور LED کاهش می‌یابد و همچنین pH بالا سبب افزایش تشکیل یون کربنات شده که اسکاونجر یون OH می‌باشد لذا سبب کاهش میزان تجزیه فتالات خواهد شد (۲۲). طی مطالعه‌ای که Pardeshi و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنل توسط نانوذرات اکسید روی با استفاده از انرژی خورشیدی انجام دادند در شرایط ثابت به این نتیجه رسیدند که pH برابر ۵، pH بهینه جهت حذف فنل می‌باشد. کارآیی حذف فتالات‌ها در pHهای بالاتر، کمی افزایش می‌یابد در pH های قلیایی شارژ بار سطحی نانوذره منفی می‌شود و میزان حذف افزایش می‌یابد؛ اما به طور کلی کارآیی فرآیند فتوکاتالیستی جهت احیاء انواع مختلف ترکیبات با افزایش pH، افزایش می‌یابد (۲۳). علت این امر آن است که پتانسیل باند هدایت در نیمه‌رساناها وابسته به pH محلول می‌باشد. با افزایش pH، پتانسیل Redox باند هدایت منفی‌تر شده و به این ترتیب امکان احیاء ترکیبات بیشتری وجود خواهد داشت . بیشترین کارآیی حذف هر دو نوع فتالات با استفاده از نانوفتوکاتالیست pH اسیدی و برابر ۳ به دست آمد که دلیل این امر تولید رایکال‌های آزاد بیشتر در محیط اسیدی می-تواند باشد. به علت اینکه پتانسیل تجزیه ZnO نسبت به آب کمتر است در نتیجه الکترون‌ها از ZnO به حفره‌های تولید شده فتونی منتقل شده و در اثر خوردگی نوری ZnO اکسیده می‌شود (۲۰). نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تابش میزان کارآیی حذف افزایش پیدا می‌کند. در غلظت اولیه DEP ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز نانوکاتالیست ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد و pH برابر ۵ در زمان ماند ۳۰ دقیقه کارآیی حذف ۶۱/۹۴٪ بوده است که با افزایش زمان به ۱۲۰ دقیقه کارآیی حذف به ۷۴/۴۵٪ افزایش یافت. با افزایش کارآیی حذف فتالات با گذشت زمان به این دلیل است که با گذشت زمان ایجاد حفره (h^+) در سطح نانو ذره بیشتر شده و در نتیجه سطح مقطع جذب و کارآیی حذف نیز افزایش می‌یابد همچنین عداد برخوردها در واحد زمان بیشتر شده در نتیجه کارآیی حذف افزایش می‌یابد (۸).

مدل‌های مختلف برای تجزیه فتوکاتالیستی دو نوع فتالات توسط نرم افزار Design Expert برازش گردید که مدل درجه دوم کمترین مقدار p-value را داشت و مناسب‌ترین مدل بر اساس نتایج آزمایش بود. با توجه به جدول آنالیز میزان F-value مدل برابر با ۶۵/۴۳ می‌باشد و مقدار عددی "Prob > F" کمتر از ۰/۰۵ است؛ بنابراین مدل برازش شده معنی‌دار است و برای پارامترهای A, C, D, AC, AD, BC, مدل معنی‌دار می‌باشد. نرم افزار مدل درجه دو را پیشنهاد می‌کند که کفایت مدل بر اساس آنالیز واریانس چک شده است. Lack-of-fit (LOF) برای یک مدل زمانی اتفاق می افتد که مدل بصورت مناسب پاسخ میانگین بر حسب تابعی از سطح فاکتور را نشان نمی‌دهد. معنی دار نبودن Lack of Fit نشان دهنده قابلیت پیش بینی مناسب مدل می‌باشد؛ که برای مدل برازش شده در این تحقیق برای حذف فتالات مقدار Lack of Fit غیر معنی‌دار می‌باشد که نشان دهنده مناسب بودن مدل برازش شده است. بر اساس نتایج Box-Cox بهترین Lambda برابر ۱/۷ می-باشد که در این مدل برابر ۱ شده است و نشان دهنده معتبر بودن مدل برازش شده می‌باشد. ضریب تغییرات (C.V)،

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

نسبت خطای استاندارد تخمین به متوسط مقدار پاسخ پیش بینی شده است و به عنوان قابلیت تکرار پذیری مدل تعریف می گردد. زمانی یک مدل تکرار پذیر در نظر گرفته می‌شود که مقدار C.V آن کمتر از ۱۰ درصد باشد (۲۰).

نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که بیشترین کارآیی در pH برابر ۵ و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه به‌دست آمد که در این حالت کارآیی بیش از ۹۸٪ برای حذف دی‌اتیل فتالات بود. بر اساس مدل سازی فرآیند با نرم افزار Design Expert نتایج نشان دهنده تبعیت مدل طراحی شده از مدل Quadratic می-باشد (p-value<۰/۰۰۰۱). نتایج حاصل از مطالعه نشان دهنده مناسب‌بودن و کارآمدبودن نانو اکسید روی و اکسید گرافن در حذف DBP می‌باشد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر بخشی از پایان نامه دانشجو خانم سحر حسینی می باشد که با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی سبزوار با کد اخلاق ۹۰/ ۱۳۹۶ انجام شده است. از این رو محققین این مطالعه برخود لازم می‌دانند از معاونت محترم و نیز مسئولین آزمایشگاه که نهایت همکاری را بر ما داشته اند تشکر صمیمانه به عمل آورند.

References

1. Khodadadi M, Al-Musawi TJ, Kamranifar M, Saghi MH, Panahi AH. A comparative study of using barberry stem powder and ash as adsorbents for adsorption of humic acid. Environ Sci Pollut Res 2019;26: 26159-69.
2. Khodadadi M, Saghi MH, Azadi NA, Sadeghi S. Adsorption of chromium VI from aqueous solutions onto nanoparticle sorbent: chitozan-Fe-Zr. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26: 70-82. [In Persian]
3. Khaniabadi YO, Basiri H, Nourmoradi H, Mohammadi MJ, Yari AR, Sadeghi S, Amrane A. Adsorption of Congo Red Dye from aqueous solutions by montmorillonite as a low-cost adsorbent. Int J Chem React Eng 2018;1:1-11.
4. Mohammadi MJ, Khaniabadi YO, Basiri H, Amrane A, Nourmoradi H, Momtazan M, Sadeghi S, Charkhloo E, Gholami-Borujeni F, Jorfi S, Takdastan A. Montmorillonite as adsorbent for the removal of methyl red from aqueous solution. Fresenius Environ Bull 2017; 26:4088-96.
5. Gholami Z, Ghadiri SK, Avazpour M ,Fard MA, Yousefi N, Talebi SS, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions using modified activated carbon prepared from agricultural waste (Populous caspica): optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. Desalination Water Treat 2018;133:177-90.
6. Fang C-r, Long Y-y, Shen D-s. Removal of dibutyl phthalate from refuse from different phases of landfill in the presence of its dominant bacterial strains. Ecol Eng 2014; 71: 87–93.
7. Food and Drug Administration. Safety Assessment of Di (2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) Release from Medical Devices. US Food and Drug Administration, Washington, DC http://wwwfdagov/cdrh/ost/dehp-pvcpd. 2002.
8. Lutterbeck CA, Machado ÊL, Kümmerer K. Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H_2O_2, $UV/Fe_2+/H_2O_2$ and UV/TiO_2 processes. Chemosphere 2015;120:538–46.
9. Jonsson S, Ejlertsson J, Svensson Bh. Transformation of phthalates in younglandfill cells. Waste Manag 2003;23:641–51.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]

10. Kalmykova Y, Moona N, mvall A-MS, rklund KB .Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters. Water Res 2014;56: 246 -57.
11. Castro CA, Osorio P, Sienkiewicz A, Pulgarin C, Centeno A, Giraldo SA. Photocatalytic production of 1O2 and OH mediated by silver oxidation during the photoinactivation of Escherichia coli with TiO_2. J Hazard Mater 2012:172– 81.
12. Donkova B. Catalytic and photocatalytic activity of lightly doped catalysts M: ZnO (M= Cu, Mn). Mater Chem Phys 2010;123:563-8.
13. Gholami M, Farzadkia M, Zandsalimi Y, Sadeghi S, Abouee Mehrizi E. Efficacy of Cr-doped ZnO nanoparticles in removal of reactive black 5 dye from aqueous solutions in presence of solar radiation. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26: 59-69. [In Persian]
14. Zandsalimi Y, Sadeghi S, Reshadmanesh N, Ghahramani E. Efficacy of photocatalytic removal of chromium in the presence of organic matter from aqueous medium by useing TiO_2 nanoparticles synthesized by sol gel. SJKU 2018;22:84-95. [In Persian]
15. Witoon T, Numpilai T, Phongamwong T, Donphai W, Boonyuen C, Warakulwit C, et al. Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO_2 catalyst by adding graphene oxide for CO_2 hydrogenation to methanol. Chem Eng J 2018;334:1781-91.
16. Li B, Liu T, Wang Y, Wang ZJJoc, science i. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. J Colloid Interface Sci 2012;377:114-21.
17. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Di (2-ethylhexyl) phthalate. Agency for Toxic Substances and Disease: Atlanta, GA; 2002.
18. Chan CM, Wong KH, Chung WK, Chow TS, Wong PK. Photocatalytic degradation of di (2-ethylhexyl) phthalate adsorbed by chitin A. Water Sci Technol 2007 56:125-34.
19. Eskandarloo H, Badiei A, Behnajady MA, Ziarani GM. UV-LEDs assisted preparation of silver deposited TiO_2 catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for cleaning polluted water. Chem Eng J 2015;270:158–67.
20. Akbari-Adergani B, Saghi M, Eslami A, Mohseni-Bandpei A, Rabbani MJEt. Removal of dibutyl phthalate from aqueous environments using a nanophotocatalytic Fe, Ag-ZnO/VIS-LED system: modeling and optimization. Environ Technol 2018;39:1566-76.
21. Yuliya K, Moona N, Stro¨mvall A-M, Bjo¨rklund K. Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters. Water Res 2014; 56:246-57.
22. Eslami A, Akbari-Adergani B, A M-B, Rabbani M, MH. S. Synthesis and characterization of a coated Fe-Ag@ ZnO nanorod for the purification of a polluted environmental solution under simulated sunlight irradiation. Mater Lett 2017;197:205-8.
23. Pardeshi SK, Patil AB. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. Sol Energy 2008;82:700-5.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-29]

[DOI: 10.29252/sjku.24.4.1]