

## *Photocatalytic Degradation of Bisphenol A from Aqueous Solutions by ZnO Nanoparticles*

Ramezanali DianatiTilaki<sup>1</sup>,  
Mahdieh Alamgholilu<sup>2</sup>,  
Farzaneh Veisi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>2</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received February 25, 2014 ; Accepted May 24, 2014)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Bisphenol A is a harmful organic compound which is either used or produced in various industries. This compound is resistant to biodegradation. The aim of this study was to determine the photocatalytic degradation of Bisphenol A from aqueous solutions by ZnO nanoparticles.

**Material and methods:** In this experimental study the morphology of nanoparticles was characterized using scanning electron microscope. The volume of sample was determined by Rotatable inscribed Central Composite design (CCD) method. The samples were separately placed under UV radiation in defined amount of nanoparticles and initial concentration of bisphenol A at different operating conditions. The concentrations of bisphenol A were analyzed by UV Spectrophotometer. Data was then analyzed in Minitab V.16.

**Results:** The degradation efficiency of bisphenol A increased when the pH, contact time and loading nanoparticles increased and the concentration of bisphenol decreased. Efficiency of ZnO was found to be better at alkaline pH than acidic conditions. UV/ZnO process was capable of removing bisphenol A to 97%.

**Conclusion:** This study showed that photocatalytic degradation by ZnO nanoparticles in presence of UV is an effective method for removal of bisphenol A.

**Keywords:** ZnO nanoparticles, photocatalytic degradation, bisphenol A

J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(115): 81-92 (Persian).

## تجزیه فتوکاتالیستی بیس فنول A توسط نانو ذره اکسید روی از محیط های آبی

رضانعلی دیانتی<sup>۱</sup>

مهديه علم قلیلو<sup>۲</sup>

فرزانه ویسی<sup>۲</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** بیس فنول A یک ترکیب آلی مضر برای سلامتی می باشد که در مقیاس وسیع در صنایع مختلف استفاده یا تولید می شود. این ترکیب بسیار پایدار و نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم می باشد. لذا هدف از این مطالعه بررسی میزان تجزیه بیس فنول A با استفاده از نانو ذره اکسید روی در حضور اشعه فرابنفش می باشد.

**مواد و روش ها:** مطالعه حاضر از نوع تجربی می باشد. مرفولوژی نانو ذره با استفاده از اسکن میکروسکوپ الکترونی مشخص گردید. تعداد نمونه با استفاده از مدل آماری طرح مرکب مرکزی تثبیت شده تعیین شد. نمونه ها با غلظت مشخص از بیس فنول A و نانو ذره در شرایط بهره برداری متفاوت به صورت مجزا در معرض اشعه UV قرار گرفتند. غلظت بیس فنول A با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه گیری شد. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار Minitab ۱۶ انجام گرفت.

**یافته ها:** نتایج نشان دادند که راندمان تجزیه بیس فنول A با افزایش زمان ماند، دوز نانو ذره، pH و کاهش آلاینده افزایش یافت. در مقادیر pH قلیایی، عملکرد نانو ذرات اکسید روی متفاوت از مقادیر اسیدی است. فرایند UV/ZnO قادر است ۹۷ درصد بیس فنول A را تجزیه نماید.

**استنتاج:** به طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذره اکسید روی در حضور اشعه فرابنفش روشی بسیار موثر برای تجزیه کامل بیس فنول A می باشد.

**واژه های کلیدی:** بیس فنول A، نانو ذره اکسید روی، تجزیه فتوکاتالیستی

### مقدمه

شیمیایی C15H16O2، ماده ای جامد با خاصیت فراریت کم در شرایط دمای محیطی است. قابلیت انحلال آن در آب ۱۲۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر می باشد (۳،۲). این ماده در مقیاس وسیع در صنایع تولید پلاستیک پلی کربناته، اپوکسی رزین، لوازم الکترونیکی، کامپیوترها و پلی استر پلی سلفون و رزین پلی آکریلت کاربرد دارد (۵،۴).

در حال حاضر صنایع علت اصلی آلودگی قسمت وسیعی از منابع مختلف آبی در کره زمین به شمار می آیند. در این میان ترکیبات فنلی که به مقدار بسیار زیاد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرند، به عنوان یک آلاینده مهم زیستی همواره مورد توجه محققان قرار گرفته است (۱). بیس فنول A با فرمول

E-mail: alam.mah67@yahoo.com

مؤلف مسئول: مهديه علم قلیلو - ساری: کیلومتر ۱۸ جاده خزرآباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۱/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۳/۳

بیس فنول A یک آنتی اکسیدان غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده که مقاومت زیادی در مقابل تجزیه شیمیایی از خود نشان می‌دهد و مخاطرات زیادی برای سلامتی انسان و حیوانات دارد. این ماده به عنوان مختل کننده تعادل هورمونی در انسان و سایر حیوانات طبقه بندی می‌شود، حتی در غلظت کم‌تر از ۱ نانوگرم در لیتر فعالیت استروژنیک آن اثبات شده است و باعث اختلالات تولید مثل، تکثیر سلول‌های سرطانی پروستات در انسان، بیماری قلبی، دیابت نوع ۲، ناهنجاری در آنزیم‌های کبد و سرطان سینه می‌شود (۷-۵). گزارشات اخیر نشان داد که تماس با دوز خیلی کم تر از ۰/۰۵ میلی گرم به ازای یک کیلوگرم وزن بدن از بیس فنول A می‌تواند برای بدن خطرناک باشد. همچنین اخیراً محققان نشان دادند که گیرنده‌های استروژنی غشا سلولی می‌توانند در پاسخ فیزیولوژیکی به بیس فنول A در غلظت پیکوگرم بر میلی لیتر تحریک شوند (۱۰-۸).

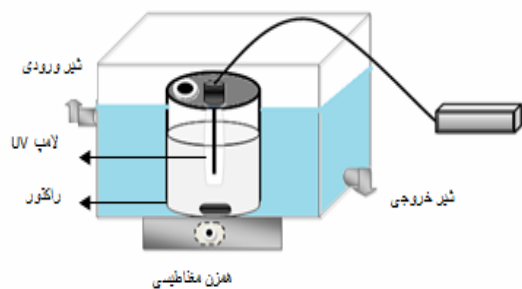
روش‌های مختلفی برای حذف ترکیبات آلی از جمله بیس فنول A وجود دارد. بیش تر روش‌های تصفیه شامل روش‌های اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون مرطوب نظیر هیدرولیز، اکسیداسیون فنتون، التراسونیک و ازناسیون، جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و سوزاندن می‌باشد (۶،۱۱). فرایندهای بیولوژیکی نیاز به زمان طولانی برای تصفیه دارد و در برخی فرایندهای بیولوژیکی لجنی که تخلیه می‌شود مشکلات حاد دیگری برای تجزیه آن‌ها به وجود می‌آید. روش‌های شیمیایی نظیر ازن زنی و فتوفنتون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما ناکارآمدی نسبی حذف بیس فنول A قابلیت آن‌ها را محدود می‌کند (۱۰). اکسیداسیون فتوکاتالیستی در سال ۱۹۷۰ به عنوان یک روش برای حذف مواد آلی و از سال ۱۹۸۰ برای حذف مواد سمی و آلوده کننده آب مورد استفاده قرار گرفت (۱۱). فرایند فتوکاتالیستی توسط نانوذرات، تکنیک پیشرفته‌ای است که با استفاده از آن آلاینده‌های آلی به طور کامل تجزیه شده و از بین می‌روند. محصولات نهائی در این روش

CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O است و به دلیل توانایی آن‌ها در معدنی‌سازی کامل، رنج وسیعی از مواد آلی در دما و فشار محیط بدون تولید مواد مضر، به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (۹،۱۱،۱۲). در این روش از یک منبع نوری استفاده می‌شود و یک جسم نیمه هادی (مانند دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی و ...) به عنوان کاتالیزور به کار گرفته می‌شود (۱۲،۱۳). فتوکاتالیست‌های نیمه رسانا نظیر دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)، اکسیدروی (ZnO)، هماتیت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، کادمیوم سولفات (CdS)، گالیم فسفین (GaP) و غیره قادرند تعداد زیادی از مواد آلی مقاوم را به مواد معدنی بی‌ضرر تبدیل نمایند (۱۱،۱۴). در میان فتوکاتالیست‌های نیمه رسانا نانوذرات اکسید روی (ZnO) به عنوان ترکیبی ارزان، غیر سمی و پایدار با ویژگی جذب پرتو الکترومغناطیسی در طول موج بالا و نزدیک نور مرئی مورد توجه محققان قرار گرفتند. این کاتالیست دارای باند گپ ۳/۲ الکترون ولت بوده و تحت تابش پرتو فرابنفش در محدوده طول موج ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر، حتی در طول نور مرئی قابل تحریک است (۱۵،۱۶). گزارش‌های متعددی در مورد حذف مواد آلی گوناگون توسط ZnO /UV با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی حذف فورفورال به روش فتوکاتالیستی توسط نانوذره اکسید روی گزارش نشده است. لذا این تحقیق با هدف بررسی فرایند فتوکاتالیستی در تجزیه بیس فنول A از محلول‌های آبی توسط اشعه فرابنفش در حضور نانوذره اکسید روی انجام شد. بدین منظور تاثیر فاکتورهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه محلول، غلظت اولیه آلاینده و دوز کاتالیست بر روند انجام فرایند تجزیه فتوکاتالیستی مطالعه گردید.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی بوده که در سیستم ناپیوسته انجام گرفت و در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه‌های دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام شد.

در این مطالعه از راکتوری از جنس پیرکس با حجم ۲ لیتر و قطر ۱۴ سانتی متر و ارتفاع ۱۸ سانتی متر استفاده شد. لامپ UV، ۱۲۵ وات فشار متوسط (ساخت شرکت شکوفان توسعه) در وسط درب راکتور که از جنس فویل آلومینیومی چند لایه است، نصب گردید. سوراخی نیز جهت نمونه برداری در درب راکتور تعبیه شد که در هنگام فرآیند با فویل پوشانده می شود. اطراف راکتور شیشه ای جهت حفاظت در برابر اشعه لامپ UV با فویل آلومینیومی پوشانده می شود. اختلاط در راکتور با استفاده از همزن مغناطیسی و مگنت صورت گرفت. در داخل راکتور ۵/۵ سانتی متر ارتفاع آزاد جهت حرکت مگنت در نظر گرفته شد. جهت خنک سازی راکتور، از ظرفی دیگر در اطراف آن، به عنوان مبرد آبی با قطر حدود ۲ برابر قطر راکتور استفاده شد (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

#### مواد شیمیایی مورد نیاز

نانوذره اکسید روی با مارک US.Nano از شرکت Nano Sany خریداری شد و عکس میکروسکوپی نانوذره نیز تهیه گردید. از بیس فنول A ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. pH محلول های مورد آزمایش توسط اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تنظیم گردید.

#### روش انجام آزمایش:

متغیرهای مورد نظر در این مطالعه شامل زمان تماس، غلظت اولیه بیس فنول A، دوز نانو ذره اکسید

روی و میزان pH می باشد که اثرات این متغیرها بر روی راندمان حذف بیس فنول A توسط فرآیند نانوفتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. جهت حذف ذرات اکسید روی نمونه با دور rpm 1400 به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شده، سپس توسط فیلتر سرنگی ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند. برای انجام آزمایشات محلول استوک بیس فنول A با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. سپس محلول های بیس فنول با غلظت های ۰/۵، ۱، ۲/۵، ۴ و ۵/۵ تهیه شد. اندازه گیری غلظت بیس فنول در نمونه ها مطابق روش استاندارد و توسط دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۷۸ نانومتر انجام گرفت.

#### تعیین حجم نمونه:

تعداد نمونه از مدل طرح مرکب مرکزی تثبیت شده Rotatable inscribed Central Composite design (CCD) برآورد شد. در این مدل چهار متغیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس در نظر گرفته شد. حجم نمونه برای آزمایشات ۳۱ نمونه برآورد شد. در جدول شماره ۱ سطوح متغیرهای انتخابی در فرایند مورد مطالعه آمده است. با توجه به دامنه هر متغیر نقاط مورد نظر با استفاده از فرمول مرتبط با این مدل برآورد شد.

جدول شماره ۱: متغیرهای انتخابی در پنج سطح برای فرایند UV/ZnO

	سطوح				
	-۱/۴۸۳	-۱	۰	+۱	+۱/۴۸۳
X <sub>1</sub>	۳	۴/۵	۶	۷/۵	۹
X <sub>2</sub>	۰/۵	۱	۲/۵	۴	۵/۵
X <sub>3</sub>	۱۵	۳۰	۷۵	۱۲۰	۱۶۵
X <sub>4</sub>	۰/۱۲۵	۰/۲۵	۰/۶۲۵	۱	۱/۳۷۵

#### آنالیز آماری: برای ارزیابی داده های آزمایش از

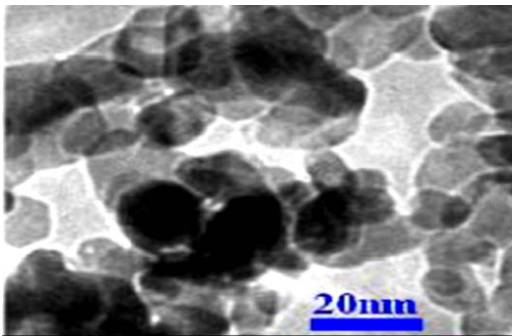
مدل برهم کنش تقاطعی استفاده شد. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک، آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد (۱۷). ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیرکننده میزان حذف بیس فنول A (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد. داده های تحقیق توسط رگرسیون چند جانبه آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز

ضرایب به دست آمده R2 و مقادیر R2 متعادل شده (adjusted-R2) مورد ارزیابی قرار گرفته است که همگی قابل قبول می‌باشند. با توجه به جداول زیر می‌توان فهمید که مدل از معنی‌داری خوبی برخوردار است. لذا در به دست آوردن نتایج هر یک از متغیرها در خارج از مقادیر مربوطه می‌توانیم از اعتبار مدل و فرمول به دست آمده از آن اتکا کنیم.

معادله خط (1):

برای حذف فتوکاتالیستی بیس فنول با ZnO/UV  

$$Y = a_0 + a_1(X_1) + a_2(X_3) + a_3(X_2) + a_4(X_4) + a_5(X_4)^2 - a_6(X_3)$$



تصویر شماره ۲: عکس TEM نانو ذره اکسید روی

تایید مدل پاسخ سطحی

ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در نمودار شماره ۱ آورده شده است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می‌باشد.

واریانس (ANOVA) آنالیز شد که مقدار  $p \geq 0.05$  به عنوان سطح معنی‌داری تعیین شد. قابلیت مدل نهایی به وسیله آنالیز Numerical و RapHica با استفاده از نرم‌افزار ۱۶ Minitab مورد بررسی قرار گرفت. علت استفاده از این مدل آماری به علت هزینه بالای نانوذرات، کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی می‌باشد.

## یافته‌ها

ویژگی‌های نانو ذره اکسید روی:

تصویر شماره ۲، TEM مربوط به نانو ذره اکسید روی را نشان می‌دهد. این تصویر نشان دهنده مرفولوژی یکسان نانوذرات با دامنه اندازه ۲۵-۱۰ نانومتر می‌باشد. پاسخ سیستم آزمایشی انجام گرفت. مدل مرکب مرکزی برای توصیف پاسخ آزمایش تنظیم گردید. بر اساس آزمون آنالیز واریانس داده‌های آزمایش که در جدول شماره ۲ به آن اشاره شده است، مدل به لحاظ آماری برای ZnO/UV با شرایط خطی و مکعبی رابطه معنی‌داری دارد. آنالیز رگرسیون چند وجهی جهت تخمین ضرایب رگرسیون بر روی داده‌های آزمایش انجام شد. ضرایب محاسبه شده برای مدل با p-values مربوطه در جدول شماره ۳ آورده شده است. یک روش حذف معکوس به کار گرفته شد و واژه‌های غیر معنی‌دار به لحاظ آماری  $P < 0.05$  از مدل مکعبی حذف گردید و مدل نهایی مطابق معادله خط (۱) جدول به دست آمد. کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از

جدول شماره ۲: نتایج آنالیز واریانس داده‌های مورد آزمایش در سطوح مختلف برای ZnO/UV

منبع	(درجه آزادی) DF	(مجموعه مربعات ترتیبی) Seq SS <sup>2</sup>	مجموعه مربعات تعدیل یافته Adj SS	Adj MS	F	سطح معنی داری
رگرسیون	۱۴	۸۷۲۸/۶	۸۷۲۸/۶	۶۲۳/۴۷	۷/۶۴	۰/۰۰۰
خطی <sup>۳</sup>	۴	۶۶۷۹/۸	۶۶۷۹/۸	۱۶۶۹/۹۶	۲۰/۴۶	۰/۰۰۰
مجدرو (مربع) <sup>۴</sup>	۴	۹۱۹/۹	۹۱۹/۸۹	۲۲۹/۹۷	۲/۸۲	۰/۰۶۱
برهم کنش <sup>۵</sup>	۶	۱۱۲۸/۹	۱۱۲۸/۸۸	۱۸۸/۱۵	۲/۳	۰/۰۸۵
خطای باقیمانده	۱۶	۱۳۰۶/۲	۱۳۰۶/۱۸	۸۱/۶۴	-	-
خطای خالص	۶	۳/۴	۳/۴۳	۰/۵۷	-	-
کل	۳۰	۱۰۰۳۴/۸	-	-	-	-

1. DF = degrees of freedom

2. Seq SS = sequential sum of square

3. Linear

4. Square

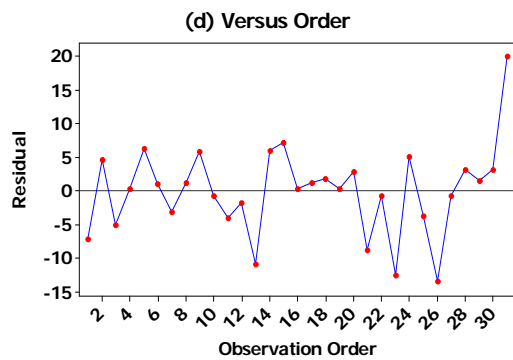
5. Interaction

جدول شماره ۳: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد

حذف فتوکاتالیستی بیس فنول با ZnO/UV

واژه	ضریب	ضریب تخمین	خطای استاندارد	F-value	سطح معنی داری
ضریب ثابت	A <sub>۰</sub>	۶۶/۷	۳/۴۱	۱۹/۵۳	۰/۰۰۰
X <sub>۱</sub>	A <sub>۱</sub>	۱۰/۱	۱/۸۴۴	۵/۴۹	۰/۰۰۰
X <sub>۲</sub>	A <sub>۲</sub>	۱۱/۵۴۱	۱/۸۴۴	۶/۲۵۸	۰/۰۴۴
X <sub>۳</sub>	A <sub>۳</sub>	-۴/۰۴	۱/۸۴۴	۲/۱۹۱	۰/۰۰۰
X <sub>۴</sub>	A <sub>۴</sub>	۵/۱۲	۱/۸۴۴	۲/۷۷۹	۰/۰۱۳
X <sub>۱</sub> ×X <sub>۲</sub>	A <sub>۵</sub>	۶/۸۱۲	۲/۲۵۹	۳/۰۱۶	۰/۰۰۸
X <sub>۲</sub> ×X <sub>۳</sub>	A <sub>۶</sub>	-۴/۵	۱/۶۹	۲/۶۶۴	۰/۰۱۷

S = ۹/۰۳۵    R-Sq = ۷۸۷    R-Sq(adj) = ۷۵۶



نمودار شماره ۱: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده توسط مدل پاسخ سطحی

تحلیل نمودار باقیمانده ها برای مناسبت مدل:

در تحلیل آزمایش ها و استفاده از مدل های خطی تمام کارها با داشتن فرض های زیر انجام می شود که این فرض ها عبارتند از:

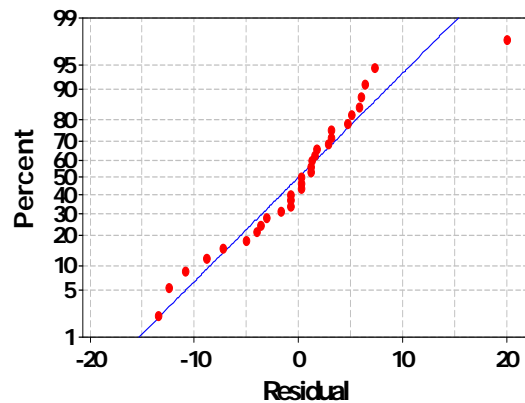
۱. باقیمانده ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر باشند.
۲. واریانس ثابت  $\sigma^2$  باشند.
۳. باقیمانده ها مستقل باشند.

در صورت درستی این سه فرض است که مدل انتخاب شده معتبر است در غیر این صورت باید مدل دیگری انتخاب شود. بررسی درستی این فرض ها توسط نمودارها انجام می گیرد.

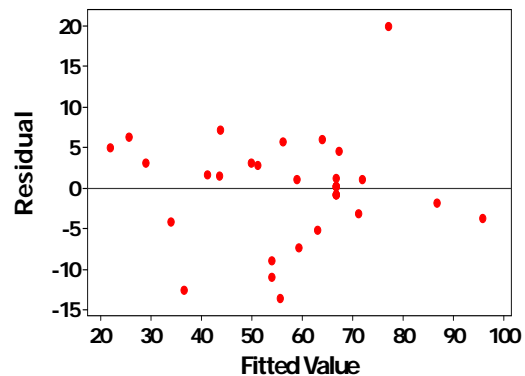
۱. نمودارهای a و b: این نمودارها برای بررسی نرمال بودن باقیمانده ها هستند. نمودار a، P-P است که خط وسط نیم ساز ربع اول مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال است و نقاط قرمز باقیمانده ها که اگر این نقاط قرمز به خط نزدیک باشند بیان کننده نرمال بودن باقیمانده هاست. در نمودار بالا انحرافی در نرمال بودن باقی مانده ها دیده نمی شود. نمودار b که هیستوگرام باقیمانده ها است نیز همین را بیان می کند.

۲. نمودار c: این نمودار که پراکنش باقیمانده ها نسبت به مقادیر برازش داده شده است برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقیمانده هاست، در صورتی در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می شود. در نمودار c روند خاصی که بیان-

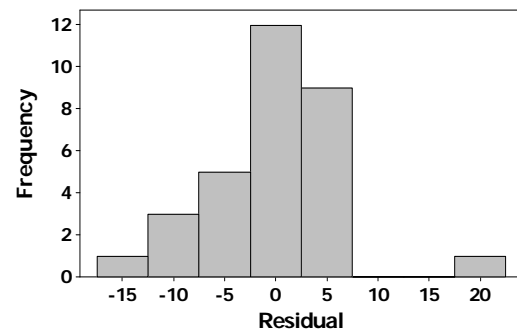
(a) Normal Probability Plot



(b) Versus Fits



(c) Histogram



## بحث

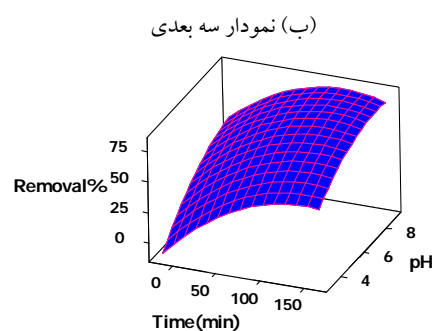
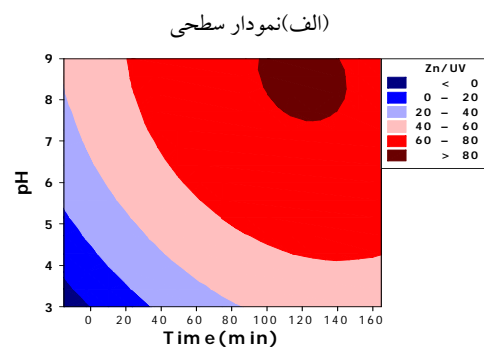
در این مطالعه پارامترهای مورد مطالعه برای فرایند ZnO/UV، زمان، غلظت بیس فنول A، دوز نانوذره و pH در نظر گرفته شد. اثر تغییرات غلظت بیس فنول A بر عملکرد نانوذرات اکسید روی

در این روش آماری کلیه متغیرها به صورت همزمان و ترکیبی مورد بررسی قرار می‌گیرند، بنابراین باید در بین آزمایشات طراحی شده توسط نرم‌افزار آزمایشاتی که کلیه متغیرهای آن به جز غلظت یکسان می‌باشد را مقایسه کرد تا بتوان اثر غلظت را بررسی کرد. با توجه به جدول شماره ۴ در آزمایشات فتوکاتالیستی در حضور اشعه فرابنفش در آزمایشات شماره ۱ و ۲۶ در pH ۵ و دوز کاتالیست ۱ گرم در لیتر و مدت زمان ۳۰ دقیقه با غلظت آلاینده ۱ و ۴ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف به ترتیب ۵۵ و ۴۰ درصد به دست آمد و یا در آزمایشات شماره ۱۹ و ۲۰ در pH ۶ و دوز اکسید روی ۰/۶۲۵ گرم در لیتر در مدت زمان ۷۵ دقیقه با غلظت آلاینده ۲/۵ و ۵/۵ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب ۶۷ و ۵۲ درصد به دست آمد. بنابراین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت بیس فنول A کارایی فرایند کاهش می‌یابد. علت اصلی این است که تشکیل رادیکال هیدروکسیل برای مقدار کاتالیست اضافه شده، ثابت است. بنابراین رادیکال هیدروکسیل در دسترس برای تجزیه غلظت‌های بالای بیس فنول A ناکافی است. علاوه بر این در غلظت‌های بالای بیس فنول A، غلظت ترکیبات واسطه هم بالا است که برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده باهم رقابت می‌کنند (۱۸). نتایج مشابهی در مطالعه‌ای که از نانوتیوب‌های TiO<sub>2</sub> برای تجزیه ۴-کلروفنل استفاده شده بود مشاهده شد که نشان دادند که فرایند فتوکاتالیستی در غلظت‌های پایین ۴-کلروفنل موثرتر بوده که به جفت حفره‌های الکترونی کافی و گونه‌های فعال تشکیل شده نسبت داده شده است (۱۹). هم چنین با

کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی‌شود پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود.

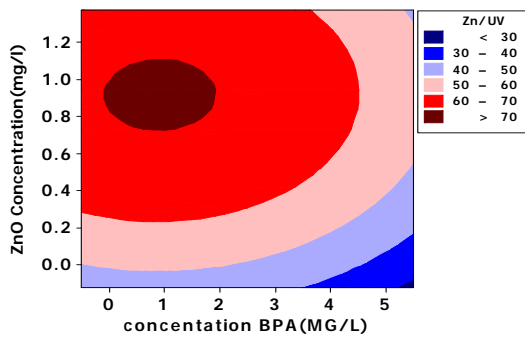
۳. نمودار d: این نمودار پراکنش باقیمانده‌ها نسبت به ترتیب زمان جمع‌آوری داده‌ها، برای بررسی استقلال بین باقیمانده‌ها است. در صورت مشاهده نشدن هر گونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در نمودار d روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کرد دیده نمی‌شود. بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض‌های مورد نظر مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب بوده است.

با توجه به نمودار شماره ۲ برای حذف فتوکاتالیستی بیس فنول A با استفاده از فرایند ZnO/UV نتایج زیر حاصل گشت. حذف فتوکاتالیستی بیس فنول A با استفاده از فرایند ZnO/UV با افزایش pH و دوز نانوذره و زمان تماس و کاهش غلظت بیس فنول A افزایش می‌یابد و راندمان حذف بسیار خوبی مشاهده شد.

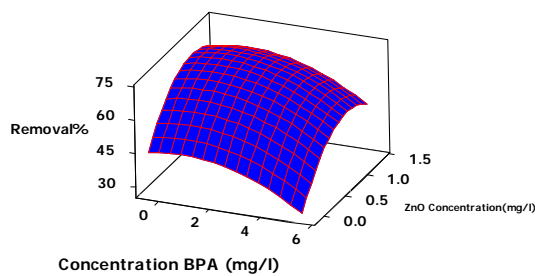


نمودار شماره ۲: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای ZnO/UV به صورت سطحی (الف) و سه بعدی (ب) با غلظت بیس فنول A ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر و ۰/۶۲۵ گرم در لیتر

(الف) نمودار سطحی



(ب) نمودار سه بعدی



نمودار شماره ۳: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای ZnO/UV به صورت سطحی (الف) و سه بعدی (ب) با زمان تماس ۷۵ دقیقه و  $pH=9$

اثر تغییرات  $pH$  بر عملکرد نانوذرات در حذف بیس فنول A با توجه به جدول شماره ۴ در آزمایشات شماره ۲۳، ۴ و ۳۱، راندمان حذف آلاینده با غلظت ۲/۵ میلی گرم در لیتر و دوز کاتالیست ۰/۶۲۵ گرم در لیتر در مدت زمان ۷۵ دقیقه، در  $pH$  های مختلف ۳، ۶ و ۹ به ترتیب ۲۴، ۶۷ و ۹۷ به دست آمد. از نتایج این آزمایشات به خوبی می توان فهمید که راندمان حذف بیس فنول A با استفاده از نانوذرات اکسید روی در حضور اشعه فرابنفش با افزایش  $pH$  افزایش پیدا کرده است و بیش ترین کارایی حذف در  $pH$  قلیایی مشاهده شد. در نمودار شماره ۴ نیز افزایش راندمان را با افزایش  $pH$  مشاهده می کنیم.

تغییر  $pH$  محلول منجر به شارژ مثبت یا منفی نانوذرات اکسید روی شده که در نتیجه بر عملکرد تجزیه ای نانوذرات تاثیر گذار است (۲۳). در مقادیر  $pH$

مطالعات Sahu و chun-li دارد (۲۰، ۲۱). در این روش آماری توانایی بررسی اثر متغیرها به صورت خطی و مجذور مربع و تداخلی را داریم ولی در کلیه آزمایشات متغیر غلظت فقط به صورت خطی معنی دار بود و در حالت مجذور مربع (غلظت  $\times$  غلظت) و تداخلی (اثر غلظت  $\times$  زمان و دوز نانوذره و  $pH$ ) همگی بی معنی بوده اند یعنی تاثیری بر روی راندمان حذف نداشته اند (۲۳). همان گونه که در نمودار شماره ۳ مشاهده می کنیم، با افزایش غلظت، راندمان کاهش می یابد.

جدول شماره ۴: راندمان حذف بیس فنول A توسط فرایند

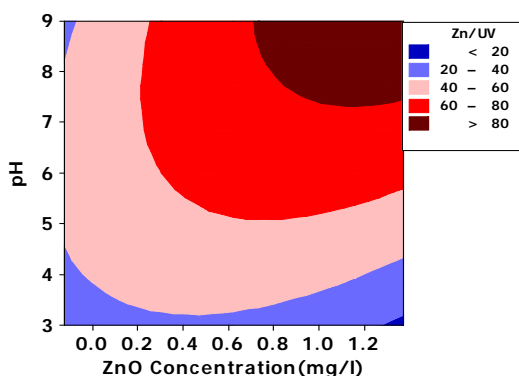
فتو کاتالیستی ZnO/UV

شماره آزمایش	$pH$ ( $X_1$ )	غلظت اولیه بیس فنول ( $mg/l$ ) ( $X_2$ )	زمان تماس ( $X_3$ ) (دقیقه)	دوز اکسید روی ( $X_4$ ) (gr/l)	راندمان حذف (درصد)	مقدار پیش بینی شده
۱	۷/۵	۱	۳۰	۱	۵۶	۵۸
۲	۶	۰/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۷۲	۶۷
۳	۷/۵	۱	۱۲۰	۰/۲۵	۵۸	۶۵
۴	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۷	۶۶
۵	۶	۲/۵	۱۵	۰/۶۲۵	۳۲	۲۸
۶	۴/۵	۴	۱۲۰	۱	۳۹	۴۳
۷	۴/۵	۱	۱۲۰	۱	۵۶	۶۳
۸	۶	۲/۵	۱۶۵	۰/۶۲۵	۷۳	۶۴
۹	۴/۵	۱	۱۲۰	۰/۲۵	۶۲	۵۳
۱۰	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۶	۶۶
۱۱	۴/۵	۴	۳۰	۰/۲۵	۳۰	۳۳
۱۲	۷/۵	۴	۱۲۰	۱	۸۵	۸۶
۱۳	۷/۵	۴	۱۲۰	۰/۲۵	۴۳	۵۳
۱۴	۶	۲/۵	۷۵	۱/۳۷۵	۷۴	۶۲
۱۵	۴/۵	۴	۱۲۰	۰/۲۵	۳۱	۳۱
۱۶	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۷	۶۶
۱۷	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۸	۶۶
۱۸	۴/۵	۱	۳۰	۰/۲۵	۴۳	۴۴
۱۹	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۷	۶۶
۲۰	۶	۵/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۵۴	۴۶
۲۱	۷/۵	۱	۳۰	۰/۲۵	۴۵	۵۰
۲۲	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۶	۶۶
۲۳	۳	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۲۴	۲۹
۲۴	۴/۵	۴	۳۰	۱	۲۷	۲۲
۲۵	۷/۵	۱	۱۲۰	۱	۹۲	۹۷
۲۶	۷/۵	۴	۳۰	۱	۴۱	۵۹
۲۷	۶	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۶۶	۶۶
۲۸	۷/۵	۴	۳۰	۰/۲۵	۵۳	۴۸/۵
۲۹	۶	۲/۵	۷۵	۰/۱۲۵	۴۳	۴۲
۳۰	۴/۵	۱	۳۰	۱	۳۲	۳۱
۳۱	۹	۲/۵	۷۵	۰/۶۲۵	۹۷	۹۵

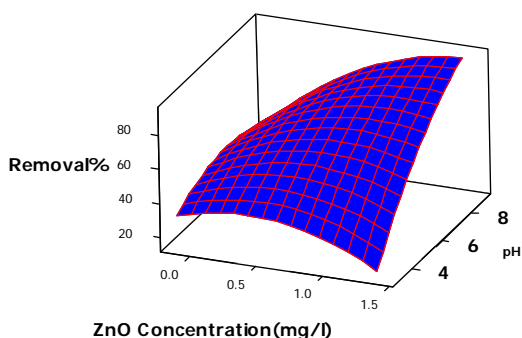


راندمان حذف با افزایش زمان تماس، افزایش و با گذشت زمان، روند افزایشی راندمان حذف آلاینده کاهش یافت. این امر را می‌توان به دلیل تجزیه سریع آلاینده توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی الکترونی نانوذرات اکسید روی دانست. با افزایش زمان ماند، اگرچه روند برانگیختگی نانوذرات اکسید روی و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل کاهش نیافته، اما به دلیل تشکیل ترکیبات آلی واسط ناشی از تجزیه آلاینده، مقداری از رادیکال‌های آزاد تولید شده، صرف تجزیه این ترکیبات شده و در نتیجه از میزان حذف آلاینده کاسته می‌شود (۲۴). در نمودار شماره ۵ مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان تماس راندمان حذف کاهش می‌یابد.

(الف) نمودار سطحی

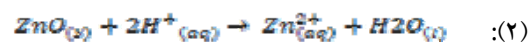


(ب) نمودار سه بعدی



نمودار شماره ۴: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای فرایند ZnO/UV به صورت سطحی (الف) و سه بعدی (ب) با زمان تماس ۷۵ دقیقه و غلظت بیس فنول ۵/۲ A میلی‌گرم در لیتر

قلیایی، رفتار نانو ذرات اکسید روی متفاوت از مقادیر اسیدی است. هنگامی که کاتالیست روی در معرض فوتون‌های با انرژی برابر یا بیش تر از انرژی حفره خالی قرار می‌گیرند، جفت‌های الکترونی به وجود می‌آید. در pH خنثی و قلیایی، الکترون‌های آزاد شده توانایی واکنش با اتم اکسیژن را داشته که در نتیجه اتم اکسیژن از فرم O<sub>2</sub> به فرم O<sub>2</sub><sup>-</sup> تبدیل می‌گردد. حفره الکترونی به وجود آمده از مولکول‌های ماده آلی یک الکترون جدا نموده و آن را به فرم R<sup>+</sup> تبدیل می‌نماید و یا با مولکول H<sub>2</sub>O یا OH<sup>-</sup> موجود واکنش داده و تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) می‌نماید که در نتیجه منجر به تجزیه ماده آلی می‌گردد. در مقادیر pH اسیدی (رابطه ۲)، نانوذره اکسید روی به دلیل از دست دادن اکسیژن خود در آب محلول شده و در نهایت خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهد (۲۴). در این آزمایش pH فقط به صورت خطی بر روی راندمان حذف تاثیر گذاشته و به صورت مجذور مربع و تداخلی هیچ تاثیری بر راندمان حذف نداشته است. نتایج حاصل با نتایج مطالعات Chun-li و همکاران (۲۱)، Sahu و همکاران (۲۰) مطابقت دارد. در پژوهشی که Kuo و همکاران در سال ۲۰۰۶ انجام دادند بیان کردند که کارایی حذف ۴-کلرو فنل طی فرایند فتوکاتالیستی با کاتالیست کائولینیت با افزایش pH از ۳ به ۱۱، به دلیل افزایش غلظت OH<sup>-</sup>، افزایش می‌یابد (۲۲).

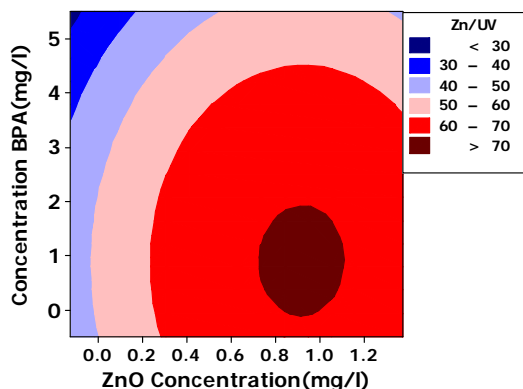


#### تاثیر تغییرات زمان بر حذف بیس فنول A

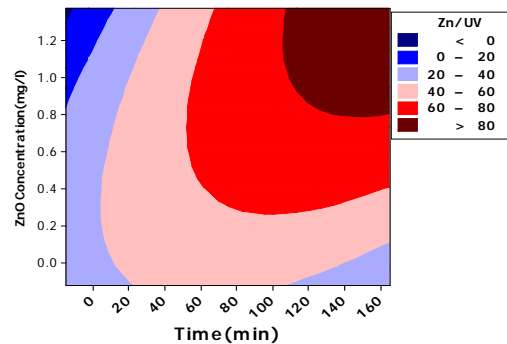
با توجه به جدول شماره ۴ در آزمایشات شماره ۵، ۱۶ و ۸ کلیه متغیرها به جز زمان ماند ثابت می‌باشد. در این آزمایشات که غلظت بیس فنول ۵/۲ میلی‌گرم در لیتر، pH = ۶ و دوز کاتالیست ۰/۶۲۵ گرم در لیتر می‌باشد، در مدت زمان ۱۵، ۷۵ و ۱۶۵ دقیقه راندمان حذف به ترتیب ۳۲، ۶۷ و ۷۳ درصد به دست آمد. در کلیه آزمایشات

افزایش میزان تولید جفت حفره‌های الکترونی و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. بنابراین پیشرفت فرایند فتوکاتالیستی ایجاد می‌گردد. ولی با توجه به آزمایشات اگر مقدار نانوذره از حدی بالاتر رود، دیگر تاثیری روی حذف نخواهد داشت و حتی باعث کاهش راندمان حذف می‌شود که می‌تواند به دلیل کدورت ایجاد شده توسط خوشه‌های کاتالیست بیش از حد باشد که موجب کاهش نفوذ پرتو و افزایش اثر پراکندگی UV می‌گردد (۱۹). همچنین مطالعه‌ای که توسط دیانته و همکاران انجام گرفت گزارش نمودند که با افزایش میزان کاتالیست، به علت افزایش کدورت در سوسپانسیون، کاهش در نفوذ پرتو UV رخ می‌دهد که می‌تواند باعث کاهش کارایی حذف گردد که با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۱۲). تحقیق دیگری توسط Goel و همکارانش در سال ۲۰۱۰ به منظور تصفیه فاضلاب حاوی ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده ۴-کلرو فنل به روش تلفیقی بیولوژیکی-فتوکاتالیستی با استفاده از نور UV انجام شد، دوزهای ۱ تا ۶ گرم بر لیتر از کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم استفاده شد. نتایج نشان دادند که راندمان‌های حذف از ۶۰ تا ۷۵ درصد به غلظت کاتالیست بستگی دارد (۲۵). در نمودار شماره ۶ افزایش راندمان با افزایش دوز نانوذره مشاهده می‌کنیم ولی اگر دوز نانوذره از یک حدی بالاتر رود راندمان کاهش می‌یابد.

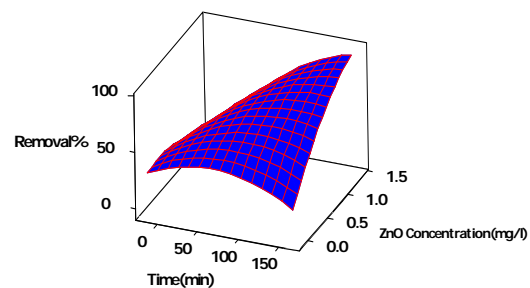
(الف) نمودار سطحی



(الف) نمودار سطحی



(ب) نمودار سه بعدی



نمودار شماره ۵: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای ZnO/UV به صورت سطحی (الف) و سه بعدی (ب) با غلظت بیس فنول 5/2 میلی‌گرم در لیتر و  $\text{pH} = 6$

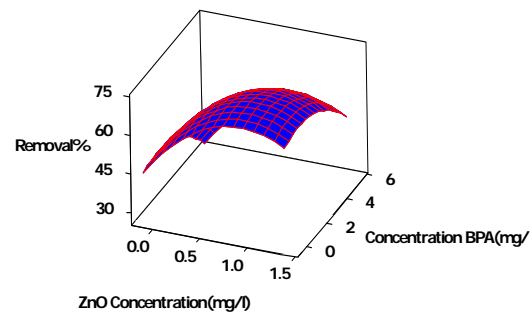
تاثیر تغییرات دوز نانوذره اکسید روی بر حذف بیس فنول A با توجه به جدول شماره ۲ که آزمایشات طراحی شده برای فرایند فتوکاتالیستی در حضور پرتو فرابنفش می‌باشد، آزمایشات شماره ۲۹، ۴ و ۱۴ که به ترتیب دوز نانوذره آنها ۰/۱۲۵، ۰/۶۲۵ و ۱/۳۷۵ گرم در لیتر بوده و بقیه متغیرهای آن‌ها ثابت بوده است، راندمان حذف در این آزمایشات به ترتیب ۴۳، ۶۷ و ۷۴ درصد به دست آمده است. همچنین از جمله در آزمایشات شماره ۱ و ۲۱، کلیه متغیرها به جز دوز نانوذره ثابت می‌باشد که در این آزمایشات با افزودن دوز نانوذره، راندمان حذف بیس فنول A افزایش می‌یابد که همین امر باعث مثبت شدن و معنی دار شدن  $X_4$  به صورت خطی می‌شود. مطالعات زیادی اثبات کرده‌اند که میزان حذف به طور قابل توجهی به تعداد مکان‌های فعال و جذب نور توسط کاتالیست بستگی دارد و دوز مناسب کاتالیست موجب

بنابراین بر اساس آزمایشات انجام گرفته شرایط بهینه حذف برای ماده بیس فنول A در  $\text{pH}=9$ ، دوز کاتالیست  $0.625$  گرم در لیتر و غلظت آلاینده  $2/5$  میلی گرم در لیتر و زمان تماس  $75$  دقیقه با راندمان حذف  $97$  درصد به دست آمد.

## سپاسگزاری

بدین وسیله از همکاری و مساعدت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تامین بودجه انجام پژوهش کمال تشکر و قدردانی به عمل می آید.

(ب) نمودار سه بعدی



نمودار شماره ۶: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای فرایند  $\text{ZnO}/\text{UV}$  به صورت سطحی (الف) و سه بعدی (ب) با زمان تماس  $75$  دقیقه و  $\text{pH}=6$

## References

- Mohammadi SA, Movahedian AH. P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/ fenton technology. *Water and Wastewater* 2011; 22(4(80)): 43-49.
- Staples CA, Dorn PB, Klecka GM, O'Block ST, Harris LR. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 1998; 36(10): 2149-2173.
- Jafari A, Pourkabirah Abasabadi R, Salehzadeh A. Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in hamadan city of iran. *Iran J Environ Health sci Eng* 2009. 6(2): 89-96.
- Rezaee M, Yamini Y, Shariati S, Esrafil A, Shamsipur M. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. *J Chromatogr A* 2009; 1216(9): 1511-1514.
- Yin H, Zhou Y, Xu J, Ai S, Cui L, Zhu L. Amperometric biosensor based on tyrosinase immobilized onto multiwalled carbon nanotubes-cobalt phthalocyanine-silk fibroin film and its application to determine bisphenol A. *Anal Chim Acta* 2010; 659(1-2): 144-150.
- Mohapatra DP, Brar SK, Tyagi RD, Surampalli RY. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge--fate of bisphenol A. *Chemosphere* 2010; 78(8): 923-941.
- Bolong N, Ismail AF, Salim MR, Rana D, Matsuura T, Tabe-Mohammadi A. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater. *Separation and Purification Technology* 2010; 73(2): 92-99.
- Manshour M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Investigation of Effective Factors for Fenton like Process in Para-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions. *Iranian J Health Environ* 2011; 3(4): 381-388.
- Moonsiri M, Rangsunvigit P, Chavadej S, Gulari E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. *Chemical Engineering Journal* 2004, 97: 241-248.

- 
10. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(Suppl 2): 129-138 (Persian).
  11. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (tio2) nanoparticles for removal of furfural from water. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
  12. Dyanati-Tilaki RA, Zazouli MA, Yazdani J, Alam-Ghaliloo M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 196-201 (Persian).
  13. Inoue M, Masuda Y, Okada F, Sakurai A, Takahashi I, Sakakibara M. Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions. *Water Res* 2008; 42(6-7): 1379-1386.
  14. Cheng Y, Sun H, Jin W, Xu N. Corresponding author contact information Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 2007; 128(2-3): 127-133.
  15. Rahmani AR, Enayati Movafagh A. Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO<sub>2</sub> process. *Water and wastewater* 2006; 17(2(58)): 32-37.
  16. Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee AR, Hashemian J. Photocatalytic removal of escherichia coli and streptococcus faecalis from water using immobilized ZnO nanoparticles. *Qom Univ Med Sci J* 2013; 6(4): 24-35 (Persian).
  17. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the box-benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2009; 150(1): 15-24.
  18. Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z, Hussein MZ. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *J Hazard Mater* 2009; 168(1): 57-63.
  19. Alimoradzadeh R, Assadi A, Nasser S, Mehrasbi MR. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NiO process in aqueous solution. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2012; 9(1): 12.
  20. Kumar Sahu A, Chandra Srivastava V, Deo Mall I, Lataye DH. Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. *Eparation Science and Technology* 2008; 43(5): 1239-1259.
  21. Chun-li K, Xiao-jian T, Xin-qian J, Ping G, Fumin Q, Xue-yu L. Degradation of Furfural by UV/O<sub>3</sub> Technology. *Chem Res Chinese Universities* 2009; 25(4): 451-454.
  22. Kuo SL, Liao CJ. Solar Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Kaolinite Catalysts. *Journal of the Chinese Chemical Society* 2006; 53(5): 1073-1083.
  23. Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla HD. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 2002; 76(4-2): 235-246.
  24. Dehghani fard E, Jonidi Jafari A, Rezaee Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iran J Health Environ* 2012; 5(3): 167-178.
  25. Goel M, Chovelon JM, Ferronato C, Bayard R, Sreerishnan TR. The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *J Photochem Photobiol B* 2010; 98(1): 1-6.