



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## تخریب کاتالیزوری تری کلوسان با استفاده از سیستم ترکیبی نور زنون -TiO<sub>2</sub>@GO: بهینه‌سازی پارامترهای اولیه

- نجمه گلچین پور<sup>۱</sup>، نوشین راستکاری<sup>۲</sup>، رامین نبی زاده نودهی<sup>۳</sup>، علی آذری<sup>۴</sup>، الناز ایروانی<sup>۵</sup>، کامیار یغمائیانی<sup>۳،۱\*</sup>
- ۱- مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
  - ۲- مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
  - ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
  - ۴- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهیدبهشتی، تهران، ایران
  - ۵- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: تری کلوسان از جمله موادی است که به‌عنوان ضد میکروب در بسیاری از مواد دارویی و محصولات مراقبت شخصی به کار می‌رود. اثرات سوئی مانند کاهش میزان هورمون تیروئید، مقاومت به آنتی‌بیوتیک‌ها و افزایش خطر سرطان پوست برخی از مشکلات حضور این آلاینده در محیط است. مطالعه حاضر به بررسی کارایی فرایند نانوفتوکاتالیستی Xe/TiO<sub>2</sub>@GO در حذف تری کلوسان از محیط‌های آبی پرداخته است.

۹۶/۰۷/۲۳

تاریخ دریافت:

۹۶/۱۰/۱۲

تاریخ ویرایش:

۹۶/۱۰/۱۹

تاریخ پذیرش:

۹۶/۱۲/۱۶

تاریخ انتشار:

روش بررسی: در مطالعه حاضر کاتالیزور TiO<sub>2</sub>@GO سنتز و مشخصات ساختاری آن با تکنیک‌های SEM، EDX و FTIR تعیین گردید. تاثیر پارامترهای غلظت آلاینده، دوز کاتالیست و زمان تماس بر فرایند تخریب تری کلوسان طی فرایند نانوفتوکاتالیستی در حضور نور مرئی به کمک تکنیک آماری DOE (Design of Experiments) براساس روش سطح - پاسخ مطالعه شد. آزمون آنالیز واریانس برای بررسی تاثیرگذاری پارامترها در نظر گرفته شد. شرایط بهینه فرایند نیز با دیدگاه فاکتور مطلوبیت تعیین شد.

واژگان کلیدی: نانوفتوکاتالیست، تری کلوسان، گرافن اکساید، دی اکساید تیتانیوم، لامپ زنون

یافته‌ها: غلظت آلاینده، زمان تماس و دوز کاتالیست به ترتیب برابر با ۰/۴۸۷ mg/L، ۱۴/۸۹۸ min و ۰/۲۰۵ g/L به‌عنوان شرایط بهینه تعیین شد. حداکثر راندمان تخریب در شرایط بهینه ۹۷/۵۴۲ درصد حاصل شد. دوز کاتالیست نیز تاثیرگذارترین پارامتر در فرایند تخریب تری کلوسان بود.

نتیجه‌گیری: استفاده از کاتالیزور TiO<sub>2</sub>@GO در حضور نور لامپ زنون راندمان قابل قبولی در حذف تری کلوسان از خود نشان می‌دهد. استفاده از لامپ زنون به تنهایی بسیار از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

[k\\_yaghmaeian@yahoo.com](mailto:k_yaghmaeian@yahoo.com)

## مقدمه

تری کلوسان یا ۵-کلرو ۲ فنل (۴و۲ دی کلروفنوکسی)، ماده‌ای است که به‌عنوان ضد میکروب (آنتی باکتریال)، در بسیاری از محصولات مراقبت شخصی و بهداشتی به کار می‌رود. این ماده یک ترکیب آلی کلره با عملکردی مشابه با استرها و فنل‌هاست (۱، ۲). تری کلوسان عمدتاً در مواد شوینده مانند شامپوها، صابون‌ها، خمیردندان‌ها، دهان شویه‌ها، لوازم آرایشی - بهداشتی، حوله‌های بهداشتی، دستمال کاغذی، مسواک‌ها، دترجنت‌ها و بسته‌بندی پلاستیکی مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۹-۱). بدلیل طیف وسیع استفاده از تری کلوسان، میزان آن در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها در حال افزایش است. دریافت میزان بالای این ماده توسط بدن منجر به بیماری‌های پوستی، اختلال در فعالیت غدد درون ریز، سرطان‌زایی و ضعف سیستم ایمنی می‌شود (۴). از سوی دیگر ورود تری کلوسان به محیط زیست علاوه بر مقاومت باکتری‌ها و ماندگاری بالا در محیط، مشکلی همچون تخریب در اثر نور خورشید و تبدیل شدن به ماده‌ای مضر، تاثیر در سیکل زندگی آبزیان مانند ماهی‌ها و جلبک‌ها و افزایش سمیت منابع آبی را همراه خواهد داشت (۱۰). تری کلوسان دارای نیمه عمر بالای ۱۰ روز در آب رودخانه است که سبب شده این آلاینده در زمره آلاینده‌های نسبتاً پایدار طبقه‌بندی شود. غلظت این ماده در لجن فعال بین ۲۰ تا ۵۵ mg/kg اندازه‌گیری شده و میزان آن در خروجی تصفیه خانه فاضلاب بیشتر از ۱۰ μg/L گزارش شده است (۱۱، ۱۲). با توجه به EC50 (۵۷-۱۰۸ mg/kg) تری کلوسان، پایداری در محیط، تبدیل آنها به دیوکسین‌ها و سایر مشکلات فوق الذکر، حذف این آلاینده از محیط امری اجتناب ناپذیر به نظر می‌رسد (۱۳). تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف این آلاینده مورد استفاده قرار گرفته است اما اکثراً دارای راندمان مطلوب نبوده و یا مشکلاتی همچون نیاز به هزینه، انرژی و تجهیزات اولیه زیاد، پیش تصفیه، باقیمانده غلیظتر (کنسانتره) و مقاومت پایین در برابر مواد سمی و شوک‌های ناگهانی، را به همراه داشته‌اند. با وجود روش‌های حذف گوناگون، در سال‌های اخیر روش‌های

فتوکاتالیزوری بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند و توانسته‌اند نظر محققین را بخود معطوف کنند (۳، ۷-۱۰). در میان انبوهی از کاتالیزورها، دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) به دلیل محاسنی همچون واکنش پذیری مناسب، پایداری شیمیایی، در دسترس بودن و قیمت مناسب به‌عنوان تکنولوژی قابل قبولی در حذف آلاینده‌های آلی شناخته شده است (۱۴). استفاده از یک بستر یا مدیا در کنار یک کاتالیزور مناسب عاملی است که سبب بهبود فرایند تخریب خواهد شد. در میان انواع بسترها گرافن اکساید به دلیل سطح فعال و تخلخل بالا، گزینه‌ای مناسب است. گرافن اکساید با جذب آلاینده در اطراف کاتالیست، جذب بهتر نور و جذب مواد تولید شده در اثر تخریب (آلاینده‌های ثانویه) به ارتقا و بهبود فرایند کمک شایانی می‌کند. همچنین استفاده از گرافن اکساید در کنار دی اکسید تیتانیوم، جداسازی و استفاده مجدد از این کاتالیزور مطرح را تسهیل و در کاهش هزینه نقش به‌سزایی دارد (۱۵). استفاده از لامپ UV به منظور فعال‌سازی خاصیت تخریبی TiO<sub>2</sub> روشی شناخته شده است. مطالعات اخیر به منظور کاهش هزینه‌ها و اجرایی شدن فرایند اکسیداسیون کاتالیزوری به فکر جایگزین کردن تابش UV با تابش‌های مرئی و شبه مرئی بوده‌اند. در این مطالعه استفاده از منابع نوری با مشابهت بالا با نور خورشید مورد توجه قرار گرفت. در این میان لامپ زنون به‌عنوان یک منبع مصنوعی که می‌تواند نور خورشید را در طیف امواج مرئی (۸۰۰ nm - ۳۰۰) شبیه‌سازی کند، شناخته شده است. لامپ زنون علاوه بر نور، گرما نیز ساطع می‌کند که می‌تواند سرعت واکنش‌های شیمیایی را در صورت گرماگیر بودن افزایش دهد. با توجه به مزایای یاد شده برای هر یک از مواد، در این مطالعه سعی شده است از ترکیب ویژگی‌های دی اکسید تیتانیوم به‌عنوان کاتالیزور، گرافن اکساید به‌عنوان بستر و نور زنون به‌عنوان منبع انرژی شبه خورشیدی برای فعال‌سازی کاتالیزور به منظور حذف موثر تری کلوسان استفاده گردد. از طرفی استفاده از مدل‌های آماری و کمک گرفتن از نرم افزارهای طراحی آزمایش به دلیل کاهش تعداد نمونه‌ها، کاهش هزینه، انرژی و نیروی انسانی، کاهش مصرف مواد اولیه و کاهش تولید مواد زائد،

۲۰ min در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۰/۳ g دی اکسید تیتانیوم در حین همزدن با مگنت به مخلوط آماده شده قبلی اضافه و جهت بدست آوردن یک محلول همگن، به مدت ۲ h همزده شد. سپس مخلوط حاصل در درون بمب تفلونی کاملاً بسته (seal) به مدت ۳ h در  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. بعد از سپری شدن ۳ h، نمونه از محفظه تفلونی خارج و در دمای محیط خنک شد. در نهایت با سانتریفوژ کردن مخلوط بدست آمده در دور ۱۴۰۰ rpm، به مدت ۱۰ min، نانو کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-گرافن اکساید ( $\text{TiO}_2@\text{GO}$ )، حاصل شد. نانو کامپوزیت حاصل در آون با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک گردید.

#### ج) بررسی ویژگی‌های نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2@\text{GO}$ :

ویژگی‌های کاتالیست سنتز شده به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با آشکارساز آنالیز عنصری دستگاه و طیف سنجی مادون قرمز (Scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray analysis (SEM/EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)) بررسی شد.

#### - مراحل آزمایش:

توانایی تخریب تری کلوسان با اضافه کردن مقدار معینی از کاتالیزور سنتز شده در غلظت‌های مختلف آلاینده و در pH آب طبیعی تعیین شد. علت ثابت در نظر گرفتن pH در محدوده خنثی، بررسی توانایی سیستم مورد مطالعه در شرایط واقعی است. قبل از شروع فرایند، محلول تری کلوسان و کاتالیست به مدت ۳۰ min در محیطی تاریک به کمک همزن مکانیکی مخلوط شد تا حالت تعادل بین جذب و واجذب آلاینده بر روی کاتالیست حاصل و همچنین اثر فرایند جذب (adsorption) در طی فرایند نانوفتوکاتالیستی حذف گردد. شماتیک راکتور طراحی شده به قطر ۲۰ cm و ارتفاع ۱۰ cm در شکل ۱ قابل مشاهده است. حجم مفید راکتور ۸۰۰ mL است که در داخل آن از یک مگنت مغناطیسی به منظور اختلاط کامل استفاده شد. نمونه برداری در فواصل منظم زمانی از راکتور صورت گرفت. دمای راکتور در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  ثابت شد. پس

کاربرد وسیعی در مطالعات به خود اختصاص داده است. در نتیجه، به صورت خلاصه این مطالعه با اهداف (۱) سنتز نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2@\text{GO}$  و بررسی مرفولوژی آن، (۲) بررسی (آماری) توانایی سیستم  $\text{TiO}_2@\text{GO}$  در حذف تری کلوسان با در نظر گرفتن فاکتورهای کلیدی تخریب، (۳) پیش‌بینی نتایج تخریب آلاینده توسط نرم افزار (Design of DOE Experiments) و مقایسه آن با نتایج واقعی، (۴) بهینه‌سازی شرایط تخریب در شرایط بهینه، انجام شد.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه که به صورت بنیادی-کاربردی است، از فرایند نانوفتوکاتالیست  $\text{TiO}_2-\text{GO}$  در حضور پرتو زنون جهت ارزیابی کارایی فرایند فوق در تخریب تری کلوسان استفاده شده است و تمام مواد شیمیایی مصرفی از شرکت Supelco تهیه گردید. - سنتز نانو ذره:

#### الف) سنتز نانو ذره گرافن اکساید (GO):

در این پژوهش جهت سنتز نانو ذره گرافن اکساید، از روش اصلاح شده هامر استفاده شد. بدین منظور ۱ g از نانوغرافیت به همراه ۰/۵ g نیترات سدیم و ۲۳ mL اسید سولفوریک در حمام یخ به مدت ۱ h در حال همزدن شدید قرار گرفت. سپس ۳ g پرمنگنات پتاسیم در دمای کمتر از  $20^{\circ}\text{C}$  به صورت تدریجی به مخلوط اضافه و به مدت ۱۲ h در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  همزده شد. ۵۰۰ mL آب مقطر در حال همزدن شدید به نمونه حاصل اضافه و در نهایت ۵ mL پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد) به آنها اضافه شد. مخلوط حاصل توسط اسید کلریدریک ۵ درصد ( $2 \times 200$  mL) شستشو و فیلتر شد. در نهایت گرافن اکساید حاصل پس از فیلتراسیون، در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در آون خشک گردید.

#### ب) سنتز نانو ذره دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با گرافن اکساید ( $\text{TiO}_2@\text{GO}$ ):

جهت آماده‌سازی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی گرافن اکساید، ۰/۳ g از گرافن اکساید سنتز شده در مرحله قبل با ۴۰ mL آب دوبار تقطیر مخلوط و به مدت

## - مدل مورد بررسی:

جهت ارزیابی اثر پارامترهای مستقل بر راندمان تخریب تری کلوسان از نرم افزار DOE بر مبنای طراحی BBD استفاده شد. جدول ۱ متغیرهای مستقل و خلاصه از اطلاعات ورودی به نرم افزار مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در این مطالعه مجموع آزمایشات برابر ۲۱ عدد تعیین شد. از تحلیل آنالیز واریانس‌ها (ANOVA) به منظور معنی‌دار بودن یا نبودن تاثیر پارامترها بر روی پاسخ استفاده شد. از فاکتور مطلوبیت (Desirability Function (DF)) به منظور بهینه‌سازی پارامترهای موثر در فرایند تخریب تری کلوسان استفاده شد. طراحی آماری پیشنهادی به منظور بررسی تاثیر متغیرها بر راندمان تخریب تری کلوسان توسط تکنیک‌های آماری مورد مطالعه، در جدول ۲ قابل مشاهده است.

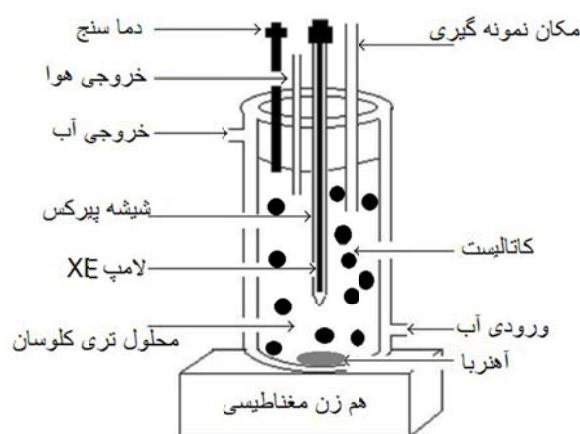
## یافته‌ها

## - بررسی ویژگی‌های کاتالیست:

شکل ۲ آنالیزی SEM و EDX مربوط به کامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. کاتالیزور سنتز شده دارای ابعادی در حدود ۲۰ تا ۸۰ nm است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود ذرات سفید نمایانگر  $TiO_2$  و ذرات تیره نمایانگر گرافن اکساید است. در آنالیز EDX نیز پیک‌های مربوط به اتم‌های کربن، اکسیژن و تیتانیوم قابل مشاهده است.

از اتمام زمان‌های از پیش تعیین شده و جداسازی کاتالیست از محلول به کمک فیلتر سرسرنگی  $22 \mu m$  انجام شده و غلظت باقیمانده تری کلوسان توسط دستگاه GC/MS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در تمامی مراحل آزمایش میزان pH ثابت در نظر گرفته شد. جهت خنثی شدن pH از اسید کلریدریک  $0.1 N$  و سدیم هیدروکسید  $0.1 N$  استفاده شده است. توانایی سیستم نانوفتوکاتالیستی ( $Xe/TiO_2@GO$ ) در قالب تخریب تری کلوسان با استفاده از معادله ۱ گزارش شد:

$$\text{درصد تخریب} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$



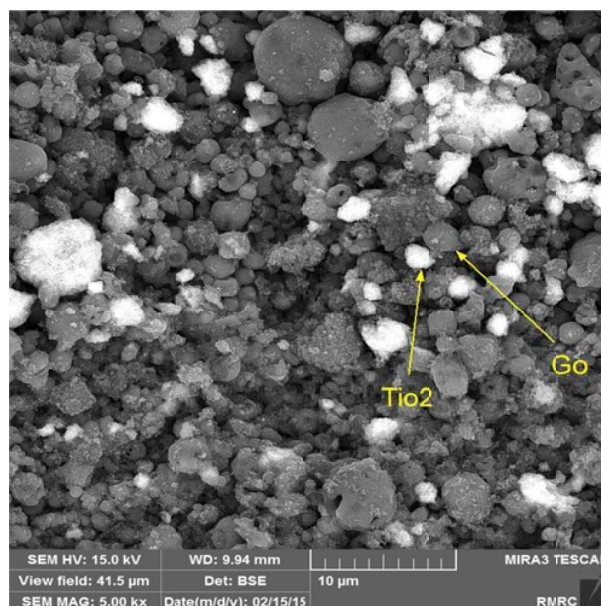
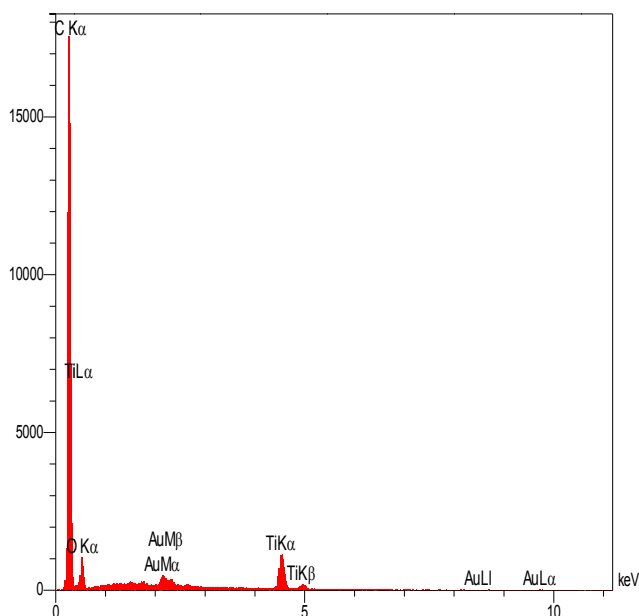
شکل ۱- راکتور مورد استفاده

جدول ۱- متغیرهای مستقل، محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها

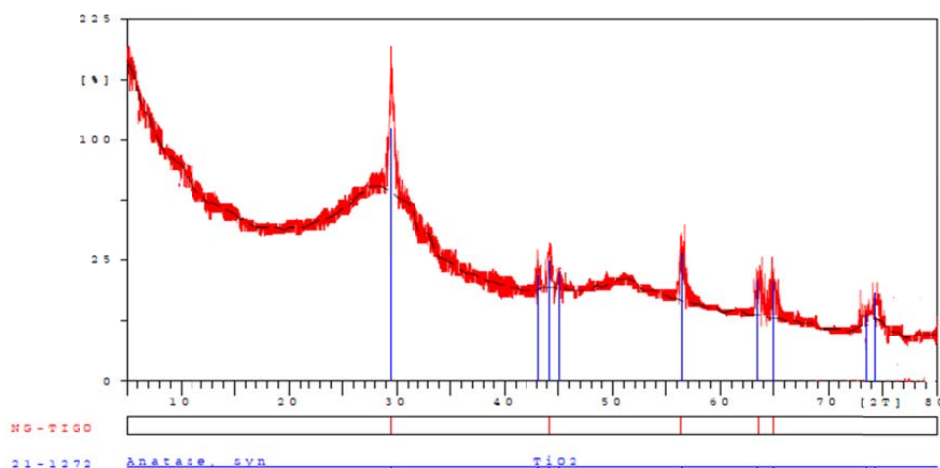
Study Type	Response Surface	Subtype	Randomized	Build Time (ms)						
Design Type	Box-Behnken	Runs	17							
Design Model	Quadratic	Blocks	No Blocks	157.00						
Factor	Name	Units	Type	Subtype	Minimum	Maximum	Coded	Values	Mean	Std. Dev.
A	Triclosan		Numeric	Continuous	0.055	20.005	-1.000=0.055	1.000=20.005	10.03	7.05339
B	Catalyst	g/L	Numeric	Continuous	0.1	0.25	-1.000=0.1	1.000=0.25	0.175	0.053033
C	Time	min	Numeric	Continuous	1	15	-1.000=1	1.000=15	8	4.94975
Response	Name	Units	Obs	Analysis	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio	Trans Model
RI	Removal	%	17	Polynomial	29.7827	96.3636	61.6198	14.8951	3.23556	None Quadratic

جدول ۲- مراحل انجام فرایند تخریب براساس آرایه BBD و مدل آماری سطح- پاسخ (RSM)

Factor 1		Factor 2	Factor 3	Response 1	
Std	Run	A:Triclosan	B:Catalyst g/L	C:Time min	Removal %
12	1	10.03	0.25	15	67.6152
13	2	10.03	0.175	8	63.9232
10	3	10.03	0.25	1	36.324
4	4	20.005	0.25	8	67.5606
16	5	10.03	0.175	8	59
2	6	20.005	0.1	8	57.7528
17	7	10.03	0.175	8	63
15	8	10.03	0.175	8	59
7	9	0.055	0.175	15	96.3636
3	10	0.055	0.25	8	79.9091
14	11	10.03	0.175	8	60
1	12	0.055	0.1	8	67.2727
9	13	10.03	0.1	1	29.7827
8	14	20.005	0.175	15	64.5791
11	15	10.03	0.1	15	47.7069
6	16	20.005	0.175	1	64.3839
5	17	0.055	0.175	1	63.3636



شکل ۲- آنالیز SEM مربوط به کامپوزیت سنتز شده



شکل ۳- طیف XRD مربوط به  $TiO_2@GO$

اسیدهای آزاد در ناحیه لبه گرافن اکساید بوده و پیک‌های موجود در ناحیه ۲۰۰-۶۰۰ مربوط به پیوند Ti-O-Ti است. نتایج این آنالیز موبیدی بر نتایج آنالیز XRD و بیانگر سنتز موفقیت آمیز کامپوزیت  $TiO_2@GO$  است.

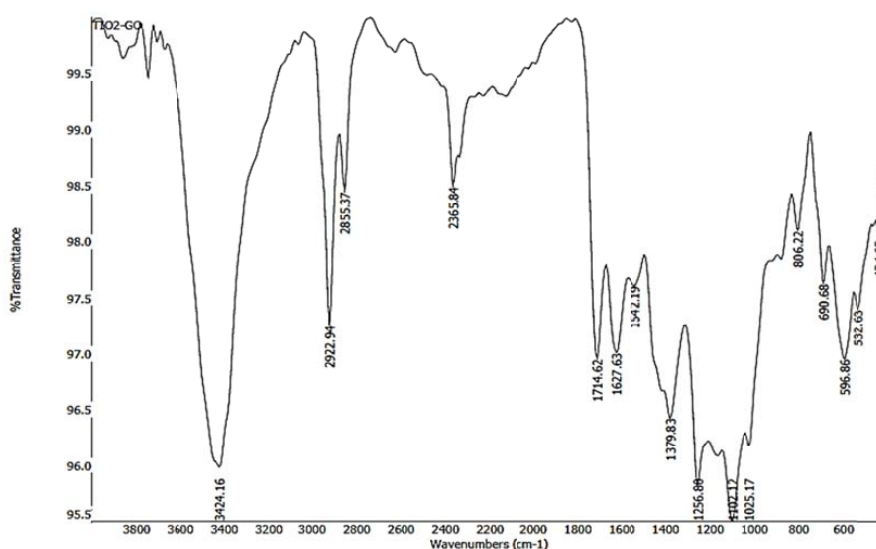
- نتایج مربوط به فرایند تخریب:

الف) تاثیر پارامترهای موثر در فرایند تخریب:

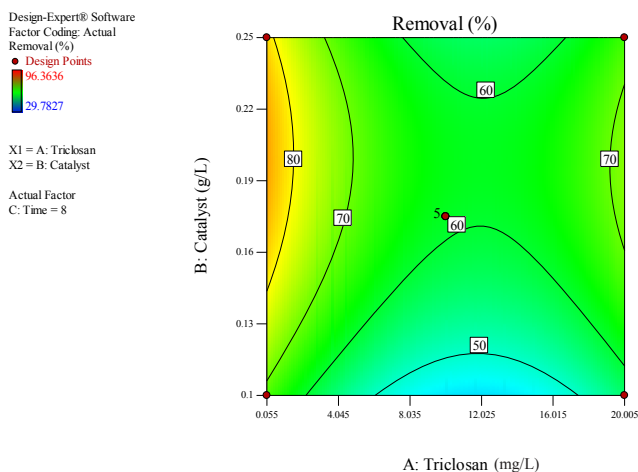
در نمودار ۱ تا ۳ اثر مداخله‌ای پارامترهای اولیه مورد مطالعه در فرایند تخریب تری کلوسان قابل مشاهده است.

شکل ۳ طیف XRD مربوط به  $TiO_2@GO$  را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه  $2\theta = 29.6^\circ$  مربوط به گرافن اکساید است. پیک‌های در محدوده  $2\theta = 43^\circ, 44.3^\circ, 45.1^\circ, 56.3^\circ, 63.1^\circ, 65^\circ$  و  $75.4^\circ$  نیز حضور دی اکسید تیتانیوم را در ساختار کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد. نتایج این آنالیز تثبیت موفقیت آمیز دی اکسید تیتانیوم بر روی گرافن اکساید را نشان می‌دهد.

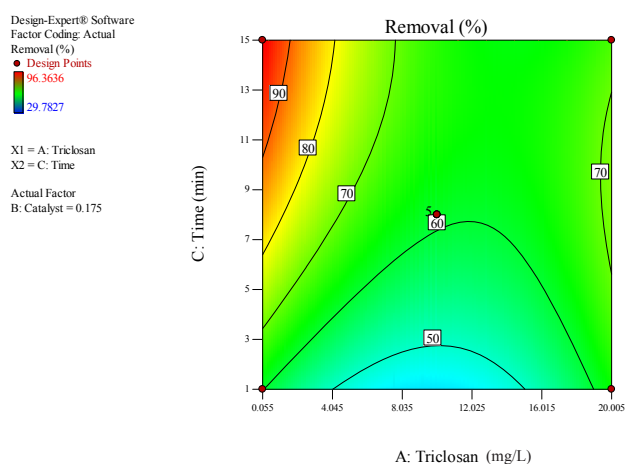
براساس FTIR مربوط به  $TiO_2@GO$  (شکل ۴)، پیک ناحیه ۳۴۲۴ مربوط به گروه‌های OH آزاد موجود در ساختار کامپوزیت است. پیک ناحیه ۱۷۱۴ مربوط به گروه کربنیل



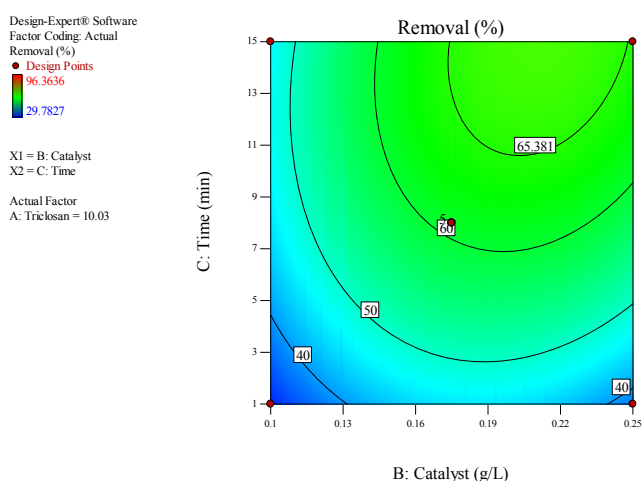
شکل ۴- FTIR مربوط به  $TiO_2@GO$



نمودار ۱- غلظت تری کلوسان در برابر غلظت کاتالیست در زمان ۸ min



نمودار ۲- غلظت تری کلوسان در برابر زمان در غلظت کاتالیست ۰/۱۷۵ g/L



نمودار ۳- غلظت کاتالیست در برابر زمان در غلظت تری کلوسان ۱۰/۰۳ mg/L

تست نرمال بودن داده‌ها و باقیمانده‌ها (residuals) در نمودار ۴ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که داده‌ها از توزیع یکسانی حول میانگین برخوردار هستند که این موضوع نرمال بودن نتایج را نشان می‌دهد.

ج) پیش‌بینی فرایند تخریب توسط نرم افزارهای مورد بررسی: نمودار ۵ نیز نشان‌دهنده میزان نتایج واقعی در مقابل نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم افزار DOE است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ضریب R-square معادل ۰/۸ حاصل شده است.

د) بهینه‌سازی فرایند تخریب توسط نرم افزارهای مورد بررسی:

برای بهینه کردن فرایند تخریب آلاینده مورد مطالعه از فاکتور مطلوبیت (DF) استفاده شد. برای بهینه‌سازی فرایند تخریب،

ب) بررسی آماری تاثیر پارامترهای فرایند تخریب: معادله ۲ نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان است:

$$\text{Removal \%} = -4.56555 - 2.97725 \text{ Triclosan} + 652.19717 \text{ Catalyst} + 3.42617 \text{ Time} - 0.94522 \text{ Triclosan} * \text{Catalyst} - 0.11745 \text{ Triclosan} * \text{Time} + 6.36521 \text{ Catalyst} * \text{Time} + 0.17062 \text{ Triclosan}^2 - 1748.99577 \text{ Catalyst}^2 - 0.11815 \text{ Time}^2$$

(۲)

تاثیر پارامترهای مورد بررسی در مطالعه بر راندمان تخریب تری کلوسان با آنالیز واریانس (ANOVA) بررسی و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

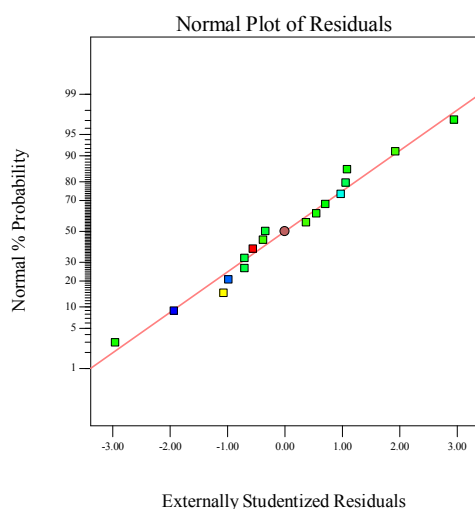
جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس برای مدل مورد بررسی

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	P-value Prob > F	
Model	3484.31	9	387.15	41.36	< 0.0001	significant
A-Triclosan	346.27	1	346.27	36.99	0.0005	
B-Catalyst	298.83	1	298.83	31.92	0.0008	
C-Time	848.94	1	848.94	90.70	< 0.0001	
AB	2.00	1	2.00	0.21	0.6579	
AC	269.04	1	269.04	28.74	0.0011	
BC	44.67	1	44.67	4.77	0.0652	
A <sup>2</sup>	1213.59	1	1213.59	129.65	< 0.0001	
B <sup>2</sup>	407.53	1	407.53	43.54	0.0003	
C <sup>2</sup>	141.12	1	141.12	15.08	0.0060	
Residual	65.52	7	9.36			
Lack of Fit	43.98	3	14.66	2.72	0.1789	not significant
Pure Error	21.54	4	5.39			
Cor Total	3549.83	16				
Std. Dev.	3.06		R-squared	0.9815		
Mean	61.62		Adj R-squared	0.9578		
C.V. %	4.97		Pred R-squared	0.7923		
PRESS	737.31		Adeq Precision	27.687		
-2 Log Likelihood	71.18		BIC	99.51		
			AICc	127.85		



Design-Expert® Software  
Removal

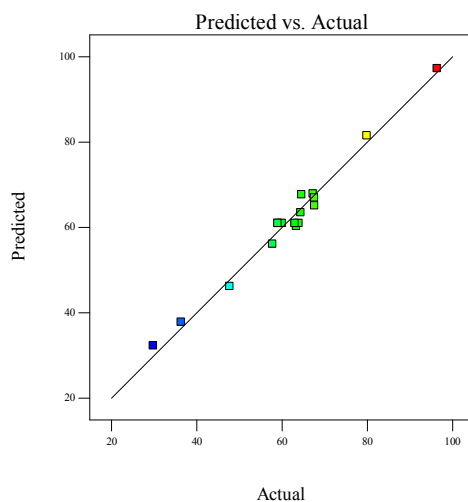
Color points by value of  
Removal:  
96.3636  
29.7827



نمودار ۴- نمودار میزان نرمال بودن داده‌ها و باقیمانده‌ها

Design-Expert® Software  
Removal

Color points by value of  
Removal:  
96.3636  
29.7827



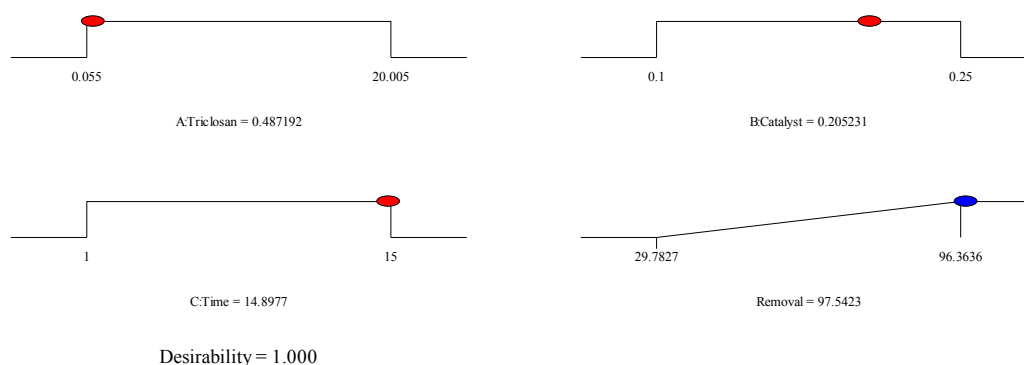
نمودار ۵- نمودار میزان نتایج آزمایشگاهی در مقابل پیش بینی نرم افزار

### بحث

- تاثیر پارامترهای موثر در فرایند تخریب:

در مطالعه حاضر پارامترهای pH در محدوده خنثی قرار گرفت تا بیشترین شباهت با شرایط آب واقعی حاصل گردد. تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده تری کلوسان در محدوده غلظت اولیه ۰/۰۵۵ تا ۲۰/۰۰۵ mg/L و دوز کاتالیست ۰/۱ تا ۰/۲۵ g/L مورد بررسی قرار گرفت. افزایش معنی داری در میزان تخریب

محدوده تمام پارامترهای مورد مطالعه در بازه مورد بررسی، در تحقیق قرار گرفت و پارامتر هدف یعنی همان میزان تخریب در حالت بیشینه (Maximize) تعیین شد. در این شرایط نرم افزار فرمان می‌دهد تا پارامترهای موجود به نحوی تعیین شود که بیشترین میزان تخریب حاصل شود. در نمودار ۶ و جدول ۴ نتایج حاصل از بهینه‌سازی شرایط تخریب تری کلوسان نشان داده شده است.



نمودار ۶- مراحل بهینه‌سازی پارامترهای اولیه فرایند تخریب به کمک الگوریتم ژنتیک

جدول ۴- نتایج حاصل از الگوریتم ژنتیک به همراه راندمان در شرایط پیش بینی شده و واقعی

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Triclosan	is in range	0.055	20.005	1	1	3
B:Catalyst	is in range	0.1	0.25	1	1	3
C:Time	is in range	1	15	1	1	3
Removal	maximize	29.7827	96.3636	1	1	5
Solutions						
Number	Triclosan	Catalyst	Time	Removal	Desirability	Selected
1	0.487	0.205	14.898	97.542	1.000	Selected

برای تماس آلاینده با عامل حذف شده و همچنین تولید رادیکال‌های آزاد را کاهش می‌دهد که هر دو موضوع کاهش راندمان را به همراه خواهند داشت. از سوی دیگر افزایش میزان پراکندگی نانوکامپوزیت در محیط مانع از انتشار تابش لامپ زنون به قسمت‌های عمیق‌تر شده و تولید رادیکال‌های آزاد که عامل اصلی تخریب آلاینده است را کاهش می‌دهد.

یافته‌های تاثیر غلظت آلاینده بر میزان تخریب نشان داد که راندمان حذف به‌طور معکوس با غلظت اولیه تری کلوسان ارتباط دارد. توضیح این رفتار می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، تعداد مولکول‌های تری کلوسان

آلاینده با افزایش دوز کاتالیست تا حدود  $0.2 \text{ g/L}$  مشاهده شد ولی در دوزهای بالاتر راندمان حذف تقریباً ناچیز بوده و در نهایت ثابت شد. افزایش دوز کاتالیست از یک سو با افزایش جایگاه‌های فعال که توانایی تولید رادیکال‌های فعال آزاد را دارند سبب بهبود راندمان خواهند شد و از سوی دیگر افزایش دوز کاتالیزور همسو با افزایش سطح تماس (برخورد) آلاینده با عامل حذف است. افزایش برخورد، مستقیماً افزایش راندمان را به همراه خواهد داشت. در دوزهای بسیار بالاتر نانوکامپوزیت سنتز شده حالت گلوله‌ای به خود می‌گیرد و تجمع پیدا می‌کند. این امر در درجه اول سبب کاهش سطح قابل دسترس

و F-value نشان می‌دهند که زمان، بیشترین تاثیر را در فرایند تخریب داراست. پارامتر عدم تطابق (lack of fit)، از دیگر داده‌های خروجی مدل مورد بررسی است. معنی‌دار نشدن این پارامتر از دیگر شواهد کارایی مناسب مدل انتخاب شده برای تفسیر داده‌ها و دلیل خوبی بر صحت آن است. نمودار normal probability (نمودار ۴) توزیع نرمال داده‌ها را حول میانگین با ضریب همبستگی بالای ۰/۹ نشان می‌دهد.

- پیش‌بینی فرایند تخریب توسط نرم افزارهای مورد بررسی: در ادامه بررسی، به کمک آنالیز رگرسیون خطی، نتایج واقعی (آزمایشگاهی) در مقابل نتایج پیش‌بینی شده نرم افزار ترسیم و با هم مطابقت داده شد. همان‌گونه که پیش‌بینی می‌شد میزان R-square حاصل از رگرسیون انجام شده بسیار نزدیک به ۰/۸ است (نمودار ۵). این شواهد نشان می‌دهد مدل مورد بررسی در ۸۰ درصد موارد توانایی پیش‌بینی نتایج حاصل را خواهد داشت.

- بهینه‌سازی فرایند تخریب توسط نرم افزارهای مورد بررسی:

براساس نمودارهای ۱، ۲ و ۳ و جدول ۴ می‌توان گزارش نمود که دوز کاتالیست، زمان و غلظت آلاینده به ترتیب در مقادیر ۰/۲۰۵ g/L، ۱۴/۸۹۸ min و ۰/۴۸۷ mg/L به‌عنوان شرایط بهینه در تخریب تری کلوسان توسط سیستم مورد مطالعه هستند. در ادامه به منظور بررسی دقت توانایی مدل مورد بررسی در بهینه‌سازی شرایط، تمام نتایج بدست آمده توسط نرم افزار مجدداً در آزمایشگاه (شرایط واقعی) تکرار شد و نتایج بسیار نزدیکی حاصل شد. در شرایط بهینه راندمان حاصل توسط نرم افزار برابر ۹۷/۵۴۲ درصد و میزان آزمایشگاهی آن معادل ۹۴/۵۴۲ حاصل شد.

### نتیجه‌گیری

TiO<sub>2</sub>@GO با اندازه متوسط بین ۲۰ تا ۸۰ nm، به‌عنوان فتوکاتالیست موثر در تخریب تری کلوسان مورد استفاده قرار گرفت. راندمان حذف سیستم Xe/TiO<sub>2</sub>@GO در حذف تری کلوسان برابر ۹۸ درصد بود. مدل مورد بررسی با

که با سطح کاتالیست برخورد می‌کنند بیشتر شده و متعاقباً رادیکال‌های آزاد بیشتری برای تخریب مورد نیاز است. با توجه به اینکه در مقابل افزایش غلظت آلاینده، مقدار ثابتی کاتالیزور وجود دارد پس کاهش راندمان امری بدیهی است. از طرفی در اثر تخریب تری کلوسان، محصولات جانبی تولید خواهد شد. هر چه غلظت اولیه آلاینده بیشتر باشد در نتیجه تولید محصولات جانبی حاصل از تخریب نیز بیشتر خواهد شد. افزایش محصولات جانبی سبب مصرف قسمت عمده رادیکال‌های آزاد موجود شده و راندمان حذف آلاینده اصلی را کاهش خواهند داد.

بررسی تاثیر زمان در تخریب آلاینده موید این موضوع است که با افزایش زمان راندمان به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. سرعت در افزایش تخریب در زمان‌های اولیه واکنش بیشتر است. علت را می‌توان به تازه بودن سطح کاتالیست و متعاقباً تولید رادیکال‌های آزاد زیاد نسبت داد. با گذشت زمان سطح کاتالیست کم کم توان خود را برای تولید رادیکال‌های آزاد از دست داده و راندمان کاهش می‌یابد. گذشت زمان همچنین منجر به افزایش تولید محصولات جانبی ناشی از تخریب آلاینده شده که با مصرف رادیکال آزاد به کاهش راندمان تخریب کمک می‌کنند.

- بررسی آماری تاثیر پارامترهای فرایند تخریب:

مقادیر دو پارامتر  $R\text{-squared} = 0/9815$  و  $Adj\ R\text{-squared} = 0/9578$  موید این مطلب است فرایند تخریب مورد بررسی به‌خوبی از مدل منتخب برای مطالعه پیروی می‌کند. میزان پارامتر F-value برابر ۴۱/۳۶ توانایی مناسب مدل حاضر را در توصیف داده‌ها نشان می‌دهد. میزان پایین ضریب تغییرات نیز نتایج فوق را تایید می‌کند. در صورت بالاتر بودن پارامتر Adequate precision از مقدار عددی ۴، می‌توان نتیجه گرفت که ارتباط مناسبی بین نتایج آزمایشگاهی و محاسبه شده بر قرار است که در مطالعه حاضر این چنین است. نتایج آنالیز واریانس نشان داد تاثیر تمامی متغیرها بر روی راندمان معنی‌دار است به جز اثر متقابل AB و BC. دو پارامتر sum of squares

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از طرح تحقیقاتی با عنوان «بررسی کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی  $Xe/TiO_2-GO$  و  $Xe/UV/TiO_2-GO$  در حذف تری کلوسان از محیط‌های آبی» مصوب مرکز تحقیقات آب پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران در سال ۹۳ با کد ۲۶۳۸۶-۴۶-۰۲-۹۳ است که با حمایت این مرکز اجرا شده است.

### منابع

- Chen X. Triclosan removal in wastewater treatment processes [dissertation]. Alborg, Denmark: Sektion for Bioteknologi, Aalborg Universitet; 2012.
- Matozzo V, Devoti AC, Marin MG. Immunotoxic effects of triclosan in the clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology*. 2012;21(1):66-74.
- Bedoux G, Roig B, Thomas O, Dupont V, Le Bot B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012;19(4):1044-65.
- Braun P, Schmidt S, Crouse M, Dean A, DuPre E, Palenske N. Triclosan Effects on Zebrafish Heart Rate. *Proceedings of The National Conference on Undergraduate Research (NCUR)*; 2013 Apr 11-13; La Crosse Wisconsin, United States.
- Brausch JM, Rand GM. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*. 2011;82(11):1518-32.
- Gao R, Kong X, Su F, He X, Chen L, Zhang Y. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted core-shell carbon nanotubes for the determination of triclosan in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(52):8095-102.
- Krishnan K, Gagné M, Nong A, Aylward LL, Hays SM. Biomonitoring equivalents for triclosan. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2010;58(1):10-17.
- Li X, Ying G-G, Su H-C, Yang X-B, Wang L. Simultaneous determination and assessment of 4-non-ylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International*. 2010;36(6):557-62.
- Ramaswamy BR, Shanmugam G, Velu G, Rengaranjan B, Larsson DJ. GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(2-3):1586-93.
- Murugesan K, Bokare V, Jeon J-R, Kim E-J, Kim J-H, Chang Y-S. Effect of Fe-Pd bimetallic nanoparticles on *Sphingomonas* sp. PH-07 and a nano-bio hybrid process for triclosan degradation. *Bioresource Technology*. 2011;102(10):6019-25.
- Bokare V, Murugesan K, Kim Y-M, Jeon J-R, Kim E-J, Chang YS. Degradation of triclosan by an integrated nano-bio redox process. *Bioresource Technology*. 2010;101(16):6354-60.
- Zhang R, Zhang G, Zheng Q, Tang J, Chen Y, Xu W, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: impacts of river discharge. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012;80:208-15.
- Jimmy CY, Kwong T, Luo Q, Cai Z. Photocatalytic oxidation of triclosan. *Chemosphere*. 2006;65(3):390-99.
- Rahmani A, Samadi M, Enayati Moafagh A. Investigation of photocatalytic degradation of phenol by UV/TiO<sub>2</sub> process in aquatic solutions. *Journal of Research in Health Sciences*. 2008;8(2):55-60.
- Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Figueiredo JL, Faria JL, Silva AM. Graphene oxide-P25

photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. Applied Surface Science. 2013;275:361-68.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Catalytic degradation of Triclosan by using xenon light/GO @ TiO<sub>2</sub> combination system: optimization of initial parameters

N Golchinpour<sup>1</sup>, N Rastkari<sup>2</sup>, R Nabizadeh Nodehi<sup>3</sup>, M Abtahi<sup>4</sup>, A Azari<sup>3,5</sup>, E Iravani<sup>3</sup>, K Yaghmaeian<sup>1,3,\*</sup>

1- Center for Water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Center for Air Pollution Research (CAPR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Department of Environmental Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

5- Department of Environmental Health, School of Public Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 15 October 2017

**Revised:** 2 January 2018

**Accepted:** 9 January 2018

**Published:** 7 March 2018

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Triclosan is one of the substances as anti-microbial that is used in many of these pharmaceutical products. This compound can affect human such as reduction of thyroid hormone levels, antibiotic resistant, and increasing skin cancer. This study evaluated the performance nanophotocatalysis process UV/Xe/TiO<sub>2</sub>-GO on triclosan removal from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** Synthesis of TiO<sub>2</sub>@GO and its structure was analyzed by SEM, EDX and FTIR. The effects of pollutant concentration, catalyst dosage, and contact time on the removal of Triclosan were studied by DOE software according to response surface methodology. Analysis of variance test was considered for the influence of parameters. Optimum process condition was determined by desirability factor.

**Results:** Optimum conditions regarding concentration of pollutant, contact time, and catalyst dosage were determined as 0.205 g/L, 14.898 min, and 0.487 mg/L, respectively. Maximum removal efficiency in optimum condition was 97.542 percent. The catalyst dosage was the most effective parameter in removal of Triclosan.

**Conclusion:** Using of TiO<sub>2</sub>@GO and xenon lamp had acceptable efficiency for the removal of Triclosan. The use of Xenon lamps alone was economically affordable.

**Key words:** Nanophotocatalysis, Triclosan, Graphene oxide, Titanium dioxide, Xenon lamp

**\*Corresponding Author:**

k\_yaghmaeian@yahoo.com