

قابلیت نانوجاذب آلی با پایه کمپوست (Compost/Fe₃O₄NPs) در پاک‌سازی خاک‌های آلوده

لاله قفقازی^۱، لعبت تقوی^{۲*}، بهنام راسخ^۳، هادی فراهانی^۴ و امیرحسام حسینی^۵

- ۱) دانشجوی دکتری رشته علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲) دانشیار گروه علوم محیط زیست و جنگل، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
*رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات: l.taghavi@srbiau.ac.ir
۳) دانشیار پژوهشگاه محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، تهران، ایران.
۴) دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، تهران، ایران.
۵) استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۵

چکیده

فتالات‌ها از مهمترین آلاینده‌های نوظهور مطرح در چالش سلامت انسان، ایمنی غذایی و حفظ محیط زیست هستند. در این میان، آلودگی خاک‌های کشاورزی با ترکیب شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز دی (۲-اتیل‌هگزیل) فتالات در سطح جهانی تایید شده است. در این پژوهش قابلیت جذب کمپوست غنی‌شده با نانوذره Fe₃O₄، در حذف DEHP شناسایی گردید. تاثیر پارامترهای دوز جاذب در بازه ۲-۵ گرم بر لیتر، pH ۱۱-۳ و غلظت آلاینده DEHP در بازه ۵-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بر درصد کارایی جذب با روش سطح پاسخ در نرم‌افزار دیزاین‌اکسپرت بهینه‌سازی شد. نتایج آزمایش‌های تعادلی سینتیک، فرآیند دو مرحله‌ای را با احتساب ۶ ساعت زمان تعادلی، برای جذب آگزوترمیک DEHP در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داد. ضمن آنکه فرآیند جذب با مدل سینتیک خطی و غیرخطی شبه درجه دوم کاذب ($R^2 = 0.9932$) و شکل خطی ایزوترم فروندلیچ ($R^2 = 0.9906$) به بهترین وجه برازش داده شد. در طراحی مرکب مرکزی، مدل معنی‌دار درجه دوم در پیش‌بینی برهم‌کنش متغیرها به‌خوبی برازش یافت ($Adjusted R^2 = 0.9753$, $P\text{-value} < 0.001$). شرایط بهینه کارایی جذب (۷۴/۱۷۳ درصد) در دوز نانوجاذب ۴/۱۵۷ گرم بر لیتر، pH معادل ۵/۸۵، غلظت DEHP معادل ۴/۸۸ میلی‌گرم بر لیتر و با مطلوبیت ۰/۹۸۷ حاصل شد. مقایسه طیف‌های جذبی FTIR مشارکت فعال باندهای O-H گروه‌های عاملی فنل، الکل، کربوکسیل و آمین نوع اول (N-H) جاذب را در جذب DEHP از طریق برهم‌کنش با اکسیژن گروه استرفتالات (C=O) تایید کرد. بنابراین، کاربرد جاذب Compost/Fe₃O₄ NPs با پایه پسماندهای آلی به واسطه کارایی موثر و قابل قبول می‌تواند به‌عنوان روشی کم‌هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست در حذف آلاینده مقاوم DEHP از بوم‌سازگان‌های حساس و نیز با هدف بهبود کارایی زیست‌پالایی در خاک‌های کشاورزی اصلاحی با کمپوست پیشنهاد گردد.

واژه‌های کلیدی: پسماند آلی، حفاظت محیط زیست، دی (۲-اتیل‌هگزیل) فتالات، روش سطح پاسخ، سلامت خاک.

مقدمه

کشاورزی مطرح می‌گردد. این آلاینده به‌طور عموم به‌عنوان پلاستی سایزر^۱ (نرم‌کننده) برای بهبود انعطاف‌پذیری و دوام ترکیبات پلیمری مانند پلی‌وینیل‌کلرید (PVC)، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن استفاده می‌شود (Billings *et al.*, 2021; Ghosh & Sahu, 2022; Huang *et al.*, 2021; Tran *et al.*, 2022).

دی (۲-اتیل‌هگزیل) فتالات (DEHP) پر مصرف‌ترین ترکیب استری از کلاس فتالات‌ها است و به‌عنوان یکی از مهمترین آلاینده‌های نوظهور اولویت‌دار در محیط زیست به‌ویژه در بحث سلامت انسان و ایمنی غذایی محصولات

1 Di (2-ethylhexyl) phthalate
2 Plasticizer

فعالیت و مقدار آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان (افزایش سوپراکسیداز دیسمیوتاز و مالون دی آلدید^۴ به عنوان نشانگرهای استرس اکسیداتیو)، پروتئین‌های حیاتی، اختلال غشای سلولی، اندامک‌ها و صدمه به DNA تایید و غلظت ۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم DEHP در خاک به‌عنوان حد احتیاط در برابر خطر فتالات‌ها برای ارگانسیم‌های خاک توصیه شد (Ma et al., 2017).

DEHP مایع روغنی چسبناک، چربی‌دوست، بی‌رنگ و حلال در روغن از دو زنجیره ۸ کربنی اتیل‌هگزن تشکیل و ساختار شاخه‌دار آن از طریق دو پیوند استری به اسیدفتالیک متصل و ترکیبی با فرمول شیمیایی $C_{24}H_{38}O_4$ ایجاد می‌کند. جرم مولی آن ۳۹۰/۵۶ گرم بر مول، حلالیت در آب ۰/۰۰۳ میلی‌گرم بر لیتر و ضریب اکتانول/آب^۴ آن، ۷/۵ می‌باشد. به‌دلیل خاصیت آب‌گریزی، وزن مولکولی زیاد و ساختار شاخه‌دار، در دسته ترکیبات سخت‌تجزیه‌پذیر با پراکنش گسترده قرار می‌گیرد (Gonzalez-Escobar et al., 2020). DEHP به‌طور شیمیایی با پلاستیک‌ها پیوندکوالانسی قوی برقرار نمی‌کند، بنابراین در نتیجه فرآیندهای تولید، مصرف، استفاده مکرر و بازیافت و دفن پسماندهای پلاستیکی، به‌طور گسترده در محیط زیست توزیع و در غلظت‌های مختلف در خاک، آب شیرین، رسوبات کف رودها و تالاب‌ها، شیرابه محل دفن و لجن فاضلاب شناسایی شده است (Lamraoui et al., 2020). حضور غالب DEHP در خاک‌های کشاورزی و تجمع زیستی آن در سبزیجات و صیفی‌جات کشاورزی در کشورهای مختلف از جمله چین گزارش و مسیر مواجهه غالب آن رژیم غذایی معرفی شده است (Chai et al., 2014; Dankova et al., 2016; Giuliani et al., 2020; He et al., 2015; Li et al., 2021).

استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، حد ماکزیمم آلاینده‌گی آب آشامیدنی^۵ به DEHP را ۰/۰۰۶ میلی‌گرم بر لیتر و آستانه خطر محیط‌زیست^۶ DEHP در خاک را ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم) تعیین کرده و مواجهه بالاتر از این میزان را باعث آسیب کبد، مشکلات تولیدمثلی و سرطان‌زایی اعلام نموده است (Van Wezel et al., 2000). اتحادیه اروپا برای آلاینده دارای اولویت DEHP حد آلاینده‌گی ۱/۳ میلی‌گرم بر لیتر را به‌عنوان

سال ۲۰۲۱ میلادی، تولید جهانی فتالات‌ها ۳۰۰ میلیون تن در سال تخمین و پیش‌بینی گردید تا سال ۲۰۵۰ میلادی، به ۵۰۰ میلیون تن برسد (Huang et al., 2021). DEHP به‌عنوان ترکیب شیمیایی شبه استروژنی مختل‌کننده غدد درون‌ریز (EDC)^۱ شناخته می‌شود که باعث مشکلات تولیدمثلی شده و از تکثیر سلولی جلوگیری می‌کند و مقادیر قابل اندازه‌گیری آن در کبد، کلیه، بیضه، سرم‌خون و ادرار انسان گزارش شده است (Kumar et al., 2020; Lamraoui et al., 2020). اثرات متابولیکی مقاومت به انسولین نیز در شواهد اپیدمیولوژیک انسانی مواجهه با DEHP تایید شده است (Radke et al., 2019).

از طرفی، پیامدهای محیط زیستی و اکولوژیکی فتالات بر آبزیان، بوم‌سازگان‌های آبی و حیات ارگانسیم‌های خاک گزارش شده است. در پژوهش Salvaggio و همکاران (۲۰۱۹)، مقادیر بالای ترکیبات فتالات به‌ویژه DEHP، در اندام‌های مختلف گونه ماهی پرمصرف *Lepidopus caudatus* (ماهی قلابی نقره‌ای) مانند ماهیچه، روده، غدد جنسی و کبد ماهی نشان داده شده است. مطالعه مذکور به نوعی تاثیر حضور مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد را در ارتباط با پسماندهای پلاستیکی و تجمع زیستی بالقوه میکروپلاستیک‌ها و فتالات در موجودات دریایی که تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌های آبی و حیات دریایی بوم‌سازگان آبی هستند، تایید می‌کند. مطالعه Gu و همکاران (۲۰۲۱) اختلال در توازن متابولیک صدف دریایی *Mytilus coruscus* را در مواجهه با فتالات نشان می‌دهد، به‌طوری‌که پاسخ آنتی‌اکسیدانی بافت گنادی صدف با افزایش غلظت فتالات‌ها زیاد گردید. در مجموع این ترکیبات بر متابولیسم اسیدآمین، لیپید، انرژی، تنظیم اسمزی و فعالیت‌های عصبی صدف تاثیر داشتند. از طرفی بررسی اثرات سمیت وابسته به دوز دی (۲-اتیل‌هگزیل) فتالات در صدف دو کفه مدیترانه‌ای *Mytilus galloprovincialis*، تغییرات چشمگیر در فعالیت آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی کاتالاز و سوپراکسیداز دیسمیوتاز^۲ نشان داد (Xu et al., 2021). حضور DEHP به‌عنوان فتالات غالب و مقاوم به تجزیه در بوم‌سازگان‌های خشکی مورد توجه پژوهشگران محیط زیست قرار گرفت. اثرات سمی DEHP بر کرم خاکی *Eisenia fetida* به دنبال اختلال در

4 n-octanol-water partition coefficient (Kow)
5 Maximum Contaminant Level
6 Environmental Risk Limit (ERL)

1 Endocrine-Disrupting Chemical (EDC)
2 Superoxide dismutase (SOD)
3 Malondialdehyde (MDA)

قابلیت نانوحاذب آلی با پایه کمپوست (Compost/Fe₃O₄NPs) در پاک‌سازی خاک‌های آلوده/۱۶۳

از مواد آلی بوده و به‌واسطه گروه‌های عاملی فراوان و فعال، می‌توانند با ترکیبات آلی و معدنی تعامل داشته باشند. نقش موثر جاذب زیستی ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست کمپوست در حذف فلزات سنگین و رنگ، شناسایی شده است (Anastopoulos & Kyzas, 2015; Paradelo *et al.*, 2019)، اما در زمینه نقش کمپوست در جذب ترکیبات استری فتالات از خاک‌های کشاورزی، مطالعات قابل توجهی صورت نگرفته است. کمپوست عموماً در نقش اصلاح‌کننده به‌منظور بهبود باروری و حاصل‌خیزی خاک‌های کشاورزی، اصلاح خصوصیات فیزیکوشیمیایی و افزایش مواد آلی و مغذی خاک استفاده می‌گردد. ضمن آنکه، در زیست‌پالایی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های آروماتیک، آفت‌کش‌ها، کلروفل‌ها، هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین نیز به‌طور موثر استفاده شده است (Chen *et al.*, 2015). بنابراین، توجه به خصوصیات کمپوست در نقش جاذب، علاوه بر افزایش کارایی آن در زیست‌پالایی خاک‌های آلوده، می‌تواند در جذب سطحی، شیمیایی و حذف موثر ترکیبات مقاوم DEHP از محیط زیست مورد توجه قرار گیرد. توزیع بهینه منافذ، واکنش‌پذیری سطحی، آب‌گریزی و گروه‌های عاملی فراوان، از ویژگی‌های ساختاری منحصراً به‌فرد جاذب زیستی کمپوست در حذف آلاینده‌های محیطی است. با توجه به تغییر رویکرد از کشاورزی سنتی به مدرن و به‌واسطه تنش شدید آبی، حرکت در مسیر توسعه کشت محصولات گلخانه‌ای در بسیاری از استان‌های کشور به‌ویژه استان‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک، شتاب قابل توجهی گرفته است و این امر با توجه به مصرف بالای پوشش‌های پلاستیکی حاوی فتالات در سیستم‌های کشت گلخانه‌ای و صیفی‌کاری (مالچ پلاستیکی)، ضرورت تحقیق در زمینه حذف ترکیبات سمی DEHP را به‌منظور ایمنی غذایی محصولات کشاورزی و حفظ سلامت خاک و محیط زیست نشان می‌دهد. بنابراین هدف از تحقیق حاضر، شناسایی قابلیت نانوحاذب زیستی با پایه کمپوست در افزایش فراهمی زیستی آلاینده پایدار DEHP از طریق شناسایی سازوکار جذب سطحی، بهبود و بهینه‌سازی فرآیند است که به نوعی در کاهش پیامدهای بوم‌شناختی و سلامتی ترکیبات فتالات تاثیرگذار خواهد بود.

استاندارد کیفیت محیط زیست^۱ تعیین کرده است (European Commission., 2011). به‌دلیل پتانسیل بالای خطر محیط زیستی و سلامتی DEHP سازمان بهداشت جهانی و سازمان‌های حفاظت محیط زیست استرالیا و نیوزلند، آستانه توصیه شده غلظت این آلاینده را در آب آشامیدنی به‌ترتیب ۸، ۹ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کردند (شریعی و همکاران، ۱۴۰۰). حد مجاز آلاینده‌ی خاک در استاندارد آلاینده‌ی خاک سازمان محیط‌زیست ایران نیز ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های کشاورزی اسیدی و قلیایی تعیین شده است.

در ایران تحقیقات محدود صورت گرفته در رسوبات تالاب انزلی، آب خلیج چابهار و خاک پایین‌دست محل دفن پسماند سراوان، غلظت فتالات‌ها به‌ویژه DEHP را بیشتر از آستانه خطر محیط زیست این آلاینده، نشان می‌دهد (نصیری و همکاران، ۱۳۹۹؛ مصطفی‌لو و همکاران، ۱۳۹۷؛ Shariati *et al.*, 2022). DEHP با غلظت میانگین ۳۳۳۹/۴ میکروگرم بر کیلوگرم بیشترین فراوانی را در ۲۲ ایستگاه مورد بررسی در تالاب انزلی داشت (Shariati *et al.*, 2019). میانگین غلظت DEHP در خاک پایین‌دست محل دفن سراوان (فاصله دو کیلومتری محل دفن و در معرض شیرابه)، ۴/۵۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم ردیابی شد که از آستانه خطر محیط زیست این آلاینده در خاک (۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم) بالاتر بود (Shariati *et al.*, 2022).

آلودگی خاک‌های کشاورزی به فتالات، در نتیجه مصرف مستقیم پوشش‌های پلاستیکی مالچ (کشت گلخانه‌ای و پلی‌تونل)، فاضلاب و جامدات زیستی، کود و آفت‌کش‌های شیمیایی در سطح جهانی تایید شد (He *et al.*, 2015; Gao & Li *et al.*, 2021; Wen, 2016; Dankova *et al.*, 2016). بنابراین در این پژوهش، به‌واسطه خاصیت آب‌گریزی این آلاینده و خطر تجمع زیستی در محصولات کشاورزی و پیامدهای زیان‌بار بر زنجیره غذایی، کارایی جذب آن بر جاذب آلی کمپوست اصلاح‌شده با نانوذره آهن (Compost/Fe₃O₄NPs) بر روی بستر پایه خاک کشاورزی مورد شناسایی قرار گرفت.

در پژوهش‌های نوین، کاربرد کمپوست در نقش جاذب در زمینه پاک‌سازی محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. کمپوست حاصل از تثبیت و فرآوری زائدات فسادپذیر، غنی

مواد و روش‌ها

مواد و حلال‌های شیمیایی مورد استفاده

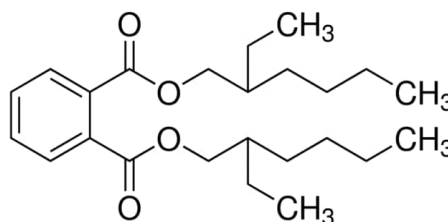
$C_{24}H_{38}O_4$ (Cas No.117-81-7) با درجه خلوص بالای ۹۹/۵ درصد، چگالی ۰/۹۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و جرم مولی ۳۹۰/۵۷ گرم بر مول از شرکت سیگماآلدْرِیج خریداری گردید. ساختار مولکولی آلاینده هدف DEHP در شکل (۱) نشان داده شده است. از حلال‌های استخراجی n- هگزان (فرمول شیمیایی C_6H_{14} و Cas No.110-54-3) و استون (فرمول شیمیایی CH_3COCH_3 و Index No.606-001-00-8) در گرید آنالیز با خلوص بالای ۹۹ درصد شرکت مرک آلمان استفاده شد. از حلال‌های بر پایه الکل متانول (CH_3OH) و اتانول (C_2H_5OH) با گرید HPLC، اسید هیدروکلریک (HCL)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و کلرید کلسیم بدون آب ($CaCl_2$) در گرید آزمایشگاهی شرکت سیگماآلدْرِیج و آب دوبار تقطیر نیز استفاده گردید.

کمپوست دانه‌ریز (ابعاد کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر) از پسماندهای فسادپذیر خانگی (زائدات میوه و سبزیجات تفکیک‌شده در مبدا) به روش لایه‌گذاری محفظه‌ای در مقیاس کوچک طی زمان ماند ۷۳ روز در بهار ۱۴۰۱ تهیه و به‌عنوان جاذب پایه زیستی، آماده‌سازی گردید. پودر نانوذره اکسید آهن Fe_3O_4 (Cas No.1317-61-9) با پوشش پلی‌وینیل پیرولیدون^۱ (PVP) با قابلیت پخش‌شدگی^۲ در آب با ابعاد (۲۰-۳۰) نانومتر، جرم مولی ۲۳۱/۵۳ گرم بر مول، درجه خلوص بالای ۹۸ درصد و سطح ویژه (۶۰-۴۰) مترمربع بر گرم از شرکت یو اس-نانو خریداری شد. مهمترین مشخصات اولیه کمپوست انتخابی در نقش جاذب و نانوذره Fe_3O_4 در نقش عامل در جدول (۱) ارائه شده است. ماده شیمیایی دی (۲- اتیل هگزیل فتالات) با فرمول شیمیایی

جدول ۱. خصوصیات اولیه جاذب کمپوست و نانوذره Fe_3O_4

ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (meq/100g)	ابعاد APS (mm)	سطح ویژه BET (m ² .g ⁻¹)	pH (1:10)	مواد آلی (100 g compost) (%)	چگالی Bulk Density (g.cm ⁻³)	ظاهر / رنگ	جرم مولی (gr.mol ⁻¹)	ترکیب / پارامتر
۷۰	< ۲ mm	۱۹/۶۵۶	۷/۸۵	۴۷/۹۰	۰/۳۸۵	پودر قهوه‌ای	-	کمپوست
-	۲۰-۳۰ nm	۴۰-۶۰	۸/۱۹	-	۰/۸۴	پودر سیاه	۲۳۱/۵۳	Fe_3O_4 نانوذره

US Research Nanomaterials, Inc. (2022)



شکل ۱. ساختار مولکولی آلاینده هدف DEHP (Merck Company, 2023)

فاکتورهای کنترل فرآیند (دما، رطوبت، pH و نسبت کربن به ازت) و تیمار ۳۸ روز کرم خاکی *Eisenia fetida* تهیه گردید. افزودن کرم خاکی کمپوست‌ساز (*Eisenia fetida*) با هدف ارتقای کیفیت کمپوست در نقش جاذب به‌واسطه افزایش تخلخل، دانه‌بندی مناسب و بالارفتن ظرفیت سطحی ویژه صورت پذیرفت (Paradelo et al., 2019). ضمن آنکه به‌واسطه حساسیت بالای این گونه نسبت به DEHP به‌عنوان شاخص سلامت کمپوست نهایی از نظر ترکیبات استری فتالات نیز در نظر گرفته شد. کمپوست رسیده در ابعاد کمتر

آماده‌سازی نانو جاذب آلی $Compost/Fe_3O_4$

به‌منظور تهیه جاذب پایه و با توجه به میزان اولیه پسماند خام ورودی (۵ کیلوگرم) و چگالی پسماند خام (۳۷۵ کیلوگرم بر مترمکعب)، محفظه تهیه کمپوست از قطعات چوب مقاوم در برابر پوسیدگی و با منافذ بهینه، طراحی و ساخته شد. بدین ترتیب کمپوست مورد نیاز در مقیاس کوچک و آزمایشگاهی از زائدات میوه و سبزیجات تفکیک شده در مبدا به روش لایه‌گذاری محفظه‌ای با پایش

1 Poly Vinyl Pyrrolidone
2 Disperse

قابلیت نانوجاذب آلی با پایه کمپوست (Compost/Fe₃O₄NPs) در پاک‌سازی خاک‌های آلوده/۱۶۵

با مخلوط آب دی‌یونیزه و اتانول (نسبت ۴:۱) شستشو داده شد (Song et al., 2021). در نهایت محصول جامد به‌عنوان نانوجاذب آلی مغناطیسی (Compost/Fe₃O₄) در آون آزمایشگاهی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

تعیین ساختار و شناسایی خصوصیات نانوجاذب آلی (Compost/Fe₃O₄)

ساختار جاذب با روش‌های آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و مغناطیس‌سنج لرزشی (VSM) شناسایی شد. بنابراین برای تعیین ویژگی‌های سطحی و تصاویر سه بعدی از دستگاه (TESCAN MIRA3, Czechia) با FESEM با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ تا ۲۰۰,۰۰۰ برابر و با قدرت تفکیک کمتر از یک تا ۲۰ نانومتر استفاده گردید. شناسایی فاز از طریق آنالیز XRD (Philips PW1730- Netherlands) در پراش‌سنج پان‌الیتی‌کال اکسپرت^۲ در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه (2θ) و با گام ۰/۰۵ درجه در ثانیه انجام شد. شناسایی پیوند و گروه‌های عاملی در بازه (۴۰۰-۴۰۰۰) بر سانتیمتر (معکوس سانتیمتر) از طریق طیف‌سنج (Nicolet FTIR Thermo Avatar 360, USA) انجام شد. ویژگی مغناطیسی از طریق آنالیز میدان اعمالی تا شدت میدان مغناطیسی ۲ تسلا و رسم منحنی هیستریسیس با استفاده از داده‌های وادارندگی و منحنی مغناطس (میدان القایی مغناطیسی) اشباع با استفاده از دستگاه (VSM-MDKB Cryotronics, 7407) صورت پذیرفت.

استخراج و آنالیز باقی‌مانده DEHP

از روش اصلاحی مطالعات پیشین و دستورالعمل آژانس حفاظت محیط زیست (Method 8061-A-7.1.2/EPA 3550C) به منظور استخراج و آنالیز باقی‌مانده فتالات استفاده گردید (Chai et al., 2014; Dankova et al., 2016; He et al., 2018; Liu et al., 2018). به‌طور خلاصه، استخراج در حضور حلال‌های استخراجی استون/هگزان (۱:۱V/V) و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک (Wise Clean WUC-D10H) انجام شد. متعاقباً نمونه‌ها ۱۰ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و استخراج بر روی کف تیوب با ۲۰ میلی‌لیتر حلال تکرار گردید. سوپرناتانت با فیلترغشایی

از ۲ میلی‌متر سرنند و برای کاهش احتمال تجزیه میکروبی DEHP، در اتوکلاو آزمایشگاهی (WOSON, China) در ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه از طریق بخار تحت فشار استریل شد. قابل ذکر است که در برخی منابع علمی برای کاهش فعالیت میکروبی در بسترهای مشابه کمپوست (خاک)، استفاده از ترکیب شیمیایی قوی سدیم آزید (NaN₃) پیشنهاد شده است (Minling et al., 2015)، اما در این پژوهش به دلیل احتمال واکنش شیمیایی آهن با سدیم، از این روش استفاده نشد. در مرحله بعد کمپوست استریل در داخل آون دیجیتال آزمایشگاهی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک، آسیاب و به‌نوعی پیش تیمار گردید (Paradelo et al., 2019). به منظور افزایش تخلخل و فعال نگهداشتن جاذب، کمپوست الک شده با استفاده از اسیدکلریدریک یک مولار به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد احیا شد. سپس ۵ مرتبه با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد تا حالت اسیدی آن به خنثی تبدیل شود. پس از فیلتر، سرباره جامد (جاذب کمپوست) در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در آون به مدت ۶ ساعت برای استفاده در مراحل بعد، خشک گردید (دهقان و همکاران، ۱۳۹۶؛ قربانی و همکاران، ۱۳۹۶). سوسپانسیون نانوذره Fe₃O₄ با غلظت ۱/۲ گرم بر لیتر به روش تعلیق و پخش کردن با انحلال ۰/۱۸ گرم نانوذره Fe₃O₄ در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه، آماده گردید. با توجه به پیشینه تحقیق به دلیل تاثیر کمتر پارامتر دوز نانوذره در جذب سطحی ترکیبات فتالات در مقایسه با سایر پارامترهای انتخابی، غلظت نانوذره Fe₃O₄ در طول آزمایش ثابت فرض گردید (دهقان و همکاران، ۱۳۹۶).

به منظور نشان دادن نانوذرات، پودر کمپوست (۱۰ گرم) به سوسپانسیون نانوذره Fe₃O₄ (حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر) اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه، در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و با کارایی ۶۰ درصد به روش فراصوت^۱ همگن‌سازی (Wise Clean WUC-D10H, Germany) شد. مخلوط حاصل در مجاورت نیتروژن اتمسفر به مدت ۲ ساعت در داخل همزن مغناطیسی (هیتراستیرر دیجیتال، آلفا-D500) در دمای کنترل شده، گرم و یکنواخت گردید. بعد از پیش‌بینی احتمال واکنش (بعد از ۲ ساعت با توجه به پیشینه تحقیق)، سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و رسوب

1 Sonicate

2 PANalytical X'Pert HighScore Plus 3

سرسرنگی آبدوست ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر و برای جداسازی ذرات آهن از سوپرناتانت، از آهنربای مغناطیسی استفاده شد. آنالیز از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به دکتور یونیزاسیون شعله (Agilent 7890B) (GC/FID) انجام پذیرفت.

آزمایش‌های تعادلی ناپیوسته جذب DEHP (سینتیک، ایزوترم و بهینه‌سازی جذب)

آزمایش‌های تعادلی ناپیوسته جذب سطحی با آماده‌سازی محلول‌های آزمایش (حجم ۲۵ میلی‌لیتر) در غلظت‌های (۱-۱۰) میلی‌گرم بر لیتر DEHP در راستای شناسایی مدل‌های جذب سینتیک، ایزوترم و بهینه‌سازی صورت پذیرفت. بازه انتخابی در اکثر مطالعات بررسی کارایی جذب و حذف ترکیبات فتالات گزارش شده است (Minling et al., 2015; Qureshi et al., 2016; Xie et al., 2020).

آزمایش‌های در داخل لوله‌های آزمایش شیشه‌ای در پیچ‌دار (پوشیده با فویل) به حجم ۴۵ میلی‌لیتر و ابعاد (۲۴×۱۵۰) میلی‌متر انجام گرفت. در شروع آزمایش محلول استاندارد ذخیره (استوک) DEHP (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با حل کردن DEHP در حلال متانول (۰/۱ گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر) تهیه و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد. در ادامه، محلول استاندارد (غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) با رقیق‌سازی مناسب از محلول استوک اولیه به کمک حلال متانول، آماده سازی شد. غلظت‌های مختلف DEHP در بازه انتخابی (۱-۱۰) میلی‌گرم بر لیتر از رقیق‌سازی محلول استاندارد با محلول آب دی‌یونیزه شامل کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (به‌منظور ثابت نگهداشتن نیروهای یونی) تهیه گردید (Minling et al., 2015). از ظروف پلاستیکی برای جلوگیری از احتمال خطای آلودگی، استفاده نشد و در کمپوست نیز آلودگی زمینه DEHP ردیابی نگردید.

رسم منحنی سینتیک جذب سطحی DEHP در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه تا ۲۴ ساعت، با دوز ثابت جاذب (۲ گرم بر لیتر) و در دمای مختلف انجام گرفت. نمودار سینتیک به پایش میزان جذب با توجه به زمان در فشار یا غلظت ثابت و شناسایی نحوه انتشار داخلی مواد جذب شونده در داخل منافذ جاذب کمک می‌کند. بنابراین برای آماده‌سازی، ۰/۰۵ گرم از جاذب به تیوپ‌های شیشه‌ای در پیچ‌دار، شامل ۲۵

میلی‌لیتر محلول DEHP (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) اضافه شد. سوسپانسیون نمونه‌ها در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد (۲۹۸ و ۳۰۸ درجه کلین) و با تنظیم دور ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت در ترموشیکر دیجیتال (Gerhardt, Germany) مخلوط شدند. به‌طور مشابه سوسپانسیون گروه کنترل با نمونه خاک و بلانک صرفاً با محلول DEHP (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، بدون حضور نانوجاذب کمپوست در نظر گرفته شد. از معادلات خطی و غیرخطی سینتیک شبه درجه اول کاذب، شبه درجه دوم کاذب و معادله لویچ^۴ برای آنالیز داده‌های آزمایش استفاده گردید.

آزمایش‌های تعادلی ایزوترم جذب بر اساس دستورالعمل ۱۰۶ سازمان توسعه و همکاری اقتصادی^۳ به منظور تعیین رابطه بین ماده جذب‌شونده در فاز مایع و ماده جذب‌شونده روی سطح جاذب در حالت تعادل و در دمای ثابت با هدف شناسایی مدل‌های جذب بر روی سایت‌های فعال سطح جاذب، انجام پذیرفت. محلول‌های آماده شده با غلظت‌های مختلف DEHP (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) میلی‌گرم بر لیتر به تیوپ‌های شیشه‌ای اضافه و نانوجاذب کمپوست (۲ گرم بر لیتر) در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۲۹۸ درجه کلین)، بدان اضافه گردید. اختلاط نمونه و سنجش فتالات مانند آزمایش سینتیک صورت گرفت. با محاسبه تفاوت بین غلظت تعادلی و غلظت اولیه در فاز آبی، مقدار فتالات جذب شده در فاز جامد، محاسبه شد. تیمار بلانک بدون جاذب برای بررسی احتمال جذب DEHP روی ظروف شیشه‌ای اجرا و نتیجه نشان داد که هیچ دست دادن آشکار DEHP در بلانک وجود ندارد و جذب DEHP می‌تواند در ظروف شیشه‌ای نادیده گرفته شود. از ایزوترم‌های خطی لانگمویر^۴، فروندلیچ^۵ و تمکین^۶ برای مدل‌سازی جذب DEHP استفاده شد. برای نمونه، ایزوترم فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه و ناهمگن ماده جذب‌شونده بوده و رابطه خطی آن به شکل معادله (۱) می‌باشد.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (1) \text{ معادله}$$

C_e غلظت تعادلی DEHP (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e غلظت DEHP جذب شده در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، K_f میلی‌گرم بر گرم در (لیتر بر میلی‌گرم) به توان ثابت معکوس فروندلیچ) و n ثابت فروندلیچ می‌باشد. پارامترهای K_f و n به-

4 Langmuir linear
5 Freundlich linear
6 Temkin

1 Gas Chromatography/ Flame Ionization Detector
2 Elovich
3 OECD: Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method

قابلیت نانوجاذب آلی با پایه کمپوست (Compost/Fe₃O₄NPs) در پاک‌سازی خاک‌های آلوده/۱۶۷

نهایت پیش‌بینی پاسخ و اعتبارسنجی مدل در محیط آزمایش است (دهقان و همکاران، ۱۳۹۶؛ Anastopoulos & Kyzas, 2015; Azari et al., 2019; Kalajahi et al., 2020).

طراحی مرکب مرکزی با سه عامل در پنج سطح $\{-\alpha (1/68), -1, 0, +1, +\alpha (1/68)\}$ با فاصله سطوح برابر انتخاب گردید. سه فاکتور دوز جاذب در بازه (۲-۵) گرم بر لیتر، pH در بازه (۳-۱۱) و غلظت DEHP (X₃) در بازه (۵-۱۰) میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان متغیر مستقل انتخاب (جدول ۲) و زمان تماس ۶ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با توجه به نتایج آزمایش‌های سینتیک در نظر گرفته شد. درصد کارایی جذب DEHP (پاسخ) طی ۲۰ اجرا بر اساس ۸ نقطه فاکتوریل، ۶ نقطه محوری و ۶ نقطه مرکزی آنالیز و بهینه‌سازی شد (جدول ۴).

ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین گردید.

مقدار فتالات جذب شده q_e از رابطه تعادل جرم با فرض ثابت بودن چگالی فاز مایع از معادله (۲) و کارایی جذب (RE) از معادله (۳) محاسبه شد.

$$q_e = (V^L/m_{ads}) (C_0 - C_e) \quad (2)$$

$$RE (\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (3)$$

q_e (میلی‌گرم بر گرم) مقدار جذب شده، V^L (لیتر) حجم فاز مایع، m_{ads} (گرم) جرم جاذب، C_0 غلظت اولیه و C_e (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت تعادلی در فاز مایع است.

بهینه‌سازی جذب بر مبنای RSM/CCD

بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ در نرم‌افزار دیزاین اکسپرت (11.0.3.0) با انتخاب بازه متغیرهای تاثیرگذار (پیشینه تحقیق)، طراحی شد. این روش شامل آزمایش‌های طراحی شده آماری، برآورد ضرایب در مدل ریاضی و در

جدول ۲. مقادیر متغیرهای مستقل (فاکتورهای واقعی) در سطوح کدشده طراحی RSM/CCD ($\alpha = 1.68$)

فاکتور	متغیر مستقل	$+\alpha$	$+1$	0	-1	$-\alpha$
X1	دوز جاذب (g.L-1)	۶۰۲۲	۵	۳/۵	۲	۰/۹۷۹۳
X2	pH	۱۳/۸۳	۱۱	۷	۳	۰/۲۷۲۸
X3	غلظت DEHP (mg.L-1)	۱۱/۷۰	۱۰	۷/۵	۵	۳/۳۰

دارند (شکل ۲الف). نانوذرات شبه کرومی Fe₃O₄ در ابعاد ۲۰ نانومتر در شکل (۲ب) مشخص شده است. در میکروگراف نانوجاذب آلی، به‌ویژه در بزرگ‌نمایی بالا، نانوذرات Fe₃O₄ قابل مشاهده‌اند که در سطح کمپوست بدون آگلومره شدن تثبیت شدند (شکل ۲ج-د).

در طیف پراش اشعه ایکس XRD نانوجاذب آلی، وجود ذرات آهن با شماره رفرنس 01-076-0958 تایید شد. XRD مقادیر بالای سیلیس (Ref: 01-085-1054)، کربنات کلسیم منیزیوم (Mg_{0.03}Ca_{0.97})(CO₃) (Ref: 01-089-1304)، سیلیکات آلومینیوم کلسیم سدیم (Ref: 01-076-0927) Na_{0.84}Ca_{0.16}Al_{1.16}Si_{2.84}O₈ را در ساختار جاذب نشان داد (شکل ۳الف).

بر اساس آنالیز مغناطیس‌سنج ارتعاشی VSM (شکل ۳ب) با افزایش میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده بر جاذب، خاصیت مغناطیسی تا نقطه اشباع افزایش و با کاهش اندازه میدان، منحنی بازگشت روی منحنی رفت قرار نگرفت. وقتی

آنالیز و تحلیل آماری

تحلیل آماری داده‌ها از طریق معادلات چندجمله‌ای، آنالیز واریانس^۱، ارزیابی تناسب مدل با پارامترهای Adjusted R², Predicted R², P-value, F-value, متقابل متغیرهای فرآیند، به‌وسیله نرم‌افزار دیزاین اکسپرت (11.0.3) انجام شد.

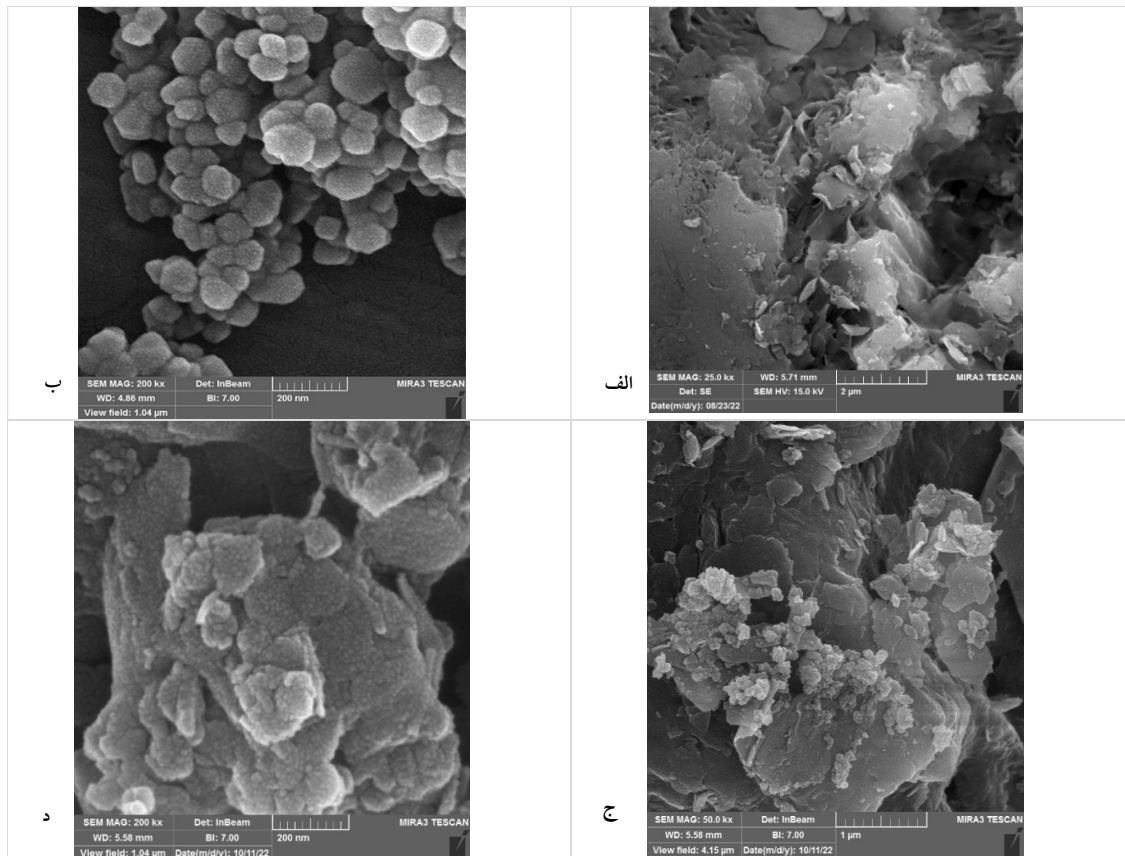
نتایج

مورفولوژی و ساختار کریستالی نانوجاذب آلی (Compost/Fe₃O₄)

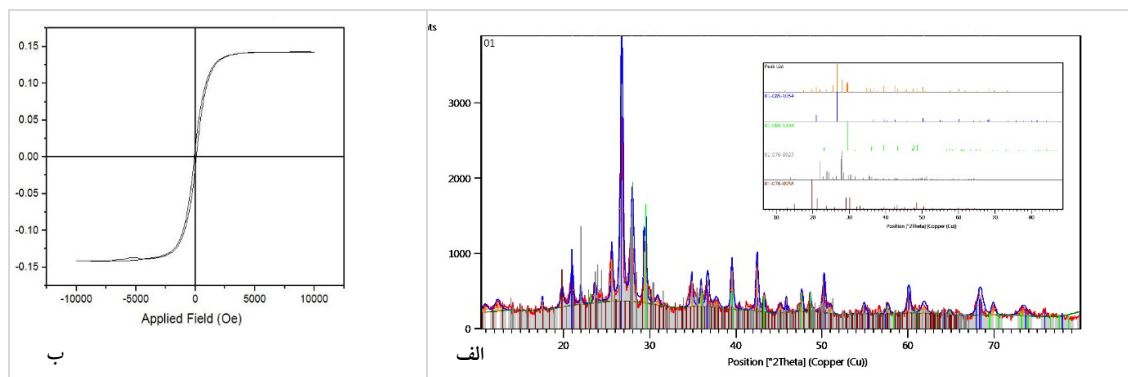
نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی کمپوست (مقیاس ۲ میکرومتر، بزرگ‌نمایی ۲۵ هزار برابر)، نانوذره Fe₃O₄ (مقیاس ۲۰۰ نانومتر، بزرگ‌نمایی ۲۰۰ هزار) و نانوجاذب آلی (مقیاس ۱ میکرومتر تا ۲۰۰ نانومتر) در شکل (۲) مقایسه شده است. میکروگراف‌های ساختار سطحی کمپوست نشان می‌دهند ذرات کمپوست با تخلخل مناسب دارای مورفولوژی نامنظم و ابعادی در بازه ۱ تا ۵ میکرومتر

قطع میدان، سریعا گشتاور مغناطیسی خود را از دست می‌دهد. مغناطیس اشباع نمونه برابر ۰/۱۴ ای‌ام‌یو بر گرم اندازه‌گیری گردید (شکل ۳ب).

میدان به صفر می‌رسد، پسماند مغناطیسی به صورت حلقه باریک در جاذب باقی می‌ماند. در این مطالعه، حلقه پسماند ماهیت نرم جاذب و خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان داد، به‌طوری‌که با اعمال میدان مغناطیسی به راحتی مغناطیده و با



شکل ۲. تصاویر FESEM (الف) جاذب کمپوست (مقیاس ۲ میکرومتر)، (ب) نانوذره Fe_3O_4 (مقیاس ۲۰۰ نانومتر)، (ج و د) نانوجاذب آلی به ترتیب در مقیاس‌های ۱ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر



شکل ۳. الف) طیف پراش اشعه ایکس (XRD)، (ب) آنالیز مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی VSM نانوجاذب آلی Com/Fe_3O_4

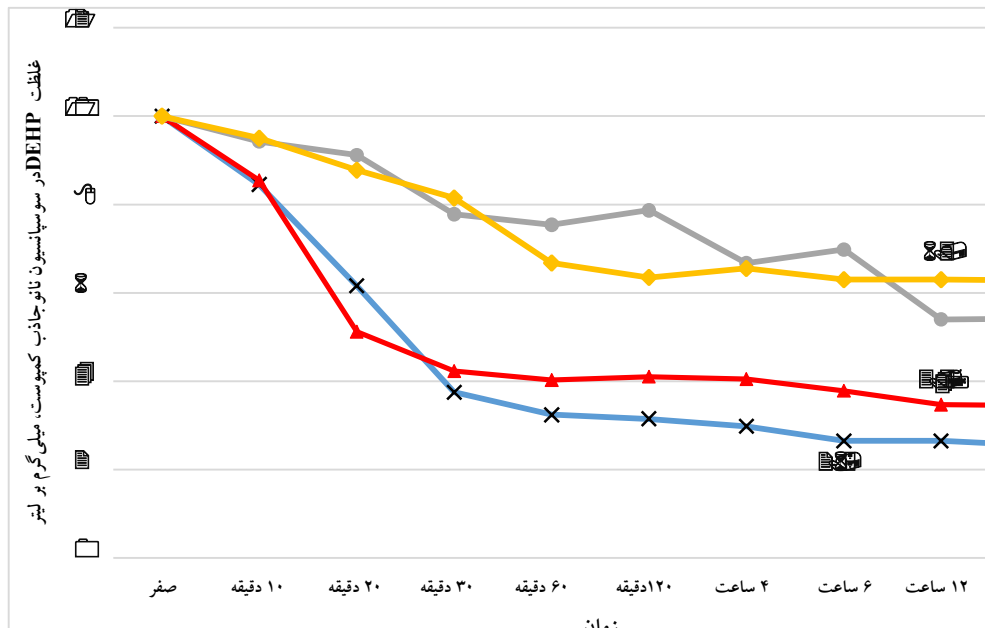
مختلف، تقریباً مشابه بوده و غلظت باقی‌مانده DEHP در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دنبال کاهش سریع در ساعات اول بعد از ۶ ساعت در سوسپانسیون کمپوست در حد ۲/۶۵ میلی‌گرم بر لیتر ثابت مانده است. مقدار باقی‌مانده DEHP بین

آزمایش‌های تعادلی سینتیک و ایزوترم جذب DEHP نمودار سینتیک جذب DEHP برای غلظت پایه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در ۲۴ ساعت (شکل ۴) نشان داد روند تغییرات منحنی سوسپانسیون نانوجاذب آلی در ماه‌های

قابلیت نانوجاذب آلی با پایه کمپوست (Compost/Fe₃O₄NPs) در پاک‌سازی خاک‌های آلوده/۱۶۹

دمایی، در مقایسه با کنترل به نوعی فرآیند توزیع دو مرحله‌ای را نشان داد. نمودار در دمای پایین‌تر میزان جذب بیشتری را نشان داد که می‌تواند نشان‌دهنده آگزوترمیک بودن (خودبه‌خودی) جذب فتالات بر روی جاذب باشد و با افزایش دما راندمان آن کاهش یابد.

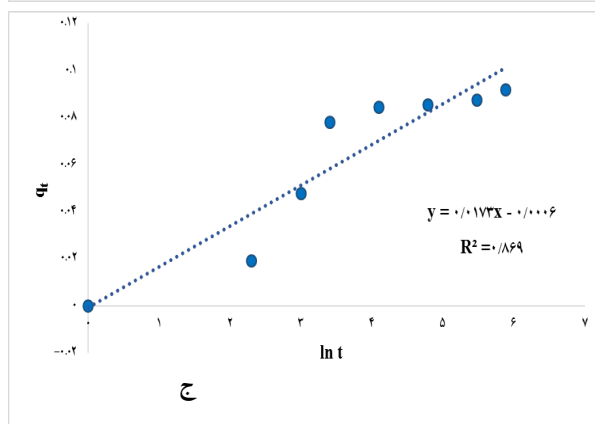
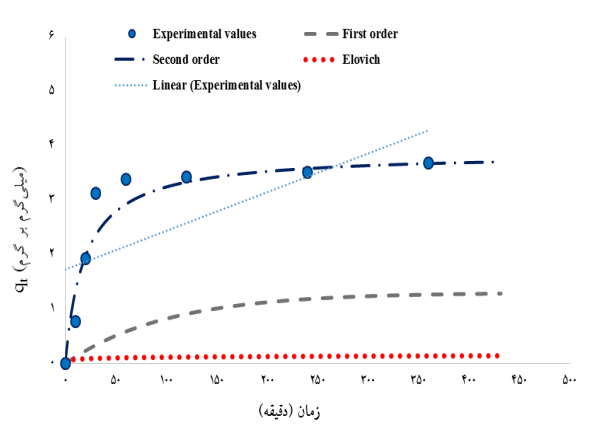
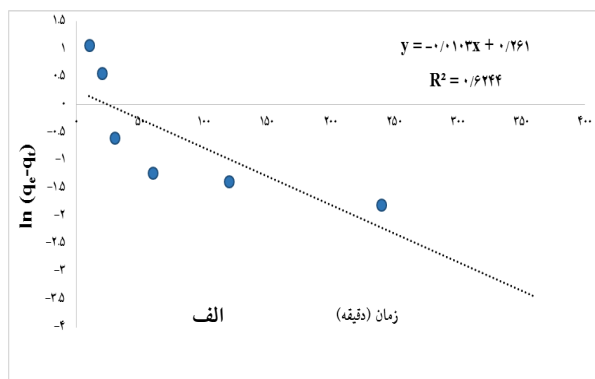
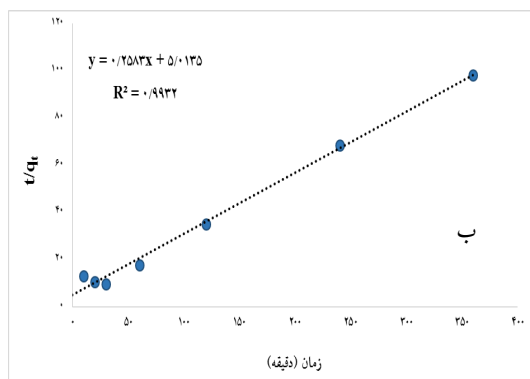
۶ ساعت و توالی‌های بعدی، تغییر معنی‌داری نداشت (۰/۰۵ > p)، بنابراین با فرض رسیدن به بالانس کافی، ۶ ساعت به‌عنوان زمان تعادل سوسپانسیون کمپوست در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۱۲ ساعت به‌عنوان زمان تعادل محلول در ۳۵ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. نتایج جذب برای دو حد



شکل ۴. نمودار سینتیک جذب سطحی DEHP در سوسپانسیون نانوجاذب آلی Compost/Fe₃O₄

ضریب همبستگی مدل فروندلیچ ($R^2 = 0/9906$) بیشتر از لانگمویر ($R^2 = 0/7935$) و تمکین ($R^2 = 0/8644$) بود و فرآیند با مدل جذب چند لایه‌ای و ناهمگن فروندلیچ برازش بیشتری نشان داد. منحنی ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ در دوز ثابت نانوجاذب (۲ گرم بر لیتر)، دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۲۹۸ درجه کلوین)، بر مبنای متغیر غلظت آلاینده (C_0) (۱-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) و غلظت تعادلی باقی‌مانده (C_e) (۰/۲۶-۱/۶۸ میلی‌گرم بر لیتر) در اشکال (الف-ب) ارائه شد.

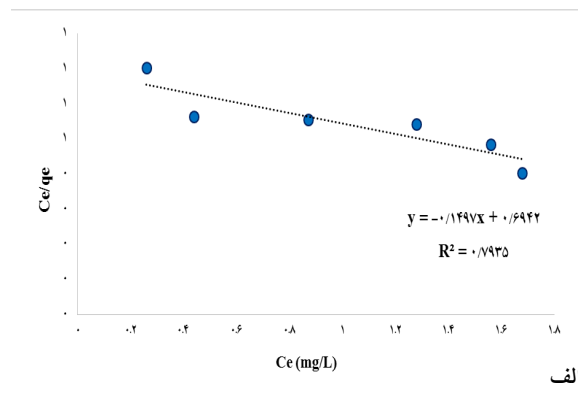
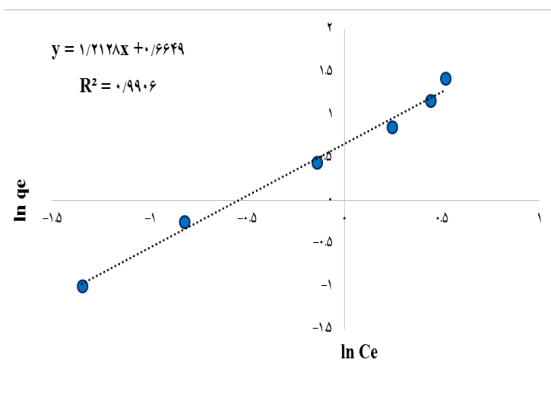
مقادیر پارامترهای سینتیک خطی معادلات شبه درجه اول و دوم کاذب و الویچ، با استفاده از ضریب X شیب خط در معادله و مقدار عرض از مبدا پارامترهای سینتیک با نرم‌افزار اکسل محاسبه و نمودارهای مربوطه در اشکال (الف، ب و ج) ارائه شد. ضریب رگرسیون در مدل خطی شبه درجه دوم کاذب بیشتر از الویچ و شبه درجه اول کاذب و معادل $0/9932$ (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) محاسبه و برازش مناسب داده‌ها با این مدل را نشان داد (جدول ۳). در شکل (د) نمودارهای معادلات غیرخطی سینتیک مقایسه شد. به دنبال مقایسه پارامترهای مدل‌های ایزوترمی خطی (جدول ۳)،



شکل ۵. نمودار سینتیک جذب سطحی DEHP روی جاذب $Compost/Fe_3O_4$: الف) خطی شبه درجه اول کاذب، ب) خطی شبه درجه دوم کاذب، ج) خطی الویچ و د) مقایسه معادلات غیرخطی سینتیک شبه درجه اول، دوم و الویچ

جدول ۳. مقایسه پارامترهای سینتیک و ایزوترم جذب سطحی DEHP

پارامترهای خطی سینتیک				پارامترهای خطی ایزوترم														
الویچ		شبه درجه اول کاذب		شبه درجه دوم کاذب		لانگمویر		فروندلیچ		تمکین								
α	β	R2	k1	q _e	R2	k2	q _e	R2	R2	q _{max}	KL	R2	KF	n	$\frac{AT}{l.g-1}$	bT	$\frac{B}{J.mol-1}$	R2
0.11503	57/8.03	0.869	0.1	1/298	0.624	0.133	3/8715	0.993	0.793	6/711	0.215	0.991	1/943	0.825	3/81	1380/189	1/796	0.864



شکل ۶. نمودار ایزوترم جذب سطحی DEHP روی جاذب $Compost/Fe_3O_4$: الف) لانگمویر، ب) فروندلیچ

و تنها ۰/۰۱ درصد شانس وجود دارد که F بدین بزرگی به دلیل نویز (خطا) ایجاد شود. غلظت DEHP (C) ($< 0/0001$) پارامتر دیگر بیشترین اثر را بر پاسخ داشته و معنی دار است. بعد از آن ترم معنی دار دوز جاذب در مرتبه دوم اهمیت قرار می گیرد. قابل ذکر است مقدار $F\text{-value} = 1514/69$ برای پارامتر عدم تناسب معنی دار و تنها ۰/۰۱ درصد شانس وجود دارد که lack of Fit F-value بدین بزرگی به دلیل نویز (خطا) ایجاد شود. بنابراین معنی دار بودن این پارامتر مناسب نبوده و در طراحی لحاظ نگردیده است.

بر اساس آنالیز آماری ANOVA، مدل رگرسیون درجه دوم از نظر آماری معنی دار و مناسب طراحی فضایی می باشد ($F\text{-value}: 104/19$; $df: 8$; $P\text{-value} < 0/0001$). ترم های مدل برای A، B، C، AB، BC، A^2 ، B^2 و C^2 معنی دار ($P < 0/05$) و در مدل لحاظ گردید و ترم AC (برهم کنش دوز جاذب و غلظت آلاینده) به دلیل معنی دار نبودن، جهت تناسب مدل، در طراحی نادیده گرفته شد. بنابراین نتایج آنالیز ANOVA مدل درجه دوم کاهش یافته^۱ در جدول (۶) گزارش گردید.

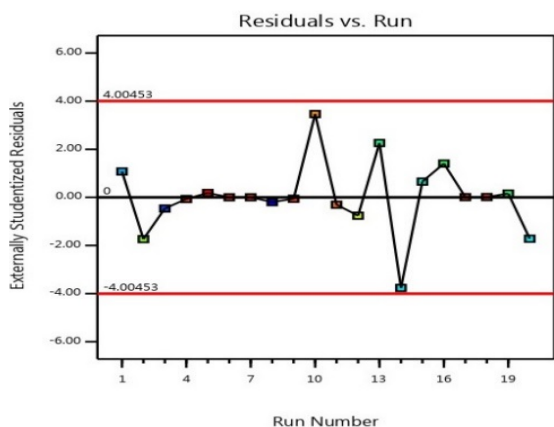
F-value معادل ۱۰۴/۱۹ به معنی معنی دار بودن مدل است

جدول ۶ آنالیز ANOVA مدل درجه دوم کاهش یافته برای کارایی درصد جذب DEHP

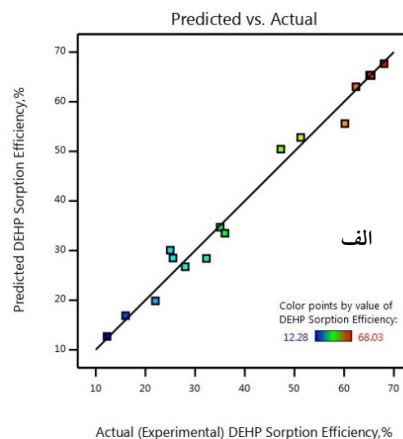
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	نتیجه
مدل	۷۳۲/۳۱	۸	۹۱۵/۲۹	۱۰۴/۱۹	$> 0/0001$	معنی دار
دوز جاذب A (X1)	۸۸۶/۵۴	۱	۸۸۶/۵۴	۱۰۰/۹۲	$> 0/0001$	معنی دار
B(X2) pH	۳۳۲/۷۹	۱	۳۳۲/۷۹	۳۷/۸۸	$> 0/0001$	معنی دار
غلظت C(X3) DEHP	۲۰۲۱/۶۹	۱	۲۰۲۱/۶۹	۲۳۰/۱۴	$> 0/0001$	معنی دار
AB	۶۹/۶۲	۱	۶۹/۶۲	۷/۹۳	۰/۱۶۸	معنی دار
BC	۱۴۸/۰۹	۱	۱۴۸/۰۹	۱۶/۸۶	۰/۰۰۱۷	معنی دار
A^2	۹۷۷/۲۶	۱	۹۷۷/۲۶	۱۱۱/۲۵	$> 0/0001$	معنی دار
B^2	۲۹۰۳/۴۱	۱	۲۹۰۳/۴۱	۳۳۰/۵۲	$> 0/0001$	معنی دار
C^2	۵۹۲/۲۲	۱	۵۹۲/۲۲	۶۷/۴۲	$> 0/0001$	معنی دار
باقی مانده (Residual)	۹۶/۶۳	۱۱	۸/۷۸			معنی دار
عدم تناسب (Lack of Fit)	۹۶/۵۸	۶	۱۶/۱۰	۱۵۱۴/۶۹	$> 0/0001$	معنی دار
Pure Error	۰/۰۵۳۱	۵	۰/۰۱۰۶			
Cor Total	۷۴۱۸/۹۴	۱۹				

نیز پراکندگی داده ها را در محدوده تعیین شده نشان می دهد. با توجه به نتایج نمودار باکس کاکس، ترانسفورماسیون نیاز نبوده و بهینه پارامتر Lambda با ۹۵ درصد تغییرات، ۱/۰۸ تعیین و مدل از تناسب خوبی برخوردار بوده است.

پراکندگی داده های پیش بینی شده با داده های آزمایش ها (شکل ۷ الف)، همخوانی مناسب داده ها را برای پاسخ راندمان جذب، تایید می کند. نمودار آماری باقی مانده های استیودنت شده بیرونی (مقدار انحراف، انحراف معیار مقدار واقعی از مقدار پیش بینی شده) نسبت به اجراهای آزمایش (شکل ۷ ب)



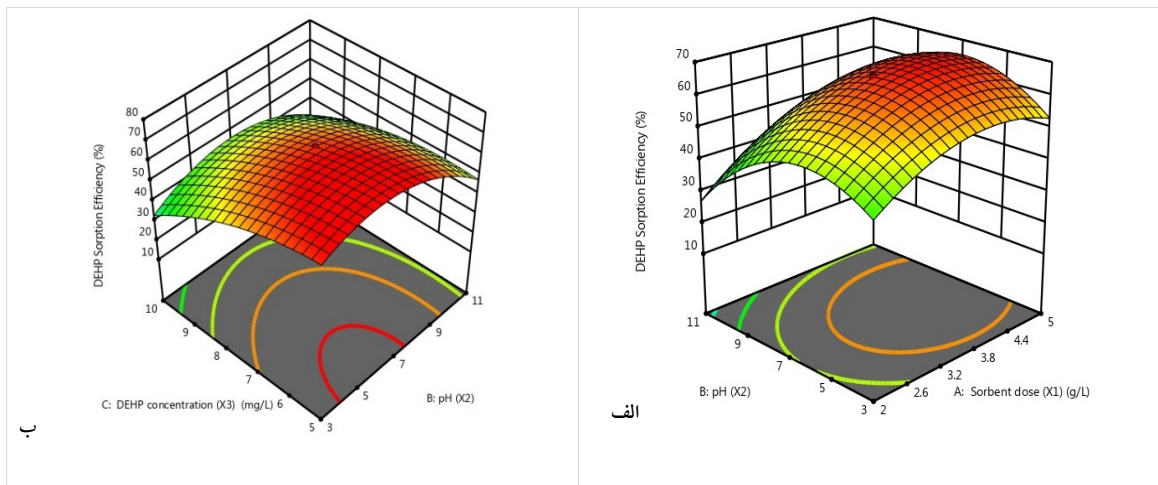
ب



شکل ۷. الف) نمودار پراکندگی داده های پیش بینی شده با داده های آزمایش ها، ب) باقی مانده نسبت به اجراهای آزمایش

DEHP و pH (X₂X₃) بر کارایی جذب، در نقطه مرکزی دوز جاذب (۳/۵ گرم بر لیتر)، به‌ویژه در غلظت‌های پایین‌تر DEHP (کمتر از ۶ میلی‌گرم بر لیتر) و pH محدوده (۴-۷/۵) قوی‌تر می‌باشد (شکل ۸). با افزایش دوز جاذب (تا نقطه پیشینه) اثر ترکیبی (X₂X₃) در محدوده pH خنثی بیشتر و تاثیر معنی‌دار مثبت بر راندمان جذب خواهد داشت.

برهم‌کنش متغیرهای مستقل / بهینه‌سازی راندمان جذب DEHP
پلات سه‌بعدی برهم‌کنش دوز جاذب، pH و غلظت آلاینده بر کارایی جذب نشان می‌دهد در نقطه مرکزی DEHP (۷/۵ میلی‌گرم بر لیتر)، اثر ترکیبی دوز جاذب (X₁) و pH (X₂) (اینتراکشن X₁X₂) بر کارایی جذب به‌ویژه در دوزهای بالاتر جاذب، بیشتر است (شکل ۸ الف). اثر ترکیبی غلظت



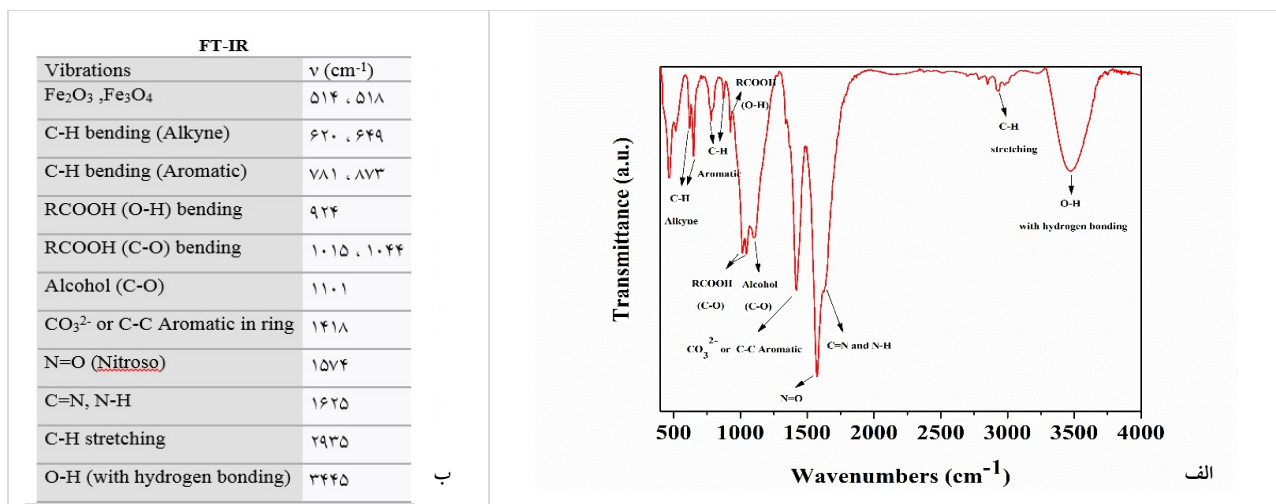
شکل ۸. تاثیر متقابل متغیرهای مستقل بر راندمان جذب DEHP: الف) غلظت DEHP (۷/۵ میلی‌گرم بر لیتر) و ب) دوز جاذب (۳/۵ گرم بر لیتر)

فرکانسی (۳۳۰۰-۳۵۰۰) بر سانتی‌متر می‌توان به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H)، الکل، فنل، کربوکسیل و پیوند هیدروژنی، مرتبط دانست. باندهای تیز قوی در محدوده فرکانسی (۱۶۵۰-۱۴۰۰) بر سانتی‌متر، نشان‌دهنده ارتعاشات کششی (C-C) آروماتیک (حلقه) محتمل در ساختار آلی کمپوست و یا دی‌استراسیدفتالیک در ساختار DEHP بعد از جذب (فتالات)، ارتعاشات خمشی (C=N)، (Nitroso) N=O و (N-H) ساختار آلی کمپوست می‌باشند. باند در محدوده (۵۱۸-۵۱۴) بر سانتی‌متر، مطابق با نوار مشخصه Fe₃O₄ است که با توجه به پیشینه تحقیق، به ترکیب Fe²⁺ و Fe³⁺ در نمونه نسبت داده می‌شود (Kumar et al., 2013; Margenot et al., 2015; Minling et al., 2015; Song et al., 2021).

بهینه‌سازی درصد کارایی جذب DEHP بر نانوجاذب کمپوست از طریق روش بهینه‌سازی عددی و با استفاده از توابع مطلوبیت، انجام شد. هدف مطلوب متغیرهای مستقل (X₁) و (X₂) در محدوده طراحی آزمایش، (X₃) در بازه (۱۰-۱) و هدف راندمان جذب در وضعیت ماکزیمم ۷۵ درصد با وزن یک، تعریف شد. بر طبق منحنی مطلوبیت، مقدار بهینه راندمان جذب (۷۴/۱۷۳ درصد) در شرایط دوز جاذب ۴/۱۵۷ گرم بر لیتر، pH معادل ۵/۸۵، غلظت DEHP معادل ۴/۸۸ میلی‌گرم بر لیتر با مطلوبیت ۰/۹۸۷ حاصل گردید.

شناسایی پیوند و گروه‌های عاملی جاذب در شرایط بهینه تکرار آزمایش

در طیف‌های جذبی FTIR جاذب بعد از جذب DEHP (شکل ۹)، بیشترین تغییرات ساختاری گروه‌های عاملی بدین شرح است: وجود باند پهن متوسط تا قوی در محدوده



شکل ۹. الف) طیف مادون قرمز FTIR، ب) پیوندهای محتمل ساختار جاذب Compost/Fe₃O₄ بعد از جذب DEHP

بحث و نتیجه گیری

جذب سطحی DEHP از مدل ایزوترم فروندلیچ، تمایل متغیر سایت‌های بایندینگ (پیوند) سطوح ناهمگن ذرات کمپوست را به جذب نشان می‌دهد. در پیشینه تحقیق، برآزش مناسب داده‌های جذب سطحی رنگ‌های اسیدی از طریق کمپوست مواد سلولزی با مدل جذب چند لایه‌ای و ناهمگن فروندلیچ، گزارش شده که به نوعی با یافته‌های پژوهش همخوانی دارد (Anastopoulos & Kyzas, 2015).

مقایسه طیف‌های جذبی FTIR قبل و بعد جذب DEHP، مشارکت فعال باندهای O-H را در جذب فتالات نشان می‌دهد. تغییر موقعیت باند منتسب به هیدروکسیل (OH) گروه‌های عاملی فنل، الکل، کربوکسیل و آمین نوع اول (N-H) از ۳۴۶۵/۰۸ بر سانتی‌متر (قبل از جذب) به ۳۴۷۱/۵۳ بر سانتی‌متر (بعد جذب) و پیدایش باندهای جدید (C-RCOOH (O), RCOOH (O-H)) در موقعیت‌های ۱۰۴۴/۵ بر سانتی‌متر و ۹۲۴/۶۳ بر سانتی‌متر، برهم‌کنش اتم اکسیژن گروه استرفتالات (C=O) با گروه‌های عاملی باند هیدروکسیل جاذب را تایید می‌کند. این نتایج با تجربیات محققین Ma و همکاران (۲۰۲۱) همخوانی دارد که اظهار داشتند گروه هیدروکسیل سطح کمپوست با اتم اکسیژن گروه استری ترکیبات پلاستی‌سایزر (مانند فتالات) به‌ویژه در شرایط pH قلیایی و در حضور رطوبت، پیوند هیدروژنی تشکیل و جذب فتالات‌ها و کمپوست را افزایش می‌دهند. تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های عاملی جاذب در جذب فتالات، موثر است. ضمن آنکه گروه‌های استری به‌عنوان گیرنده‌های

در این مطالعه پتانسیل جذب سطحی DEHP بر جاذب زیستی کمپوست غنی‌شده با نانوذره Fe₃O₄ شناسایی و مناسب‌ترین مدل تعادلی جذب با داده‌ها، برآزش و ارایه گردید. بر طبق نتایج سینتیک جذب سطحی DEHP با فرض تئوری توزیع دو مرحله‌ای، اولین مرحله در عرض چند دقیقه تا یک‌ساعت سریعاً به پایان رسید (انتشار خارجی) و مرحله دوم توزیع، طولانی‌مدت و آهسته است که می‌تواند به انتشار داخلی و جذب روی سایت‌های فعال جاذب منتسب گردد. با این فرض، مولکول‌های آلاینده وارد ساختار مواد آلی و منافذ نانوذرات معدنی جاذب شده و بعد از چند ساعت به تعادل نهایی می‌رسند. مکانیسم توزیع دو مرحله‌ای برای ترکیب دی بوتیل فتالات (DBP) در بستر خاک توسط محققین Minling و همکاران (۲۰۱۵) نشان داده شد که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد. از طرفی، یافته‌های سینتیک این مطالعه از نظر برآزش با مدل سینتیک شبه درجه دوم با نتایج پژوهش Qureshi و همکاران (۲۰۱۶) که برای جذب دی‌اتیل‌هگزیل‌فتالات از کامپوزیت رسی استفاده کردند، همخوانی دارد. اکثر مطالعات جذب بر روی کمپوست نیز با مدل سینتیک شبه درجه دوم برآزش شده است (Anastopoulos & Kyzas, 2015). در این پژوهش نیز، به نوعی برآزش داده‌های جذب DEHP با نوع خطی این مدل، احتمال بالای جذب شیمیایی را نشان می‌دهد. تبعیت فرآیند

قابلیت نانوحاذب آلی با پایه کمپوست (Compost/Fe₃O₄NPs) در پاک‌سازی خاک‌های آلوده/۱۷۵

می‌توانند در این مطالعه نیز سازوکار جذب تقویت‌شده از طریق نانوذرات آهن را در شرایط بهینه طراحی آزمایش در pH معادل ۵/۸۵ توجه کنند. ضمن آنکه نانوذرات کروم Fe₃O₄ به طور موثر ظرفیت جذب سطحی را با افزایش تعداد گروه‌های عاملی دارای اکسیژن، بهبود می‌بخشند (Chang et al., 2021).

احتمالاً نانوذرات Fe₃O₄ به‌طور برگشت‌پذیر با بخش قطبی DEHP و از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی با ذرات کمپوست با بار منفی در مکانیسم جذب دخیل هستند. با توجه به آنکه اکثر مطالعات بر کاربرد جاذب زیستی کمپوست بر حذف موثر فلزات سنگین و رنگ از محیط‌های آبی متمرکز بوده است، نتایج پژوهش حاضر نشان داد استفاده از کمپوست رسیده زائدات فسادپذیرخانگی می‌تواند به‌عنوان جاذب زیستی ارزان و دوست‌دار محیط زیست، در جذب آلاینده آلی سخت تجزیه‌پذیر DEHP با راندمان قابل قبول، موثر باشد. ضمن آنکه اصلاح گروه‌های عاملی کمپوست با Fe₃O₄ در مقیاس آزمایشگاهی، نتیجه قابل قبولی را نشان داد. ارتقای سطح جذب DEHP ضمن افزایش فراهمی زیستی آلاینده در خاک، در کمک به فرآیند زیست‌پالایی کمپوست، موثر و نویدبخش خواهد بود. ردیابی ترکیبات فتالات در نمونه حلال استخراجی (دی‌کلرومتان) از مهمترین محدودیت‌های این مطالعه بود که با تغییر نوع حلال، شرکت سازنده و استفاده از حلال با درجه خلوص بالا (گرید کروماتوگرافی) ذخیره شده در مخازن شیشه‌ای، برطرف گردید. بنابراین قبل از انجام آنالیز، حلال‌های مورد استفاده از نظر وجود فتالات آزمایش گردیدند. تحقیقات بیشتر بر جذب هم‌زمان دو یا چند ترکیب فتالات (با زنجیره آلکیل متفاوت) از طریق سوبستراهای مختلف کمپوست، به‌منظور شناسایی قابلیت جاذب زیستی کمپوست در حذف کارآمد ترکیبات شبه استروژنی فتالات از محیط پیشنهاد می‌گردد.

سپاسگزاری و قدردانی

این پژوهش با حمایت دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی تهران و گروه محیط‌زیست و بیوتکنولوژی پژوهشکده صنعت نفت (RIPI) انجام شده است. بدین وسیله از زحمات مسئول محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده منابع طبیعی و

الکترون با دهنده الکترون از جاذب برهم‌کنش و پیوند از نوع π - π electron-donor-acceptor (EDA) تشکیل می‌دهند (Ye et al., 2021). مقادیر بالای سیلیس و اکسیژن (کشش Si-O-Si) کمپوست نیز طبق نظر Minling و همکاران (۲۰۱۵) می‌تواند محیط کافی برای تعامل تبادل جاذب ترکیبات فتالات مانند دی‌بوتیل فتالات را فراهم کند. اساساً بعد از جذب فتالات به‌ویژه در محدوده فرکانسی بالا، به‌دلیل حضور پیوندهای کربونیل، هم‌پوشانی زیادی بین گروه‌های (C-H) اتیل هگزانول و گروه‌های (C-C) (C=C) (C=O) دی‌استراسیدفتالیک موجود در ساختار DEHP با گروه‌های آلی کربوکسیلیک (R-COOH) و گروه‌های الکلی (O-H) کمپوست مشاهده می‌شود (Minling et al., 2015).

در بحث اعتبارسنجی مدل در طراحی مرکب مرکزی، مقدار Adjusted R² برای مدل دو جمله ای ۰/۹۷۵۳ (۹۷ درصد تطابق داده‌ها) می‌باشد که از سایر معادلات بیشتر و عدد قابل قبولی است. پارامتر Predicted R² (قوی بودن مدل برای پیش‌بینی) با مقدار ۰/۸۹۴۴ توافقی منطقی با Adjusted R² نشان داده و اختلاف‌شان کمتر از ۰/۲ می‌باشد. در مقایسه، مدل درجه دوم با توجه به کمتر بودن پارامترهای آماری انحراف معیار std.dev (۳/۱۱) و Press (۷۸۳/۱۵) متناسب‌تر است. ضمن آنکه پارامتر صحت کافی Adeq Precision مدل درجه دوم بزرگ‌تر از ۴ و قابل قبول است. در واقع نسبت سیگنال به نویز ۲۴/۹۹۴۵، نشان‌دهنده سیگنال کافی برای طراحی فضایی مدل در این مطالعه است. بر اساس مدل پیشنهادی نرم‌افزار در طراحی سطح پاسخ، علاوه بر تاثیر بیشتر پارامترهای غلظت آلاینده و دوز جاذب نسبت به pH، پلات سه بعدی برهم‌کنش دوز جاذب، pH و غلظت آلاینده بر راندمان جذب نشان می‌دهد که در نقطه مرکزی DEHP، اینتراکشن دوز جاذب (X₁) و pH (X₂) بر راندمان جذب به‌ویژه در دوزهای بالاتر جاذب، بیشتر است. بر اساس یافته‌های Baragano و همکاران (۲۰۲۰)، گروه‌های عاملی کربوکسیلیک و فنلی کمپوست در محدوده وسیعی از pH، دارای بار منفی هستند، بنابراین با توجه به اینکه عموماً DEHP نیز در محیط دارای بار منفی است (Chang et al., 2021)، وجود نانوذرات Fe₃O₄ که دارای بار مثبت در سوسپانسیون‌های اسیدی و خنثی هستند (Yu et al., 2014)،

- Chai, C., Cheng, H., Ge, W., Ma, D. and Shi, Y. (2014) Phthalic Acid Esters in soils from vegetable greenhouses in Shandong Peninsula, East China. *PLoS ONE*, 9(4): e95701. Retrieved from <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0095701/>
- Chang, X., Song, Z., Xu, Y. and Gao, M. (2021) Response of soil characteristics to biochar and Fe-Mn oxide-modified biochar application in phthalate-contaminated fluvo-aquic soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 225: 112755. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112755/>
- Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D. and Zhang, J. (2015) Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, 33(6): 745–755. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003/>
- Dankova, R., Jarosova, A. and Polakova, S. (2016) Analysis of Phthalate presence in agricultural soils in the Czech Republic. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(1): 443–446. Retrieved from <https://doi.org/10.15244/pjoes/60314/>
- European Commission. (2011) Technical support for the impact assessment of the review of priority substances under directive 2000/60/EC, COM (2011)875 final, pp.10-35.
- Gao, D.W. and Wen, Z.D. (2016) Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Science of the total Environment*, 541 (1): 986-1001. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.148/>
- Ghosh, S. and Sahu, M. (2022) Phthalate pollution and remediation strategies: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6: 100065. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100065/>
- Giuliani, A., Zuccarini, M., Cichelli, A., Khan, H. and Reale, M. (2020) Critical review on the presence of phthalates in food and evidence of their biological impact. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(16): 5655-5655. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ijerph17165655/>
- Gonzalez-Escobar, J.L., Pereyra-Camacho, M.A., De Leon-Rodriguez, A., Grajales-Lagunes, A., Reyes-Aguero, A., Chagolla-Lopez, A. and de la Rosa, A.P.B. (2020) Biodegradation of recalcitrant compounds and phthalates by culturable bacteria isolated from *Liometopum apiculatum* microbiota. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36(5): 73-73. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11274-020-02850-1/>
- Gu, Y.Y., Wei, Q., Wang, L.Y., Zhang, Z.M., Zhang, X.O., Sun, A.L., Chen, J. and Shi X.Z. (2021) A comprehensive study of the effects of phthalates on marine mussels: Bioconcentration, enzymatic activities and metabolomics, *Marine Pollution Bulletin*, 168, 112393.
- محیط زیست سرکار خانم مهندس سهیلا سررشته‌داری ناظری، تشکر و قدردانی می‌گردد.
- منابع**
- دهقان، س.، رضایی‌کلاتری، ر.، نظری، ش.، مرادی، م.، رستگار، ا. و شیرزادسیبب، م. (۱۳۹۶) بهینه‌سازی پارامترهای تخریب دی‌متیل‌فتالات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش سطح پاسخ: تعیین محصولات واسطه و مسیر فرآیند تخریب. *مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران*، ۲۷(۱۵۷): ۱۹۴-۲۱۶.
- شریعتی، ش.، پوربابایی، ا.ا.، علیخانی، ح.، رضایی، ک. و شریعتی، ف. (۱۴۰۰) استرهای فتالیک‌اسید به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور فراگیر در محیط زیست و نقش آنها در تهدید امنیت غذایی و سلامت انسان: یک مطالعه مروری. *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۲(۸): ۲۲۷۷-۲۲۵۳. قربانی، ف.، مولوی، ه.، فتحی، س. و پیری، ف. (۱۳۹۶) کاربرد روش سطح پاسخ جهت بهینه‌سازی حذف رنگ ملاشیت سبز با نانو جاذب Cl-nZVI. *مجله آب و فاضلاب*، ۲۸(۴): ۷۹-۸۹.
- مصطفی‌لو، م.ج.، شریعتی، ف. و شریعتی، ش. (۱۳۹۷) بررسی فتالات‌ها در رسوبات تالاب انزلی، ایران. فصلنامه علمی- پژوهشی اکوبیولوژی تالاب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، ۱۰(۳۷): ۴۸-۳۷.
- نصیری، م.، ضیاء‌الدینی، م. و کر، ک. (۱۳۹۹). تعیین غلظت و توزیع فضلی آلاینده‌های فتالات استر در آب‌های سطحی خلیج چابهار. *مجله علوم و فنون دریایی*، ۱۹(۱): ۱۰۹-۱۲۰.
- Anastopoulos, I. and Kyzas, G.Z. (2015) Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: A review. *Water, Air and Soil Pollution*, 226(61): 1–16.
- Azari, A., Mahmoudian, M.H., Niari, M.H., Es, I., Dehganifard, E., Kiani, A., Javid, A., Azari, H., Fakhri, Y. and Khaneghah, A.M. (2019) Rapid and efficient ultrasonic assisted adsorption of diethyl phthalate onto FeII/Fe2III/O4@ GO: ANN-GA and RSM-DF modeling, isotherm, kinetic and mechanism study. *Microchemical Journal*, 150(11): 104144.
- Baragano, D., Forjan, R., Fernandez, B., Ayala, J., Afif, E. and Gallego, J.L.R. (2020) Application of biochar, compost and ZVI nanoparticles for the remediation of As, Cu, Pb and Zn polluted soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(27): 33681–33691. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09586-3/>
- Billings, A., Jones, K. C., Pereira, M.G. and Spurgeon, D.J. (2021) Plasticisers in the terrestrial environment: Sources, occurrence and fate. *Environmental Chemistry*, 18(3): 111–130. Retrieved from <https://doi.org/10.1071/EN21033/>

- Ecotoxicology and Environmental Safety, 228: 112972. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112972/>
- Ma, T., Zhou, W., Chen, L.K., Wu, L., Christie, P., Zhang, H. and Luo, Y. (2017) Toxicity effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate to *Eisenia fetida* at enzyme, cellular and genetic levels. *PLoS One*, 12(3), e0173957.
- Margenot, A.J., Calderon, F.J., Bowles, T.M., Parikh, S.J. and Jackson, L.E. (2015) Soil organic matter functional group composition in relation to organic carbon, nitrogen, and phosphorus fractions in organically managed tomato fields. *Soil Science Society of America Journal*, 79(3): 772–782. Retrieved from <https://doi.org/10.2136/sssaj2015.02.0070/>
- Merck Company. (2023) A leading science and technology company, Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Retrieved from <https://www.sigmaaldrich.com/DE/en/substance/bis2ethylhexylphthalate39056117817/>
- Minling, G., Xiaojun, M., Wenhua, S., Yun, Q. and Lin, W. (2015) Adsorption mechanism of Di-n-butyl Phthalate Ester on brown soil and red soil. *International Journal of Environmental Research*, 9(2): 605-611.
- Paradelo, R., Vecino, X., Moldes, A.B., and Barral, M.T. (2019) Potential use of composts and vermicomposts as low-cost adsorbents for dye removal: An overlooked application. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(21): 21085–21097. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05462-x/>
- Qureshi, U.A., Gubbuk, I.H., Ersoz, M., Solangi, A.R., Taqvi, S.I. and Memon, S.Q. (2016) Preparation of polyaniline montmorillonite clay composites for the removal of diethyl hexyl phthalate from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 51(2): 214-228.
- Radke, E.G., Galizia, A., Thayer, K.A., and Cooper, G.S. (2019) Phthalate exposure and metabolic effects: A systematic review of the human epidemiological evidence. *Environment International*, 132: 104768. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.040/>
- Salvaggio, A., Tiralongo, F., Krasakopoulou, E., Marmara, D., Giovos, I., Crupi, R., Messina, G., Lombardo, B.M., Marzullo, A., Pecoraro, R., Scalisi, E.M., Copat, C., Zuccarello, P., Ferrante, M. and Brundo, M.V. (2019) Biomarkers of exposure to chemical contamination in the commercial fish species *Lepidopus caudatus* (Euphrasen, 1788): A Particular Focus on Plastic Additives. *Frontiers in Physiology*, 10(905):1-13.
- Shariati, S., Pourbabaee, A.A., Alikhani, H.A. and Rezaei, K. (2022) Degradation of phthalic acid esters by the microbial consortium isolated from a contaminated soil. *Applied Soil Research*, 10(2): 1-13.
- Shariati, S., Pourbabaee, A.A., Alikhani, H.A. and Rezaei, K.A. (2019) Assessment of phthalic acid esters pollution in Anzali wetland, north of Iran. He, L., Fan, S., Muller, K., Wang, H., Che, L., Xu, S., Song, Z., Yuan, G., Rinklebe, J., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S. and Bolan, N.S. (2018) Comparative analysis biochar and compost-induced degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in soils. *Science of the Total Environment*, 625 (6): 987–993. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.002/>
- He, L., Gielen, G., Bolan, N.S., Zhang, X., Qin, H., Huang, H. and Wang, H. (2015) Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 35: 519-534. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0270-1/>
- Huang, L., Zhu, X., Zhou, S., Cheng, Z., Shi, K., Zhang, C. and Shao, H. (2021) Phthalic Acid Esters: Natural Sources and Biological Activities. *Toxins*, 13(7): 495. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/toxins13070495/>
- Kalajahi, S.T., Rasekh, B., Yazdian, F., Neshati, J. and Taghavi, L. (2020) Green mitigation of microbial corrosion by copper nanoparticles doped carbon quantum dots nanohybrid. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(32): 40537–40551. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10043-4/>
- Kumar, D.S., Kumar, P.S., Rajendran, N.M. and Anbuganapathi, G. (2013) Compost maturity assessment using physicochemical, solid-state spectroscopy, and plant bioassay analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(47): 11326-11331. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/jf4034943/>
- Kumar, M., Sarma, D.K., Shubham, S., Kumawat, M., Verma, V., Prakash, A., and Tiwari, R. (2020) Environmental endocrine-disrupting chemical exposure: Role in non-communicable diseases. *Frontiers in Public Health*, 8. Retrieved from <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.553850/>
- Lamraoui, I., Eltokhy, A., Wang, J., Lamraoui, M., Ahmed, A., Jia, Y., Lu, T., and Yan, Y. (2020) Biodegradation of Di (2-Ethylhexyl) Phthalate by a novel *Enterobacter* spp. Strain YC-IL1 Isolated from Polluted Soil, Mila, Algeria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(20): 7501. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ijerph17207501/>
- Li, Y., Wang, J., Yang, S. and Zhang, S. (2021) Occurrence, health risks and soil-air exchange of phthalate acid esters: A case study in plastic film greenhouses of Chongqing, China. *Chemosphere*, 268(4): 128821. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128821/>
- Liu, Q., Chen, D., Wu, J., Yin, G., Lin, Q., Zhang, M. and Hu, H. (2018) Determination of phthalate esters in soil using a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method followed by GC-MS. *Journal of Separation Science*, 41(8): 1812–1820. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/jssc.201701126/>
- Ma, C.-M., Yu, T.-J., Yang, C.-H. and Hong, G.-B. (2021) Enhancement of plasticizer adsorption by utilizing a rice bran-derived adsorbent.

- disruptive properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46(3): 305-321.
- Xie, Y., Liu, H., Li, H., Tang, H., Peng, H. and Xu, H. (2020) High-effectively degrade the di-(2-ethylhexyl) phthalate via biochemical system: Resistant bacterial flora and persulfate oxidation activated by BC@ Fe₃O₄. *Environmental Pollution*, 262: 114100. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114100/>
- Xu, H., Cao, W., Sun, H., Zhang, S., Li, P., Jiang, S. and Zhong, C. (2021) Dose-dependent effects of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) in Mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Frontiers Marine Science*, 8(658361): 1-10.
- Ye, H., Zhao, B., Zhou, Y., Du, J. and Huang, M. (2021) Recent advances in adsorbents for the removal of phthalate esters from water: Material, modification, and application. *Chemical Engineering Journal*, 409: 128127. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128127/>
- Yu, H., Li, Y., Li, X., Fan, L. and Yang, S. (2014) Highly dispersible and charge-tunable magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Facile fabrication and reversible binding to GO for efficient removal of dye pollutants. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38): 15763–15767.
- International Journal of Environmental Science and Technology, 16(11): 7025–7036.
- Song, J., Srivastava, V., Kohout, T., Sillanpää, M. and Sainio, T. (2021) Montmorillonite-anchored magnetite nanocomposite for recovery of ammonium from stormwater and its reuse in adsorption of Sc³⁺. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(3): 55-55. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00151-y/>
- Tran, H.-T., Nguyen, M.-K., Hoang, H.-G., Hutchison, J. M. and Vu, C.T. (2022) Composting and green technologies for remediation of phthalate (PAE)-contaminated soil: Current status and future perspectives. *Chemosphere*, 307: 135989. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135989/>
- US Research Nanomaterials, Inc. (2022) the advances nanomaterial provider, Houston, Tx USA. Retrieved from <https://www.us-nano.com/>
- Van Wezel, A.P., van Vlaardingen, P.O.S.T.H.U., Posthumus, R., Crommentuijn, G.H. and Sijm, D.T.H.M. (2000) Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine

The potential of compost-based organic nanoadsorbent (Compost/Fe₃O₄NPs) for contaminated soil remediation

Laleh Ghafghazi ¹, Lobat Taghavi ^{2*}, Behnam Rasekh ³, Hadi Farahani ⁴ and Amir Hessem Hassani ⁵

- 1) Ph.D. Candidate, Department of Environmental Science and Forest, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
- 2) Associate Professor, Department of Environmental Science and Forest, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. *Corresponding Author Email Address: l.taghavi@srbiau.ac.ir
- 3) Associate Professor, Environment & Biotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
- 4) Associate Professor, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
- 5) Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Date of Submission: 2023/09/06

Date of Acceptance: 2023/11/01

Abstract

One of the most important emerging pollutants in human health, food safety, and environmental protection challenges is phthalate esters. Among these, the contamination of agricultural soils with the endocrine-disrupting chemical Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) has been confirmed globally. In this research, the DEHP-absorption potential of compost enriched with Fe₃O₄ NPs was identified. The effects of the sorbent dose in the range of 2–5 g.L⁻¹, 3–11 pH, and DEHP concentration at 5–10 mg.L⁻¹ on absorption efficiency (%) were optimized via response surface methodology in design expert software. The kinetic equilibrium experiment results showed a two-step process, requiring 6 hours of equilibrium time for the exothermic adsorption process at 25°C. The adsorption process of DEHP fitted best to the pseudo-second-order kinetic ($R^2 = 0.9932$) and the linear form of the Freundlich isotherm models. In the central composite design, the significant quadratic model was validated and used to predict the interaction of variables (P -value < 0.0001 , adjusted $R^2 = 0.9753$). The optimum conditions of absorption efficiency (74.173%) were obtained at a sorbent dosage of 4.157 g.L⁻¹, pH 5.85, and a DEHP concentration of 4.88 mg.L⁻¹ with a desirability of 0.987. The comparison of FTIR absorption spectra confirmed the active participation of O-H bands (functional groups of phenol, alcohol, and carboxyl) and primary amine (N-H) in the DEHP absorption through interaction with the oxygen atom of the phthalate ester group (C=O). As a result of its successful and acceptable efficiency, using compost/Fe₃O₄ NP adsorbent based on organic wastes is a low-cost and eco-friendly technique for DEHP removal from sensitive ecosystems and also to improve the efficiency of bioremediation in agricultural soils amended by compost.

Keywords: Di (2-ethylhexyl) phthalate, Environmental conservation, Organic waste, Response surface methodology, Soil health.