



# Application of response surface methodology to optimize the sonophotocatalytic process for the removal of phenol from aqueous solution

Sanaz Khammar<sup>1</sup> | Najme Zeinali Pour<sup>2</sup>

1. Corresponding Author, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran. E-mail: [sanazkhammar@modares.ir](mailto:sanazkhammar@modares.ir)

2. Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran. E-mail: [nzeynali@uk.ac.ir](mailto:nzeynali@uk.ac.ir)

---

---

## Article Info

### Article type:

Research Article

### Article history:

Received 8 September 2023

Received in revised form 14

November 2023

Accepted 3 December 2023

Published online 4 May 2024

### Keywords:

*Catalyst,*

*Phenol,*

*Response surface method,*

*Sonophotocatalytic process.*

## ABSTRACT

In this research, a series of discontinuous experiments were carried out in the direction of sonophotocatalytic degradation of phenol using  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  magnetic nanocomposite from aqueous solution by using Design of Experiments (DOE) software based response surface method (RSM) in central composite design (CCD). The variables studied in the mentioned process included pH, catalyst dose,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, and contact time with UV light, and the combined effect of all 4 variables were investigated simultaneously in order to optimize the maximum removal of phenol. Also, the results of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analysis showed that the produced photocatalyst has nano dimensions and that the core-shell structure has been successfully formed. According to the results obtained in this study, the highest efficiency of the sonophotocatalytic process was obtained at pH = 4,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration 8 ml/liter, catalyst dose 2.3 g/liter and time 93 minutes with a removal rate of 83%. Among the investigated parameters, pH and time had the greatest effect on the phenol removal rate. The reusability of the catalyst reached 66% during 5 stages of the recovery cycle process. Experimental findings showed that the use of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  catalyst in the presence of ultrasound waves has an increasing effect in the photocatalytic decomposition of phenol. Therefore hybrid systems can be used as a promising technology in water and wastewater treatment processes.

---

**Cite this article:** Khammar, S., & Zeinali Pour, N. (2024). I Application of response surface methodology to optimize the sonophotocatalytic process for the removal of phenol from aqueous solution . *Journal of Natural Environment*, 77 (1), 95-105. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2023.364956.2596>





## کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی فرآیند سونوفتوکاتالیستی حذف فنل از محلول‌های آبی

ساناز خمر<sup>۱</sup> | نجمه زینلی پور<sup>۲</sup>

۱. نویسنده مسئول، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: [sanazkhammar@modares.ir](mailto:sanazkhammar@modares.ir)

۲. دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران. رایانامه: [nzeynali@uk.ac.ir](mailto:nzeynali@uk.ac.ir)

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	در این پژوهش مجموعه‌ای از آزمایش‌های ناپیوسته در راستای تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ از محلول‌های آبی با استفاده از تکنیک طراحی آزمایش‌ها (DOE) به روش سطح پاسخ (RSM) و طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام گردید. متغیرهای مورد مطالعه در فرآیند مذکور شامل pH، دوز کاتالیست، غلظت $\text{H}_2\text{O}_2$ و زمان تماس با نور UV بودند که اثر ترکیبی هر ۴ متغیر به‌طور هم‌زمان به‌منظور بهینه‌سازی حداکثر حذف فنل مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین نتایج آنالیزهای میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) و میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) نشان داد که فتوکاتالیست تولید شده دارای ابعاد نانو است و ساختار هسته-پوسته موفقیت‌آمیز شکل گرفته است. طبق نتایج به‌دست آمده در این مطالعه، بالاترین کارایی فرآیند سونوفتوکاتالیستی در $\text{pH}=4$ ، غلظت $\text{H}_2\text{O}_2$ ۸ میلی‌لیتر بر لیتر، دوز کاتالیست ۲/۳ گرم بر لیتر و زمان ۹۳ دقیقه با نرخ حذف ۸۳ درصد به‌دست آمد. در بین پارامترهای مورد بررسی، pH و زمان بیشترین تأثیر را در نرخ حذف فنل داشتند. قابلیت استفاد مجدد از کاتالیست طی ۵ مرحله فرآیند چرخه بازیابی به ۶۶ درصد رسید. یافته‌های تجربی نشان داد که استفاده از کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ در حضور امواج فراصوت، اثر افزایشی در تجزیه فتوکاتالیستی فنل دارند. بنابراین سیستم‌های هیبریدی می‌توانند به‌عنوان یک تکنولوژی امیدبخش در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب بکار روند.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۷	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۸/۲۳	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۲	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵	
کلیدواژه‌ها: روش سطح پاسخ، فنل، فرآیند سونوفتوکاتالیستی، کاتالیست.	

استناد: خمر، ساناز؛ و زینلی پور، زینب (۱۴۰۳). کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی فرآیند سونوفتوکاتالیستی حذف فنل از محلول‌های آبی. محیط زیست طبیعی،

۷۷ (۱)، ۹۵-۱۰۵.

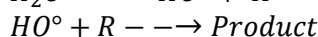
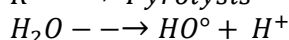
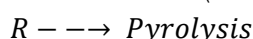
DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2023.364956.2596>



## مقدمه

بی‌تردید یکی از بزرگ‌ترین مسائلی که بشر در قرن حاضر با آن مواجهه است، مسئله حفاظت از محیط‌زیست می‌باشد. با توسعه شهرها و افزایش جمعیت و گسترش روزافزون صنایع، اهمیت کنترل آلودگی‌های محیط‌زیست بیش از پیش احساس می‌شود. در بین آلاینده‌های مختلف در محیط‌زیست، فنل و مشتقات آن یکی از پرخطرترین آلاینده‌ها محسوب شده و حتی در فاضلاب‌های شهری، صنعتی، آب‌های سطحی و حتی شرب ممکن است یافت شود. آلاینده فنل سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا برای انسان بوده و حتی در غلظت‌های بسیار کم هم در آب باعث ایجاد سمیت و بوهای بد می‌شود. به‌همین دلیل این آلاینده در طبقه‌بندی آلاینده‌های دارای اولویت و خطرناک، در فهرست وزارت جنگل‌ها و محیط‌زیست دولت هند (MOEF) و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) معرفی شده است (Khodabakhsh *et al.*, 2020). سازمان جهانی بهداشت توصیه کرده، غلظت فنل در منابع آب ورودی به تصفیه‌خانه متعارف آب برای استفاده جوامع انسانی، کمتر از ۲ میکروگرم در لیتر باشد. رهنمود سازمان جهانی بهداشت برای غلظت فنل‌ها، کلروفنل‌ها و ۲،۴،۶ تری‌کلروفنل در آب آشامیدنی، کمتر از ۰/۱ میکروگرم در لیتر (۰/۱ ppb) است (Akhavan and Dalali, 2017). روش‌های مرسوم تصفیه پساب همچون جذب به‌وسیله کربن فعال، اکسیداسیون شیمیایی ساده و یا هضم زیستی به‌طور عمده از کارایی لازم برای حذف فنل برخوردار نیستند چرا که موجب تبدیل فنل از فازی به فاز دیگر می‌شوند و یا با تولید فرآورده‌های ثانویه که به‌طور عمده سمی هستند، موجب بروز مشکلات جدی می‌شوند. افزون بر این، به‌دلیل سمیت بالای فنل برای حیات میکروارگانیسم‌ها، روش‌های زیستی که به‌طور معمول به‌دلیل مقرون به صرفه بودن در بیشتر تصفیه‌خانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، نمی‌توانند مؤثر واقع شود (Yohi *et al.*, 2022). در سال‌های اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان فناوری قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب قرار گرفته است. اساس این فرآیندها تولید گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل ( $OH^0$ ) است که این رادیکال‌های آزاد قدرت اکسیدکنندگی زیادی داشته و توانایی تخریب و معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی (تجزیه معدنی به  $H_2O$ ،  $CO_2$  و غیره) را دارند (Yingying and Zhen, 2023). فرآیند تخریب فتوکاتالیستی یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته است که در این روش از نیمه‌رساناهایی که فعالیت فتوکاتالیستی دارند مانند تیتانیوم دی‌اکسید و همچنین از منبع نور با انرژی کافی برای فعال‌سازی نیمه‌رسانا استفاده می‌شود. از میان فتوکاتالیست‌هایی که تاکنون شناخته شده‌اند، تیتانیوم دی‌اکسید به‌دلیل فعالیت بالا در برابر نور، مقاومت و پایداری بالا در برابر فوتون و خوردگی شیمیایی، قابل دسترس بودن و همچنین مقرون به صرفه بودن، کاربرد بیشتری دارد (Zhang *et al.*, 2019). یکی از چالش‌های ناشی از بکارگیری این نانوفتوکاتالیست، جداسازی و بازیافت آن پس از انجام فرآیند است که برای رفع این چالش از مغناطیسی کردن فتوکاتالیست توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  استفاده گردید. این نانو ذرات نسبت به محیط‌های اسیدی حساس هستند. بنابراین اطراف آن‌ها را پوشش می‌دهند تا از آن محافظت شود.

در این مطالعه برای پوشش هسته مغناطیسی از پوشش سیلیسی استفاده گردید (Khammar *et al.*, 2020). استفاده از امواج صوت برای تجزیه آلاینده‌ها در آب یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است که به‌عنوان یک فناوری کارآمد و پر قدرت در زمینه‌های مختلف علوم و مهندسی محیط‌زیست بکار می‌رود. مولکول‌های آب در این روش شکسته شده و رادیکال هیدروکسیل و هیدروژن آزاد می‌شود. این پدیده شامل تشکیل و تخریب حباب‌های گازی است که در نتیجه باعث تولید فشار و دمای بسیار بالا شده که شامل تجزیه حرارتی ترکیبات آلی محلول و تولید رادیکال‌های آزاد مانند ( $H^0$ ،  $OH^0$ ،  $O^0$ ) یا برخی از اکسیدکننده‌ها مانند پراکسید هیدروژن است که می‌تواند با ترکیبات آلی واکنش دهد. ساز و کارهای مسئول تخریب آلاینده‌ها در فرآیند سونولیز عبارتند از: الف) انجام واکنش پیرولیز در داخل حباب‌های کایتاسیون، ب) انجام واکنش‌های رادیکالی به‌وسیله رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از سونولیز آب. این سازوکار به‌طور کلی به‌صورت زیر قابل ارائه است (Monteagudo *et al.*, 2015).



Al-Musawi و همکاران (۲۰۲۱)، در مطالعه‌ای به بررسی تجزیه رنگ اسید نارنجی ۷ (AO7) با استفاده از نانو کامپوزیت  $TiO_2/GO$  پرداختند. مطالعات مربوط به تجزیه‌پذیری رنگ AO7 و زیست‌تخریب‌پذیری پساب حاصل از فرآیند نشان داد که

سیستم سونوفتوکاتالیستی اعمال شده قادر است غلظت کل کربن آلی را تا ۸۳ درصد در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه حذف کند. Sheikhmohammadi و همکاران (۲۰۲۱)، از فرآیند  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{US}$  برای تخریب مترونیدازول استفاده نمودند که حداکثر بازدهی حذف ۹۷/۵ درصد تحت شرایط بهینه دوز ۱۰ گرم در لیتر،  $\text{pH}=5$ ، غلظت اولیه مترونیدازول ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد. Vinesh و همکاران (۲۰۱۹) به بررسی فرآیند سونوفتوکاتالیستی تتراسایکلین توسط نانو کامپوزیت ( $\text{Au/B-TiO}_2/\text{rGO}$ ) در محلول‌های آبی پرداختند. نتایج نشان داد که بازدهی حذف تتراسایکلین به‌تنهایی توسط فتوکاتالیست و امواج فراصوت به ترتیب ۴۵ و ۱۲ درصد بود. در حالی که تخریب کامل تتراسایکلین در اثر هم‌افزایی ادغام سونولیز و فتوکاتالیست حاصل گردید. با این وجود استفاده از امواج فراصوت به‌تنهایی نیازمند صرف زمان بسیار طولانی و انرژی زیاد برای تجزیه آلاینده‌ها است. بنابراین، ترکیب آن با سایر فرآیندهای اکسایش می‌تواند برای غلبه بر مشکلات مذکور مورد توجه قرار گیرد. هدف از انجام مطالعه حاضر، بررسی کارایی فرآیند سونوفتوکاتالیستی در حذف فنل با استفاده از نانو کامپوزیت از محلول‌های آبی و بررسی متغیرهای مهم عملکردی از قبیل دوز کاتالیست،  $\text{pH}$ ، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  و مدت زمان به‌منظور بهینه‌سازی حداکثر حذف فنل است.

## روش‌شناسی پژوهش

### سنتز فتوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

**سنتز نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :** ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در این تحقیق طبق روش Lin و همکاران (۲۰۱۳) تهیه شد. به این طریق که ۰/۶۸ گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در حجم مشخصی از اتیلن‌گلیکول بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۱/۲ گرم EDTA<sup>۱</sup> به محلول افزوده و به مدت ۵ دقیقه تحت حمام فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد، محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در آن حرارت داده شد. در نهایت، ذرات اکسید آهن پس از شستشو با آب مقطر و اتانول، در داخل آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (Lin et al., 2013).

**سنتز نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ :** نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  به روش Wang و همکاران (۲۰۱۰) و با تکنیک سل-ژل به‌منظور پوشش‌دهی لایه  $\text{SiO}_2$  تهیه شدند. به این صورت که ابتدا ۱/۳ گرم سدیم سیلیکات را در حجم معینی از آب دیونیزه حل کرده تا کاملاً محلول روشن شود. سپس ۰/۳ گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را که در مرحله قبل سنتز شد را به محلول اضافه کرده و با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. در این مرحله  $\text{pH}$  محلول را به وسیله اسید کلریک ۱ مولار به ۶ رسانده و هم‌زدن محلول به مدت ۳ ساعت ادامه داده شد. سپس رسوبات را به وسیله آهن‌ربا جمع کرده و با اتانول و آب دیونیزه شستشو داده و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر خلاء به مدت ۶ ساعت خشک شد (Wang et al., 2010).

**سنتز نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ :** به‌منظور سنتز نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  از روش Lirong و همکاران (۲۰۱۴) استفاده گردید. به این طریق که ابتدا ۰/۲ گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  که در مرحله قبل سنتز شد به حجم معینی از محلول هگزان و آب دیونیزه اضافه شد و سپس ۰/۵ میلی‌لیتر TBOT<sup>۲</sup> به آن اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت تحت اولتراسونیک قرار گرفت. در این مرحله، مخلوط به ظرف اتوکلاو فولادی ضد زنگ با گنجایش ۱۰۰ میلی‌لیتر انتقال داده شد و به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس رسوبات را به وسیله آهن‌ربا جمع‌آوری کرده و در دمای اتاق خشک شد. در نهایت نانو ذرات حاصل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند (Lirong et al., 2014).

**راکتور فتوکاتالیستی حذف فنل:** در این مطالعه، آزمایش‌های تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای شکل با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر حاوی مخلوط ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فنلی و فتوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  انجام گردید. برای تأمین انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانش و شرایط انجام فرآیند سونوفتوکاتالیستی از لامپ UV-C با توان ۸ وات و ساخت شرکت Philips استفاده گردید. در هر مرحله از انجام تحقیق میزان معین از محلول فنل به راکتور

<sup>۱</sup>EthyleneDiamine Tetra Acetic acid

<sup>۲</sup>Tetra butyl ortho titanate

اضافه شد و پس از اضافه کردن فتوکاتالیست، لامپ UV را درون یک محفظه کوارتز قرار داده و به داخل بشر منتقل شد به‌صورتی که سطح محلول درون بشر کاملاً بالا آمده و در تماس حداکثری با نور قرار گرفت. محتویات راکتور توسط همزن، مغناطیسی مخلوط گردیده و در زمان‌های ۱۵، ۴۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه از سطح راکتور نمونه‌گیری انجام شد. برای تعیین غلظت فنل با استفاده از رنگ‌سنجی مستقیم با معرف ۴-آمینوآنتی پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر مطابق روش D ۵۵۳۰ در دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR 4000 و براساس کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و پساب انجام شد. در نهایت میزان درصد حذف فنل از طریق رابطه ۱ زیر محاسبه گردید:

رابطه ۱

$$\text{Removal \%} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه  $C_0$  و  $C_i$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی فنل است.

**طراحی آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ:** طراحی آزمایشات براساس طرح مرکب مرکزی ( $CCD^3$ ) به‌عنوان زیر بخش RSM توسط نرم‌افزار ( $DOE^4$ ) انجام شد. متغیرهای مورد مطالعه در فرآیند سونوفتوکاتالیستی شامل pH (A)، دوز کاتالیست (B)، غلظت  $H_2O_2$  (C) و زمان (D) هستند که اثر ترکیبی هر ۴ متغیر به‌طور همزمان بر درصد حذف فنل که در این طراحی به‌عنوان پاسخ از آن یاد خواهد شد، مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گرفت. برای بهینه‌سازی فرآیند، مدلی در نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها برای ترکیب کلیه متغیرهای مستقل و وابسته در شرایط مطلوب در کنار هم انتخاب شد. هدف‌های مطلوب برای طراحی محدوده بهینه آزمایش‌ها برای غلظت فتوکاتالیست، pH اولیه، زمان تابش نور UV و غلظت  $H_2O_2$  در کل دامنه تغییرات و درصد حذف فنل در حداکثر مقدار تنظیم شد تا حداکثر درصد حذف فنل به‌دست آید. روش طراحی آزمایش‌ها به این صورت است که هر متغیر مستقل در پنج سطح  $-\alpha$ ،  $-1$ ،  $0$ ،  $+1$ ،  $+\alpha$  کدبندی شد و محدوده و سطح متغیرهای مستقل در واحدهای کدبندی شده در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- محدوده آزمایش‌ها و سطوح متغیرهای مستقل

محدوده و سطح					متغیرهای مستقل
$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
۲	۴	۶	۸	۱۰	(A) pH
۱	۱/۷۵	۲/۵	۳/۲۵	۴	دوز کاتالیست (B), g/L
۲	۴	۶	۸	۱۰	غلظت (C) $H_2O_2$ ml/l
۱۵	۴۱/۲۵	۶۷/۵	۹۳/۷۵	۱۲۰	زمان (D) min

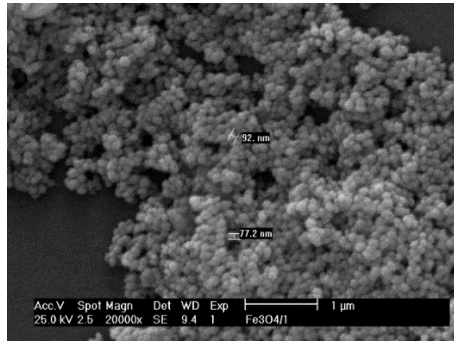
### یافته‌های پژوهش

در این پژوهش، اتانول، ۴-آمینوآنتی پیرین، n هگزان و اسید سولفوریک از شرکت کارلو اریا تهیه گردید. علاوه بر این، هیدروکلریک اسید، آهن کلراید ۶ آب، اتیلن گلیکول، سدیم استات، سدیم سیلیکات، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و تترابوتیل اورتو تیتانات از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین تصاویر TEM به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی Philips, CM-120 ساخت هلند و تصاویر SEM به‌وسیله میکروسکوپ مدل TESCAN MIRA FE-SEM تهیه گردید. تصاویر SEM، اندازه و ریخت‌شناسی به‌دست آمده از نانوذرات مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد (شکل ۱). در شکل ۲ ریخت‌شناسی فتوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  سنتز شده به‌وسیله آنالیز TEM بررسی شده است.

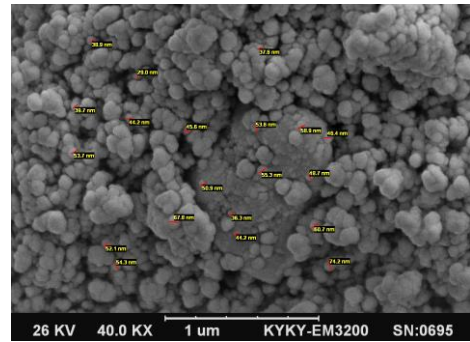
داده‌های حاصل از حذف فنل توسط فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از روش سطح پاسخ و آنالیز واریانس ANOVA در جدول ۲ خلاصه شده است. معنی‌داری و مقدار تأثیرگذاری هر متغیر مستقل با استفاده از مقادیر F-values و احتمال صحت نتایج با  $prob > F$  تعیین شدند. بالا بودن مقدار F-value و کم بودن مقدار p-value، باعث مقدار معنی‌داری بالاتری نسبت به حالت‌های

<sup>3</sup>Central Composite Design

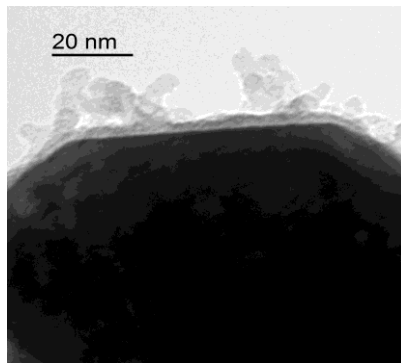
<sup>4</sup>Design of Expert



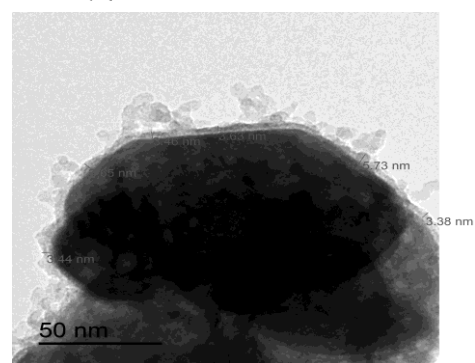
الف



ب

شکل ۱- تصاویر SEM (الف) نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 

(a)



(b)

شکل ۲- تصاویر TEM فتوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 

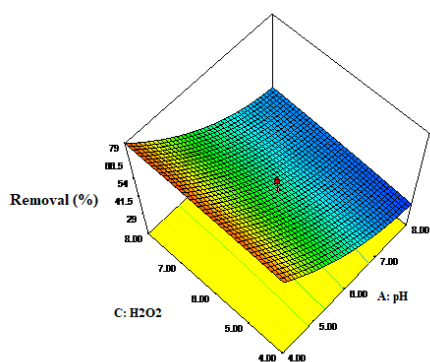
جدول ۲- نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس برای حذف ترکیبات فنل

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F value	prob > F
مدل	۹۵۱۸/۹۴	۱۴	۶۷۹/۹۲	۳۰/۹۵	۰/۰۰۰۱ <
باقیمانده‌ها	۲۸۵/۵۸	۱۳	۲۱/۹۷		
عدم برازش	۱۹۴/۸۲	۸	۲۴/۳۵	۱/۳۴	۰/۳۸۸۶
خطای خالص	۹۰/۷۶	۵	۱۸/۱۵		
مجموع	۹۸۰۴/۵۲	۲۷			

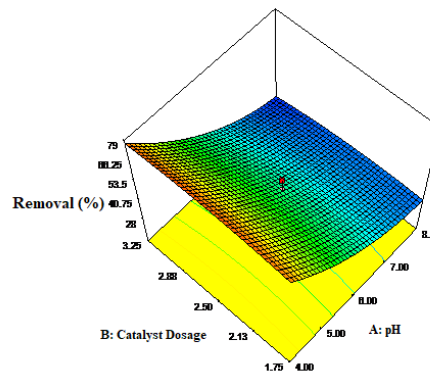
معنی‌دار مشابه می‌شود. همچنین مقدار "prob>F" کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده معنی‌داری بالای رگرسیون در سطح اطمینان ۹۵ درصد است (Khammar *et al.*, 2020). مقدار  $R^2: ۰/۹۷۰۹$ ،  $\text{adjusted } R^2: ۰/۹۳$ ،  $\text{predicted } R^2: ۰/۸۳$ ، دقت کافی: ۱۶/۶۴۵، ضریب تغییرات: ۹/۵۵، انحراف معیار: ۴/۶۹ و  $\text{PRESS}: ۱۶۱۶/۱۸$  بود. در این تحقیق، مقدار F-value مدل ۳۰/۹۵ و مقدار prob > F کمتر از ۰/۰۰۰۱ برای متغیرهای وابسته ذکر شده در مدل به‌دست آمد که نشان‌دهنده معنی‌داری مدل و نتایج به‌دست آمده است. ارتباط همبستگی برای متغیر وابسته با عنوان مربع رگرسیون ( $R^2$ ) محاسبه شد. در مطالعه حاضر، مقدار ارزش تعیین‌شده این ضریب برای متغیر وابسته ۰/۹۷۰۹ به‌دست آمد که نشان می‌دهد این معادلات رگرسیونی از نظر آماری معنی‌دار هستند و فقط کمتر از ۰/۳ درصد از کل آنالیز واریانس‌های به‌دست آمده از نظر مدل معنی‌دار نبوده و قابل تشریح نیست. تعیین مقدار پیش‌بینی شده ضریب رگرسیونی  $\text{Pred. } R^2 = ۰/۸۳$  دارای ارتباط منطقی و قابل قبولی با مقدار تجربی تعیین شده برای ضریب Adj.  $R^2 = ۰/۹۳$  است. ضریب رگرسیونی پیش‌بینی شده و تطابق یافته حاصل در این مدل‌سازی بسیار بالا است و نشان می‌دهد که مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها بسیار متناسب است و به‌خوبی می‌تواند پاسخ مورد نظر (بازدهی حذف) را پیش‌بینی کند. به موازات این نتایج مقدار نسبتاً کم ضریب واریانس (CV) در حد ۹/۵۵ درصد برای متغیرهای وابسته نشان‌دهنده دقت اندازه‌گیری‌ها و قابلیت اطمینان آزمایش‌های انجام شده است. نکویی برازش مدل با استفاده از آنالیز واریانس ارزیابی شد. کم بودن مقادیر SD

جدول ۳- ضرایب رگرسیون چندگانه مدل برای حذف فنل

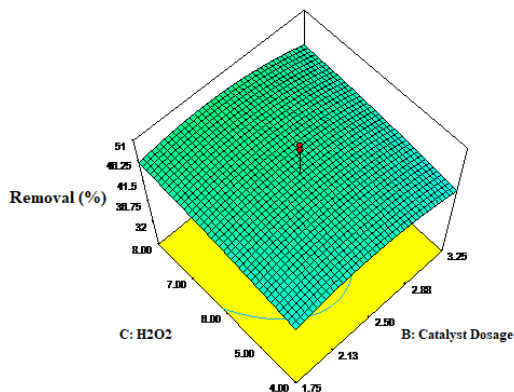
منبع	F Value	Prob > F
A	۳۸۸/۳۶	<۰/۰۰۰۱
B	۰/۶۶	۰/۴۲۹۶
C	۲/۸۰	۰/۱۱۸۱
D	۱۰/۳۶	۰/۰۰۶۷
AB	۱/۴۶	۰/۲۴۸۳
AC	۰/۴۷	۰/۵۰۶۵
AD	۱/۴۶	۰/۲۴۸۳
BC	۰/۰۲۵	۰/۸۷۷۲
BD	۱/۰۰	۰/۳۳۶۳
CD	۰/۰۶۹	۰/۷۹۶۹
A <sup>۲</sup>	۲۳/۶۱	۰/۰۰۰۳
B <sup>۲</sup>	۴/۷۹	۰/۰۴۷۵
C <sup>۲</sup>	۰/۲۷	۰/۶۱۵۳
D <sup>۲</sup>	۰/۰۶۶	۰/۸۰۰۹



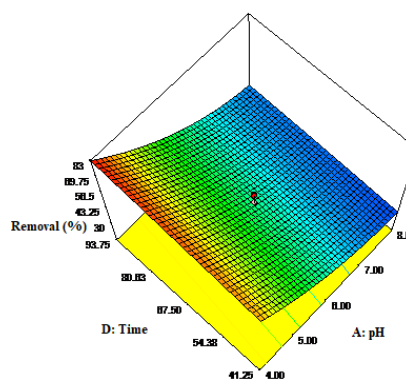
شکل ۳ (ب) - اثر غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و pH



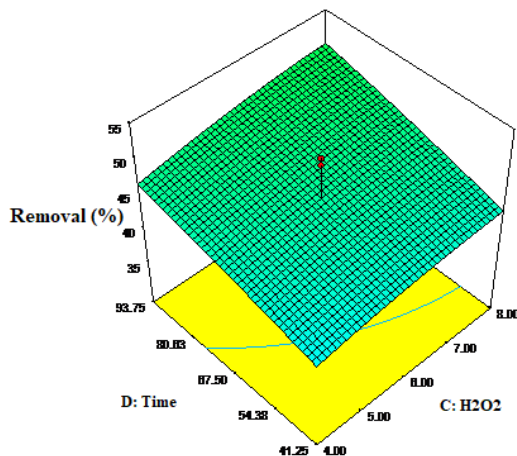
شکل ۳ (الف) - اثر دوز کاتالیست و pH



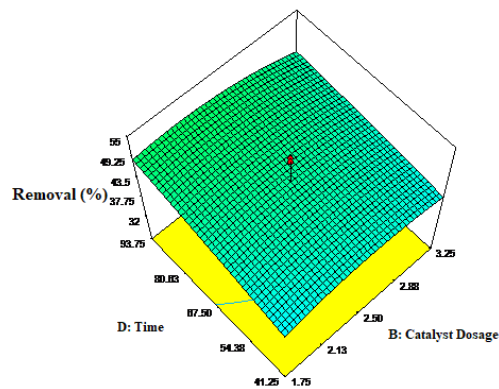
شکل ۳ (ت) - تأثیر همزمان دوز کاتالیست و غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



شکل ۳ (ب) - اثر pH و زمان



شکل ۳ (ج) - تأثیر همزمان غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و زمان



شکل ۳ (ث) - تأثیر همزمان دوز کاتالیست و زمان

و PRESS که به ترتیب ۴/۶۹ و ۱۶۱۶/۱۸ بودند بیانگر نکویی مدل‌های برازش یافته بر داده‌های تجربی است. ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف ترکیبات فنل به وسیله روش سونوفتوکاتالیتیکی در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به مقدار p-value همه متغیرهای مستقل در این مطالعه (A, D, A<sup>2</sup> و B<sup>2</sup>) معنی‌دار بودند.

شکل ۳ (الف-ج) تأثیر مقدار کاتالیست، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، pH و زمان بر میزان کاهش فنل از محلول‌های آبی در فرآیند سونوفتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. در این مطالعه، به منظور بهینه‌سازی فرآیند سونوفتوکاتالیتیکی از بهینه‌سازی عددی استفاده شد. در جدول ۴ مقادیر بهینه پیش‌بینی شده در مدل حذف فنل با استفاده از روش سونوفتوکاتالیستی نشان داده شده است.

جدول ۴- شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط مدل برای تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل

ردیف	مقدار مطلوبیت	متغیرها				مقادیر پیش‌بینی شده	
		دوز کاتالیست (g/L)	pH	غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/L)	زمان (Time)	حذف فنل	مقدار مطلوبیت
۱	۰/۹۸۹	۲/۳۱	۴	۷/۹۱	۹۳/۷۵	۸۳/۵۰	۰/۹۸۹
۲	۰/۹۸۹	۲/۴۱	۴	۷/۷۸	۹۳/۷۵	۸۳/۴۹	۰/۹۸۹
۳	۰/۹۸۹	۲/۳۹	۴	۸	۹۳/۵۰	۸۳/۴۷	۰/۹۸۹

## بحث و نتیجه‌گیری

شکل (الف-۱) تصویر SEM نانوذرات کروی شکل Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> که دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان و حدود ۱۰۰ نانومتر است را نشان می‌دهد. همچنین تصویر SEM به دست آمده از فتوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>، در شکل (ب-۱) نشان می‌دهد بعد از پوشش سیلیس و تیتانیوم بر روی نانو ذرات اکسید آهن، اگرچه شکل کروی آن تغییر نکرد اما تغییر در ریخت‌شناسی و افزایش اندازه ذرات آن‌ها پس از پوشش‌دار کردن روی سطح نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی مشهود است. در تصاویر TEM از نانوکامپوزیت‌های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> که در شکل ۲ ارائه شده است، نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی آن‌ها به صورت کروی یا بیضی شکل بوده و میانگین قطر نمونه  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 \geq 100\text{ nm}$  است، همچنین نتایج گویای این است که ذرات تیتانیوم دی‌اکسید به صورت پوسته‌ای کلی بر روی سطح هسته Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> به خوبی پراکنده شده‌اند.

اثر دوز کاتالیست و pH بر درصد حذف فنل در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز کاتالیست بین ۱/۷۵ تا ۳/۲۵ گرم بر لیتر، pH بین ۴ تا ۸ متغیر بوده است، همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود با افزایش دوز کاتالیست و کاهش pH کارایی فرآیند تخریب فنل افزایش یافت. به صورتی که حذف فنل از ۲۸ درصد در دوز ۱/۷۵ گرم بر لیتر و pH=۸ به ۷۹ درصد حذف در دوز ۳/۲۵ گرم بر لیتر و pH=۴ رسید. بررسی تأثیر دوز کاتالیست نشان داد که افزایش دوز کاتالیست از ۱/۷۵ تا ۳/۲۵ گرم بر لیتر بازدهی حذف افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش تعداد فوتون و سایت‌های فعال شده در سطح کاتالیست باشد که تعداد مولکول‌های فنل جذب‌شده نیز افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دوز کاتالیست تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود که سرعت و کارایی حذف را افزایش می‌دهد. در غلظت بالاتر از ۳ گرم بر لیتر افزایش قابل ملاحظه‌ای در کارایی تجزیه مشاهده نگردید که می‌تواند به دلیل کدورت ایجاد شده، تداخل در عبور نور به درون محلول و افزایش پراکندگی نور یا رسوب و تجمع تیتانیوم دی‌اکسید تحت بارگذاری بالای کاتالیست باشد که منجر می‌شود حذف با سرعت کمتری انجام گیرد. مطالعه Shojaei و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات مغناطیسی دوپ شده تیتانیوم دی‌اکسید از ۱۰ به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر بازدهی حذف رنگ افزایش یافته است. Karim و Shrivastav (۲۰۲۰) در مطالعه تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرآیندهای سونو، فتو و سونوفتوکاتالیستی، دلیل افزایش مقدار تجزیه با افزایش مقدار کاتالیست را این گونه بیان کردند که با افزایش مقدار کاتالیست تعداد سایت‌های فعال در سطح نانوذرات افزایش می‌یابد که افزایش در تولید رادیکال هیدروکسیل را به همراه دارد. pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر بازدهی حذف می‌باشد. طبق نتایج، بیشترین بازدهی حذف در شرایط اسیدی اتفاق افتاد و با افزایش pH بازدهی حذف کاهش یافته است. دلیل افزایش عملکرد حذف در pH‌های اسیدی این است که نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بار مثبت پیدا می‌کنند و باعث جذب بیشتر فنل می‌شود. در نتیجه با جذب بیشتر آلاینده، تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر در محیط موجب افزایش کارایی حذف می‌شود. Thongkrua و همکاران



(۲۰۱۱) پژوهشی را که بر روی حذف فتوکاتالیستی ۲ و ۴ دی‌کلروفنل انجام دادند که نتایج این تحقیق نشان‌دهنده بازدهی حذف بیشتر در pH اسیدی بود. در تحقیقی که Safari و همکاران (۲۰۱۵) با عنوان حذف فتوکاتالیستی تتراسایکلین با استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید انجام دادند، مشاهده کردند که بازدهی حذف بعد از ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برابر ۸۳/۴، ۶۳/۳، ۵۷/۱ و ۷۶/۷ درصد در pH های ۵، ۷، ۹ و ۱۱ می‌باشد. در مطالعه‌ای که Aghajari و همکاران (۲۰۱۷) با موضوع حذف فتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی با استفاده از فتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید تثبیت شده بر پایه زئولیت آهن انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH بازدهی حذف کاهش می‌یابد و بهترین pH برای حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی ۴ به دست آمد. در شکل ۳ (ب) تأثیر همزمان غلظت  $H_2O_2$  و pH مشاهده می‌شود. در این نمودار مقادیر  $H_2O_2$  بین ۴ تا ۸ میلی‌لیتر بر لیتر و pH بین ۴ تا ۸ متغیر بوده است. در این نمودار نیز همانند شکل (الف) با کاهش pH و با افزایش مقدار  $H_2O_2$  نیز کارایی فرآیند افزایش یافت به‌صورتی که حذف فنل از ۲۹ درصد در pH=۸ و غلظت  $H_2O_2$  ۴ میلی‌لیتر بر لیتر به ۷۹ درصد حذف در pH=۴ و غلظت  $H_2O_2$  ۸ میلی‌لیتر بر لیتر رسید. به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل موجب تجزیه ترکیبات آلی به آب و  $CO_2$  می‌گردد. رادیکال هیدروکسیل طی فرآیند  $H_2O_2/UV$  در اثر شکستن ترکیب O-O به وسیله اشعه UV به وجود می‌آیند که در آن الکترون رها شده از  $H_2O_2$  جذب اکسیژن می‌گردد و در برخورد با سایر مولکول‌های  $H_2O_2$  رادیکال پراکسید و هیدروکسیل تولید می‌نماید (Gote et al., 2023). افزایش بیش از حد  $H_2O_2$  در محیط واکنش خود مانعی برای تجزیه مواد آلی می‌شود. زیرا  $H_2O_2$  در مقادیر بالا به‌عنوان مصرف‌کننده رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کند (Kodavatiganti et al., 2021).

در شکل ۳ (پ) تأثیر همزمان pH و زمان بر بازدهی حذف فنل نشان داده شده است. در این نمودار pH بین ۴ تا ۸، زمان بین ۴۱/۲۵ تا ۹۳/۷۵ دقیقه متغیر بود. در این‌جا نیز مانند شکل ۳ (ب) و ۳ (الف) با کاهش pH و افزایش زمان فرآیند بازدهی حذف فنل افزایش یافت به‌صورتی که نرخ حذف از ۳۰ درصد در pH=۸ و زمان ۴۱/۲۵ به ۸۳ درصد در pH=۴ و زمان ۹۳/۷۵ رسید. زمان واکنش به‌عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرآیند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به‌منظور طراحی و راهبری یک فرآیند اکسیداسیون محسوب می‌شود. در این مطالعه مشاهده گردید که با افزایش زمان تماس بازدهی حذف افزایش می‌یابد به‌طوری‌که بیشترین بازدهی حذف در زمان ۱۲۰ دقیقه رخ داد. وقتی زمان واکنش افزایش می‌یابد ماده اکسیدکننده مانند رادیکال هیدروکسیل تولید شده فرصت می‌یابد تا زمان بیشتری در تماس با آلاینده باشند و در نتیجه درصد بالاتری از آلاینده را حذف نموده و بازدهی حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که Esrafilı و همکاران (۲۰۱۸) بر روی حذف فتوکاتالیستی مترونیدازول با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس بازدهی حذف مترونیدازول افزایش می‌یابد.

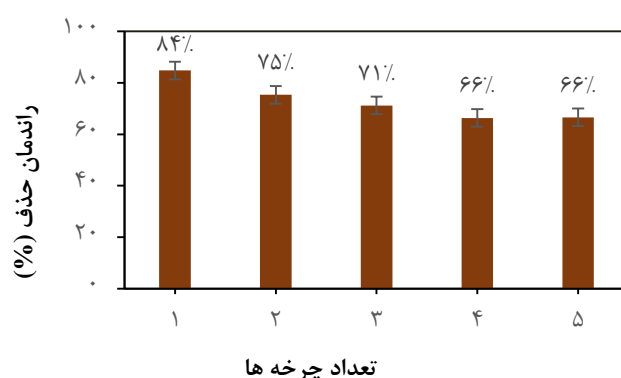
در شکل ۳ (ت) تأثیر همزمان دوز کاتالیست و غلظت  $H_2O_2$  بر بازدهی حذف فنل نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز کاتالیست بین ۱/۷۵ تا ۳/۲۵ گرم بر لیتر و مقدار  $H_2O_2$  بین ۴ تا ۸ میلی‌لیتر بر لیتر متغیر بود. در اینجا نیز مانند شکل ۳ (ب) و ۳ (الف) با افزایش مقدار دوز کاتالیست و  $H_2O_2$  فرآیند بازدهی حذف افزایش یافت به‌صورتی که میزان حذف فنل از ۳۲ درصد در مقدار دوز کاتالیست ۱/۷۵ گرم بر لیتر و مقدار  $H_2O_2$  برابر با ۴ میلی‌لیتر بر لیتر به ۴۶/۲۵ درصد در دوز کاتالیست ۳/۲۵ گرم بر لیتر و مقدار ۸ میلی‌لیتر  $H_2O_2$  رسید.

در شکل ۳ (ث) تأثیر همزمان دوز کاتالیست و زمان بر بازدهی حذف فنل نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز کاتالیست بین ۱/۷۵ تا ۳/۲۵ گرم بر لیتر و زمان بین ۴۱/۲۵ تا ۹۳/۷۵ دقیقه متغیر بود. در اینجا نیز مانند شکل ۳ (پ) و ۳ (الف) با افزایش مقدار دوز کاتالیست و زمان فرآیند بازدهی حذف افزایش یافت به‌صورتی که نرخ حذف از ۳۲ درصد در زمان ۴۱/۲۵ دقیقه و دوز کاتالیست ۱/۷۵ گرم بر لیتر به ۴۹/۲۵ درصد در دوز کاتالیست ۳/۲۵ گرم بر لیتر و زمان ۹۳/۷۵ دقیقه رسید.

در شکل ۳ (ج) تأثیر همزمان غلظت  $H_2O_2$  و زمان بر بازدهی حذف فنل نشان داده شده است. در این نمودار غلظت  $H_2O_2$  بین ۴ تا ۸ میلی‌لیتر بر لیتر و زمان بین ۴۱/۲۵ تا ۹۳/۷۵ دقیقه متغیر بود. در اینجا نیز مانند شکل ۳ (ت) و ۳ (پ) با افزایش غلظت  $H_2O_2$  و زمان فرآیند بازدهی حذف افزایش یافت به‌صورتی که میزان حذف از ۳۵ درصد در زمان ۴۱/۲۵ دقیقه و غلظت  $H_2O_2$  ۴ میلی‌لیتر بر لیتر به ۵۵ درصد در غلظت  $H_2O_2$  ۸ میلی‌لیتر بر لیتر و زمان ۹۳/۷۵ دقیقه رسید.

براساس جدول ۴، میزان بازدهی تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل، ۸۳ درصد با ارزش مطلوبیت ۰/۹۸ به دست آمد. در نهایت برای تأیید اعتبار پاسخ پیش‌بینی شده، در شرایط پیشنهادی مدل، سه مرتبه آزمایش تکرار شد. براساس نتایج تجربی، شرایط بهینه برای حداکثر تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل در دوز کاتالیزور ۲/۳ گرم بر لیتر، زمان تابش ۹۳ دقیقه، pH=۴ و غلظت  $H_2O_2$  ۸ میلی لیتر به دست آمد.

برای کسب اطلاعات بیشتر از عملکرد بازیابی نانوکامپوزیت سنتز شده  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ ، آزمایش‌های بازیابی تحت شرایط بهینه و در ۵ چرخه متوالی بررسی شدند (شکل ۴). طبق نتایج به دست آمده، بازدهی حذف فنل طی ۵ مرحله تکرار فرآیند چرخه بازیابی به ۶۶ درصد رسید. چرخه‌های متوالی بیانگر پایداری و عدم تخریب ساختار نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، طی چندین مرحله استفاده را نشان می‌دهد. این موضوع بیانگر اقتصادی بودن سنتز و بکارگیری کاتالیست سنتز شده در فرآیندهای تصفیه ضایعات حاوی ترکیبات آلی است. همچنین خاصیت مغناطیسی کاتالیست نیز پس از ۵ چرخه بازیابی در مقایسه با اولین چرخه، تفاوتی نداشت و به راحتی از محیط آبی قابل جداسازی بود.



شکل ۴- شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط مدل برای تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل

در این تحقیق، نانوفتوکاتالیست مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  به روش سل-ژل سنتز شدند و کاربرد آن در تخریب سونوفتوکاتالیستی فنل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که روش سل-ژل، روش مناسبی برای سنتز نانوکامپوزیت مذکور می‌باشد، به طوری که کاتالیست سنتز شده ویژگی‌های مغناطیسی خوبی از خود نشان داده است. همچنین عملکرد فتوکاتالیستی بسیار خوبی داشته است و در شرایط بهینه (pH=۴، غلظت  $H_2O_2$  ۸ میلی لیتر بر لیتر، دوز کاتالیست ۲/۳ گرم بر لیتر و زمان ۹۳ دقیقه) بازدهی حذف ۸۳ درصد به دست آمده است. یافته‌های تحقیق حاضر نشان داد که استفاده از کاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  در حضور امواج فراصوت، اثر افزایشی در تجزیه فتوکاتالیستی فنل دارند بنابراین سیستم‌های هیبریدی می‌توانند به عنوان یک تکنولوژی امیدبخش در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب بکار روند.

## References

- Al-Musawi, T.J., Rajiv, P., Mengelizadeh, N., Ibrahim, A.M., Balarak, D., 2021. Development of sonophotocatalytic process for degradation of acid orange 7 dye by using titanium dioxide nanoparticles/graphene oxide nanocomposite as a catalyst. *Journal of Environmental Management* 292(5), 112777-112790.
- Akhavan, A., Dalali, N., 2017. Removing aromatic organic compounds of Phenol and Furfural from petroleum refinery wastewater using electron Beams. *Journal of Nuclear Science and Technology* 38(2), 35-43.
- Aghajari, N., Habibollah, Y., Bahramifar, N., Ghasemi, Z., 2017. Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on FeZSM-5 zeolite. *Journal of Mazandaran University of Medical Science* 27(150), 137-157.
- Esrafil, A., Salimi, M., Gholami, M., Farzadkia, M., 2018. Photocatalytic removal of Metronidazole from aquatic environment using g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> -TiO<sub>2</sub>. *Journal of Health System Research* 14(3), 403-409.

- Gote, Y.M., Sinhmar, P.S., Gogate, P.R., 2023. Sonocatalytic degradation of Chrysoidine R Dye using ultrasonically synthesized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Catalysts* 13(3), 597-612.
- Kodavatiganti, S., Bhat, A.P., Gogate, P.R., 2021. Intensified degradation of acid violet 7 Dye using ultrasound combined with Hydrogen Peroxide, Fenton, and Persulfate. *Separation and Purification Technology* 279(15), 11967-119688.
- Karim, A.V., Shriwastav, A., 2020. Degradation of ciprofloxacin using photo, sono, and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: Degradation kinetics and pathways. *Chemical Engineering* 392(17), 124853-124868.
- Khodabakhsh, S., Taghavi, L., Alaie, E., Samiee, L., 2020. Removal of polluting Phenol out of aqueous solutions with the aid of nanocomposites of  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  and using Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Sciences and Technology* 10(101), 237-250.
- Khammar, S., Bahramifar, N., Younesi, H., 2020. Optimization using the response surface methodology for adsorption of polychlorinated biphenyls (PCBs) from transformer oil by magnetic  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 252(1), 123195-123208.
- Khammar, S., Bahramifar, N., Younesi, H., 2020. Preparation and surface engineering of  $\text{CM-}\beta\text{-CD}$  functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$  nanoparticles for photocatalytic degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) from transformer oil. *Journal of Hazardous Materials* 394(1), 122422-122442.
- Lirong, M., Jianjun, S., Ming, Z. & Jie, H. 2014. Synthesis of magnetic sonophotocatalyst and its enhanced biodegradability of organophosphate pesticide. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 35(11), 3521-3526.
- Lin, M., Huan, H., Liu, Z., Liu, Y., Ge, J., Fang, Y., 2013. Growth–dissolution–regrowth transitions of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as building blocks for 3D magnetic nanoparticle clusters under hydrothermal conditions. *Langmuir* 29(49), 15433-15441.
- Monteagudo, J.M., Durán, A., Latorre, J., Expósito, A.J., 2015. Application of activated persulfate for removal of intermediates from antipyrine wastewater degradation refractory towards hydroxyl radical. *Journal of Hazardous Materials* 306(5), 77-86.
- Sheikhmohammadi, A., Asgari, E., Nourmoradi, H., Fazli, M.M., Yeganeh, M., 2021. Ultrasound-assisted decomposition of metronidazole by synthesized  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocatalyst: Influencing factors and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(5), 105844-105859.
- Shojaei, A., Nateri, A., Ghomashpasand, M., 2017. Magnetically recyclable  $\text{Fe}/\text{TiO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocomposites toward degradation of direct blue 71 under visible light irradiation. *Micro & Nano Letters* 12(1), 161-165.
- Safari, G., Hoseini, M., Seyedsalehi, M., 2015. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12(603), 603-616.
- Thongkrua, S., Ratanatamskul, C., 2011. Simultaneous removal of lignin and 2, 4 -Dichlorophenol in pulp and paper mill wastewater using a supervibration -photocatalytic reactor. *Modern Applied Science* 5(2), 1-9.
- Vinesh, V., Shaheer, A.R.M., Neppolian, B., 2019. Reduced graphene oxide (rGO) supported electron deficient B-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Au}/\text{B-TiO}_2/\text{rGO}$ ) nanocomposite: An efficient visible light sonophotocatalyst for the degradation of Tetracycline (TC). *Ultrasonics Sonochemistry* 50(9), 302-310.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., Zhu, D., 2010. Amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 349(1), 293-299.
- Yohi, S., Wu, C.M., 2022. Koodali R.T., A Kinetic study of Photocatalytic degradation of Phenol over Titania–Silica Mixed Oxide Materials under UV Illumination. *Catalysts* 12(2), 193-210.
- Yingying, Y., Zhen, H.e., 2023. Phenol degradation in iron-based advanced oxidation processes through ferric reduction assisted by molybdenum disulfide. *Chemosphere* 312(1), 137278-137293.
- Zhang, H., Han, X., Yu, H., Zou, Y., Dong, X., 2019. Enhanced photocatalytic performance of boron and phosphorous co-doped graphitic carbon nitride nanosheets for removal of organic pollutants. *Separation and Purification Technology* 226(1), 128-137.