Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences
2025, Volume 13, No. 4: 1-16.

Original article

Photocatalytic removal of Aniline using Titanium dioxide/Iron oxide/Graphene oxide nanocomposite from synthetic wastewater

Aram Dokht Khatibi[1], Gholamreza Sabaghi[2], Davoud Balarak[1], Ali Meshkinian[3], Reza Mohammadpour[2], Ferdos Kord Mostafapour[1]

1. Department of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
2. Student Research Committee, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
3. Department of Occupational Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Corresponding author: Ferdos Kord Mostafapour, Department of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran. e-mail: ferdos_66@yahoo.com

Received: 27 June 2025 Revised: 19 October 2025 Accepted: 26 October 2025

Keywords:
$GO/Fe_3O_4/TiO_2$ nanocomposite, Aniline, Energy consumption, Reaction, Kinetics, Photocatalytic degradation

Abstract

Background & Aim: One of the most important compounds of aromatic hydrocarbons is aniline, which has wide applications in various industrial, pharmaceutical, and chemical fields. Due to the dangerous effects of aniline on human health and the environment, there are strict restrictions on water containing aniline. The aim of this study is to investigate the photocatalytic removal of aniline using a titanium dioxide/iron oxide and graphene oxide nanocomposite.

***Methods*:** In this study, a $GO/Fe_3O_4/TiO_2$ nanocomposite was synthesized. The effects of different parameters, such as reaction time, aniline concentration, nanocomposite dose, pH, and radiation intensity were investigated. The catalyst was recovered and reused in four stages. In addition, reaction kinetics and energy consumption were calculated.

***Results*:** The results showed that the optimal parameters for the experiment were a pH of 7, a nanocomposite concentration of 0.8 g/L, an aniline concentration of 50 mg/L, and a contact time of 60 minutes, resulting in a removal efficiency of 98.04%. During the reaction times of 10 and 90 minutes, the energy consumption was equal to 21.5 and 7.72 kW/m^3, respectively. The reaction rate constant was determined to be 0.049 1/min. Also, a 5.5% reduction was observed in the 4 stages of nanocomposite recovery and reuse.

***Conclusion*:** Considering the good performance of the nanocomposite, as well as its simplicity of separation in an external magnetic field and its reusability, the future applications of the nanocomposite can be developed for the degradation of organic pollutants with a similar chemical structure.

How to Cite this Article: Khatibi AD, Sabaghi GH, Balarak D, Meshkinian A, Mohammadpour R, Kord Mostafapour F. Photocatalytic removal of Aniline using Titanium dioxide/Iron oxide/Graphene oxide nanocomposite from synthetic wastewater. J Torbat Heydariyeh Univ Med Sci. 2025;13(4):1-16.DOI:

Copyright © 2025 Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cite.

مجله دانشگاه علوم پزشکی تربت‌حیدریه
دوره۱۳. شماره ۴. زمستان ۱۴۰۴

مقاله پژوهشی

حذف فتوکاتالیستی آنیلین با استفاده از نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید آهن/اکسیدگرافن از فاضلاب سنتتیک

آرام دخت خطیبی[۱]، غلامرضا صباغی[۲]، داود بلارک[۱]، علی مشکینیان[۳]، رضا محمد پور[۲]، فردوس کرد مصطفی پور [۱]

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۳. گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت:
۱۴۰۴/۰۴/۰۶
تاریخ بازنگری:
۱۴۰۴/۰۷/۲۷
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۴/۰۸/۰۴

کلیدواژه‌ها:
نانوکامپوزیت $GO/Fe_3O_4/TiO_2$، آنیلین، مصرف انرژی، سینتیک واکنش، تجزیه فتوکاتالیستی

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی تربت‌حیدریه محفوظ است.

چکیده

زمینه و هدف: یکی از مهم‌ترین ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک، آنیلین می‌باشد که در زمینه‌های مختلف صنعتی، دارویی و شیمیایی کاربردهای گسترده‌ای دارد. با توجه به اثرات خطرناک آنیلین بر روی سلامت انسان و محیط، محدودیت‌های سخت‌گیرانه‌ای برای آب حاوی آنیلین وجود دارد. هدف از این مطالعه حذف فتوکاتالیستی آنیلین با استفاده از نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/ اکسید آهن و اکسید گرافن می‌باشد.

روش‌ها: در این مطالعه نانوکامپوزیت $GO/Fe_3O_4/TiO_2$ سنتز شد. تأثیر پارامترهای مختلف مانند زمان واکنش، غلظت آنیلین، دوز نانوکامپوزیت، pH و شدت تابش بررسی و بازیابی و استفاده مجدد ازکاتالیست در چهار مرحله انجام شد. همچنین سینتیک واکنش و میزان مصرف انرژی محاسبه گردید.

نتایج: نتایج نشان داد pH برابر با ۷ و غلظت نانوکامپوزیت ۰/۸ گرم در لیتر و غلظت آنیلین ۵۰ میلی‌گرم و زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌عنوان پارامترهای بهینه انتخاب و کارایی حذف در این شرایط برابر با ۹۸/۰۴ درصد بود. در زمان واکنش ۱۰ و ۹۰ دقیقه میزان مصرف انرژی به ترتیب برابر با ۲۱/۵ و ۷/۷۲ کیلووات ساعت بر مترمکعب به دست آمد. ثابت سرعت واکنش برابر با ۰/۰۴۹ بر دقیقه به دست آمد. همچنین ۵/۵ درصد کاهش در ۴ مرحله بازیابی و استفاده مجدد از نانوکامپوزیت مشاهده شد.

نتیجه‌گیری: با توجه به بازدهی مطلوب نانوکامپوزیت و با در نظر گرفتن سادگی جداسازی آن در یک میدان مغناطیسی خارجی و قابلیت استفاده مجدد از آن، می‌توان کاربردهای آیندهٔ نانوکامپوزیت را جهت تخریب آلاینده‌های آلی با ساختار شیمیایی مشابه توسعه داد.

نویسنده مسئول: فردوس کرد مصطفی پور ،گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان،ایران
آدرس پست الکترونیک: ferdos_66@yahoo.com

مقدمه

در چند دهه اخیر آلودگی منابع آبی به انواع ترکیبات شیمیایی آلی به دلیل توسعه صنایع و غلظت بالای آلاینده‌ها اثرات زیست‌محیطی، اقتصادی و بهداشتی زیادی را ایجاد کرده است (۱). آنیلین یا آمینو بنزن یک ترکیب ساده آروماتیک، در اصل یک مایع روغنی بی‌رنگ، آتش‌زا و دارای حلقه بنزنی با یک پیوند NH2 هست و مانند بسیاری از آمین‌های فرار بوی نامطلوبی مشابه ماهی فاسد شده دارد (۲, ۳). آنیلین در محیط پایدار است و حضور آن‌ها در آب‌های سطحی و پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب نگرانی‌هایی را ایجاد کرده است (٤). آنیلین و مشتقات آن ازجمله ترکیبات صنایع کارخانه‌ها رنگ، لاستیک، تولید دارو، پلاستیک‌سازی و آفت‌کش‌ها بوده و به‌عنوان حلال در تولید رنگ و مواد منفجره نیز کاربرد دارد (٥). آنیلین یک ماده سرطان‌زا برای انسان است و در خون به‌سادگی واکنش می‌دهد و هموگلوبین را به متهموگلوبین تبدیل می‌کند؛ بنابراین مانع جذب اکسیژن و پیدایش بیماری متهموگلوبینا می‌شود. مواجه‌شدن طولانی‌مدت با آنیلین منجر به کاهش اشتها، کم‌خونی، کاهش وزن، اختلال در سیستم عصبی و آسیب به کلیه و کبد و مغز استخوان می‌شود و ممکن است موجب واکنش‌های آلرژیک پوستی نیز شود (٦).

با توجه به اثرات خطرناک آنیلین بر روی سلامت انسان و محیط، محدودیت‌های سخت‌گیرانه‌ای برای آب حاوی آنیلین وجود دارد. طبق استاندارد ملی چین میزان استاندارد تخلیه آنیلین در فاضلاب ۱ میلی‌گرم در لیتر هست. در کانادا مقدار مجاز آنیلین در آب شیرین ۲/۲ میلی‌گرم در لیتر برای حفاظت از زندگی آبزیان هست. ایالات‌متحده امریکا حد مجاز آنیلین در آب‌های زیرزمینی را ٦ میکروگرم در لیترعنوان کرده است (۷). به‌عنوان یک آلاینده آلی سمی، برای محیطزیست و انسان مضر است؛ بنابراین، در فهرست آلاینده‌های اولویت‌دار سازمان حفاظت از محیطزیست آمریکا (EPA) قرار دارد (۸). بر اساس توصیه این سازمان حداکثر غلظت مجاز آلاینده آنیلین در آب شرب برابر ٥ میکروگرم در لیتر ذکرشده است و حتی در غلظت‌های پایین‌تر نیز می‌تواند آسیب‌های بالقوه‌ای بر سلامت انسان و آبزیان بگذارد (۹). فرایندهای متداول برای تصفیه پساب‌های حاوی آنیلین شامل روش‌های فیزیکی (جذب با کربن فعال، اسمز معکوس، میکرو فیلتراسیون، الترافیلتراسیون، تکنولوژی‌های غشایی) روش‌های شیمیایی (فرآیند انعقاد والکترو فنتون) و روش‌های تجزیه بیولوژیکی می‌باشند که معمولاً حذف کامل آنیلین و مشتقات آن با برخی از این فرایندها مشکل و یا غیرممکن است (۱۱،۱۰). در مطالعات صورت گرفته آنیلین با روش‌هایی مانند اکسیداسیون پیشرفته (12) (AOP، ۱۳)، جذب (١٤)، روش‌های بیولوژیکی (١٥)، اسمز معکوس (١٦) و الکتروشیمیایی (۱۷) تصفیه‌شده است. روش‌های بیولوژیکی نسبت به دما حساس و زمان‌بر هستند (۱۲). روش‌های الکتروشیمیایی نیز نیاز به ولتاژ بالا و راندمان ضعیفی برای تصفیه پساب‌های با غلظت کم دارد (۱۸). ازاین‌رو اکسیداسیون پیشرفته در مقایسه با دیگر روش‌ها گزینه مناسبی برای کاهش آلاینده‌ها درآب می‌باشد (۱۹).

در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان روشی برای تصفیه آلاینده‌های آلی مطرح بوده‌اند. این روش‌ها مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که قادراست گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به‌سرعت اکسید کند. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌های ناهمگن به‌عنوان یک روش موفق برای انواع آلاینده‌های آلی به‌کاربرده می‌شوند. درمورد تجزیه آنیلین توسط فرآیندهای فتوکاتالیستی، از نیمه‌هادی‌های مختلفی مانند اکسیدروی، دی‌اکسید زیرکونیوم، سولفید کادمیوم، اکسید آهن و دی‌اکسید تیتانیوم، استفاده‌شده است (۲۰). به‌عنوان‌مثال فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم (TiO2) به دلیل بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی، غیر سمی بودن، توانایی اکسیداسیون قوی، بازده اکسیداسیون بالا، هزینه کم، سازگاری با محیطزیست و غیره بسیار موردتوجه قرارگرفته است (۲۱). فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم (TiO2) به دلیل سرعت‌بالای بازترکیب الکترون و

حفره‌های تولیدشده در این نیمه‌رسانا، سبب کاهش بازده واکنش فوتوکاتالیستی می‌شود؛ بنابراین برای بهره‌گیری از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (TiO2) در نور مرئی و افزایش بازده فتوکاتالیستی، لازم است از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت برای کاهش کاف انرژی و اصلاح ویژگی آن‌ها استفاده کرد. یکی از این روش‌ها به‌کارگیری کمک کاتالیست کربنی مانند اکسیدگرافن (GO) است. مواد کربنی با به دام انداختن فوتوالکترون‌های تولیدشده، موجب کاهش ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره می‌شوند و درنتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی و درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد (٦). علاوه بر کارایی نامناسب دی‌اکسید تیتانیوم (TiO2) در برابر تابش نور مرئی جداسازی آن از محلول آبی پس از انجام تصفیه یکی دیگر از چالش‌های مهم فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم (TiO2) محسوب می‌شود. جداسازی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO2) از محلول آبی امری پیچیده و هزینه‌بر است و باقی ماندن آن درمحلول بعد از انجام تصفیه می‌تواند به‌عنوان آلوده‌کننده ثانویه محسوب شود. اخیراً استفاده از میدان مغناطیسی به‌عنوان یک روش مؤثر آسان و کم‌هزینه در جداسازی نانو ذرات موردتوجه قرارگرفته است. هسته‌های پارامغناطیسی Fe3O4 در صورت اعمال میدان مغناطیسی خارجی تجمع سریع را از خود نشان می‌دهند و در غیاب میدان خاصیت مغناطیسی را به‌طور ناچیز در خود نگه می‌دارند؛ بنابراین اکسید گرافن (GO) به‌عنوان یک مسیر الکترونی مؤثر برای جلوگیری از بازترکیب مجدد الکترون حفره در دی‌اکسید تیتانیوم (TiO2) و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن و نانوذرات Fe3O4 به‌عنوان ماده مغناطیس برای جداسازی استفاده می‌شوند. طی سال‌های اخیر استفاده از نانوکامپوسیت TiO2/Fe3O4/GOبه‌منظور حذف آلاینده‌ها درحال‌توسعه است (۲۲). در بسیاری از مطالعات انجام شده میزان مصرف انرژی و بازیابی و استفاده مجدد از نانوکامپوزیت انجام نشده است و این مطالعه کمبودهای ناشی از یک مطالعه جامع را تحت پوشش قرار می‌دهد؛ بنابراین، حذف این آلاینده از محیط‌های آبی ضروری به نظر می‌رسد. هدف از این پژوهش بررسی حذف فتوکاتالیستی آنیلین با استفاده از نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/ اکسید آهن/اکسید گرافن می‌باشد.

روش‌ها

این تحقیق در دو فاز متوالی انجام شد. فاز اول سنتز نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/GO$ و بررسی مشخصات فیزیکو-شیمیایی، ساختاری و سطحی آن بود، در فاز دوم ابتدا محدوده پارامترها از طریق مطالعات قبلی انتخاب شده و سپس انجام آزمایش‌ها با هدف بررسی عملکرد نانوکامپوزیت به‌عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه آنیلین صورت گرفت.

مواد و تجهیزات

تمام مواد مورد نیاز در این آزمایش از شرکت مرک[1] آلمان تهیه، همچنین تمام آنالیز انجام شده توسط شرکت مهامکس در شهر تهران انجام شد برای بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی حاضر روی نانوکامپوزیت از آنالیز FTIR (اسپکتروفتومتر مادون قرمز) استفاده‌شده است. مشخصات بافتی نظیر مساحت سطح ویژه و قطر و حجم منافذ نمونه‌ها به‌وسیله آنالیز BET (Brunaeur, Emmett and Teller) وBJH (Halenda-Joyner-Barrett) تعیین شد. ویژگی‌های مگنتیک نانوذرات سنتز شده به‌وسیله مغناطیس سنج لرزشی (VSM) با یک حداکثر محدوده ۱۰± آنالیز شد. میکروساختار و مورفولوژی سطحی نمونه‌ها به‌وسیله آنالیز FESEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) مورد بررسی قرار گرفت.

سنتزنانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/ اکسید آهن/اکسید گرافن

اکسیدگرافن با اکسیداسیون پودر گرافیت بر اساس روش همرز[2] سنتز شد (۲۳). ابتدا ۲ گرم پودر گرافیت به ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ٤ گرم پرمنگنات پتاسیم در یک حمام یخ اضافه و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه و به مدت

[1] Merck
[2] Hummers' method

۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم زده و بعد ازآن ۱۲ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد به‌تدریج اضافه شد. رنگ محلول از قهوه‌ای به زرد تغییر یافت. درنهایت مخلوط سانتریفوژ شده و با محلول اسیدکلریدریک ۱۰ درصد شسته شد. مواد جامد حاصله به مدت ۳۰ دقیقه تحت فراصوت قرار داده شد تا به حالت اکسید گرافن لایه‌لایه تبدیل و سپس با آون خشک شد.

برای سنتز اکسید گرافین مغناطیسی ابتدا ۲/۷ گرم $FeCl_3.6H_2O$ و ۱/۲ گرم $FeCl_2.\ H_2O$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. این محلول به ۰/۲۵گرم اکسید گرافن تهیه شده در مرحله اول اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه سونیکاتور همگن‌سازی شد . سپس ۱۰ میلی‌لیتر NH_3 غلیظ به‌آرامی به مخلوط فوق اضافه و به مدت یک ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس رسوب توسط آهن‌ربا جدا و با آب مقطر شسته شد و درنهایت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد درمدت ۶ ساعت خشک گردید.

۳۰۰ میلی‌گرم پودر دی‌اکسید تیتانیوم را در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به ۱۵۰ میلی‌گرم جامد آماده‌شده در مرحله قبلی اضافه شد. این مخلوط به مدت یک شب در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم زده و سپس با آهن‌ربا جدا و در دمای محیط خشک شد.

آزمایش‌ها تجزیه فوتوکاتالیستی

در این مطالعه نمونه‌ها با غلظت مورد نظر به‌صورت سنتتیک در شرایط آزمایشگاهی تهیه و غلظت نهایی آنیلین موجود در نمونه‌ها در انتهای فرایند اندازه‌گیری شد. جهت تهیه منحنی استاندارد آنیلین غلظت‌های مختلف از محلول استوک آنیلین (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) ساخته شد وجذب آن از طریق اسپکتروفتومتری UV-Vis در طول موج ۱۹۸ نانومترقرائت گردید (۹).

در این مطالعه تأثیر متغیر pH، دوز کاتالیست، شدت تابش، غلظت محلول آنیلین و زمان تماس بررسی شد.درکلیه مراحل آزمایش چهار پارامتر ثابت و یک پارامتر متغیر و با تغییر پارامتر موردنظر تأثیر آن بر حذف آلاینده بررسی شد. به منظور تعیین مقدار بهینه غلظت آنیلین و تأثیر غلظت بر میزان حذف، آزمایش‌ها در شرایط بهینه آزمایش pH برابر۷ و در زمان تماس ۶۰ دقیقه برای دوز نانوکامپوزیت ۰/۲گرم در لیتر و توان لامپ ۱۵ وات انجام شد. به منظور تأثیر زمان واکنش (۱۰تا۹۰دقیقه) بر کارایی فرایند، آزمایش‌ها در شرایط بهینه آزمایش pH برابر ۷ در دوز نانوکامپوزیت ۰/۲ گرم در لیتر و توان لامپ ۱۵ وات انجام شد. محلول‌های ساخته‌شده در درون راکتور و تحت تابش UV قرار گرفت. کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه انجام گرفت با توجه به اینکه جریان در راکتور از نوع ناپیوسته بود برای یکنواخت سازی پساب و اختلاط نانو ذرات با پساب از یک عدد مگنت در راکتور استفاده گردید. پس از پایان آزمایش جهت ته‌نشینی و جداسازی نانوکاتالیست از یک مگنت مغناطیسی استفاده شد. در هر مرحله میزان غلظت آنیلین خروجی، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری سنجش شد و با توجه به غلظت اولیه میزان حذف آلاینده محاسبه شد. درصد حذف آلاینده با توجه به فرمول شماره یک محاسبه می‌شود؛ که در آن C_0 غلظت ورودی آلاینده به راکتور (میلی‌گرم در لیتر) و C_e غلظت خروجی آلاینده از راکتور (میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد.

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

به منظور تعیین رفتار تجزیه آلاینده در واحد زمان از معادلات سرعت واکنش استفاده می‌شود. عموماً در مطالعات مربوط به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مدل شبه درجه اول (pseudo first order) مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). این مدل به‌صورت معادله ۲ بیان می‌شود. در این رابطه نرخ ثابت سرعت واکنش (k) برحسب عکس زمان (بر دقیقه) از شیب نمودار تغییرات حاصل از $\ln C_t/C_0$ در مقابل t (زمان واکنش) به دست می‌آید.

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt$$

(۲) مدل سرعت واکنش درجه اول

همچنین در این مطالعه میزان مصرف انرژی در شرایط بهینه برابر با دوز نانوکامپوزیت ۰/۸ گرم در لیتر و pH برابر با ۷ و شدت تشعشع ۱۵ وات و زمان واکنش ٦۰ دقیقه برای غلظت آنیلین ۵۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. برای محاسبه انرژی مصرفی از معادله ۳ استفاده شد (٢٤) که در آن انرژی الکتریکی بر پایه واحد کیلووات ساعت بر مترمکعب می‌باشد. در این معادله P_i توان لامپ UV (کیلووات)، t زمان تصفیه (ساعت)، V حجم واکنش (لیتر)، C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی آنیلین برحسب میلی‌گرم در لیتر هستند.

(۳)

$$E_{EO} = \frac{P_i \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(\frac{C_0}{C_e})}$$

نتایج

تعیین مشخصات نانوکامپوزیت

پیک‌های جذب FTIR از نانوذره اکسید آهن و دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل ۱ الف نشان داده‌شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود در تیتانیوم دی اکسید پیک جذب قوی متناظر با ارتعاشات کششی پیوند Ti-O-Ti در محدوده اعداد موج ٤٥۰ تا ۵۰۰ بر سانتی‌متر را نشان می‌دهد. همچنین پیک جذب در عدد موج برابر با ۵۷۲ بر سانتی‌متر مرتبط با ارتعاشات کششی Fe-O گزارش می‌شود.

الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت و نانوذره اکسید آهن و اکسید گرافن در شکل ۱ ب و ج نشان داده شده است. در XRD مربوط به نانوذره اکسیدآهن شش قله مشخصه واقع در (220) ۲۸.۲°، (311) ۳۵.۲°، (400) ۴۳.۳°، (422) ۵۳.۷°، (511) ۵۶.۲°، (440) ۶۲.۱° نمایه شده‌اند.

دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی(VSM) برای نانوذره اکسیدآهن و نانوکامپوزیت سنتز شده استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده‌شده است و همان‌طور که مشاهده می‌گردد مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذره اکسید آهن برابر با ٦٦/٤ و برای نانوکامپوزیت سنتز شده برابر با ۳۱/۲ واحد الکترومغناطیس می‌باشد.

نتایج ایزوترم های جذب نیتروژن و تعیین سطح جذب TiO_2 و نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل‌های ۲ الف و ب نشان داده شده است. در شکل ۲ الف که به ایزوترم جذب TiO_2 مرتبط است حجم منافذ و سطح جذب به‌وسیله روش BET و BJH برای TiO_2 به ترتیب ۰/۱۲۵ سانتی مترمکعب بر گرم و۷۷/۲مترمربع بر گرم تعیین‌شده است. همان‌طور که در شکل ۲ ب نشان داده‌شده است، سطح جذب نانوکامپوزیت ۱۷۱ مترمربع برگرم است و حجم کل منافذ۰/۳۲٤ سانتی مترمکعب بر گرم می‌باشد.

شکل ۲ ج تصویر SEM نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. در تصویر ذکرشده ورق‌های گرافن اکساید با سطوح صاف و لبه ناهموار قابل تشخیص هستند و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوذره اکسیدآهن به شکل کروی و منظم بر روی صفحات گرافن اکساید مشاهده می‌شوند.

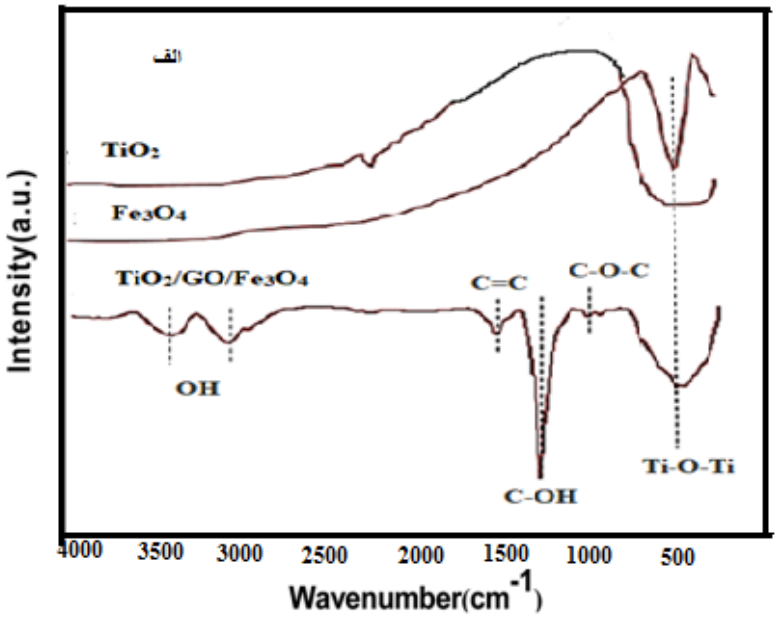
تأثیر پارامترها بر میزان حذف آنیلین

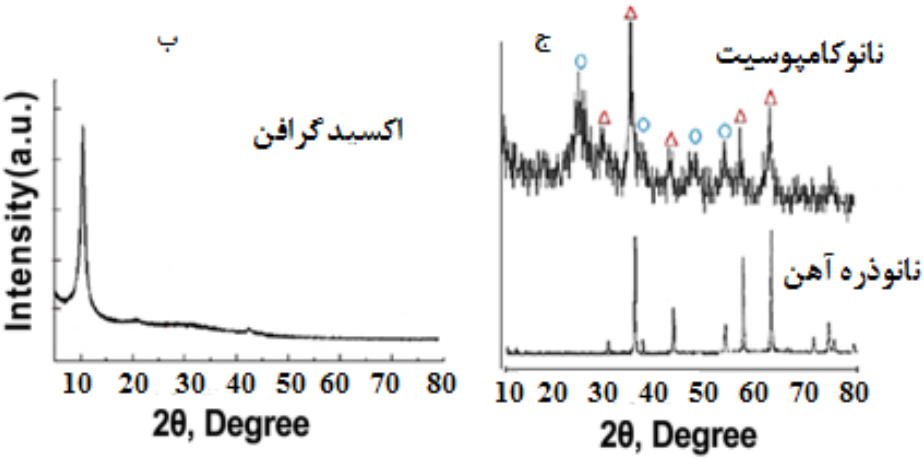
جهت بررسی تأثیر pH، دامنه‌ی در نظر گرفته‌شده ۳ تا ۱۱ تحت شرایط ثابت سایر عوامل تأثیرگذار تعیین شد. تغییرات درصد حذف آنیلین توسط فرآیند فتوکاتالیستی در شکل ۳ الف و برای تفسیر pH از pH_{zpc}[۳] استفاده شد که در شکل ۳ ب نشان داده‌شده است و pH_{zpc} برای نانوکامپوزیت برابر با ۸/۱ به دست آمد. نتایج حاصل تأثیر زمان تماس در شکل ٤ الف نشان داده‌شده است. زمان تماس ٦۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه به دست آمد.

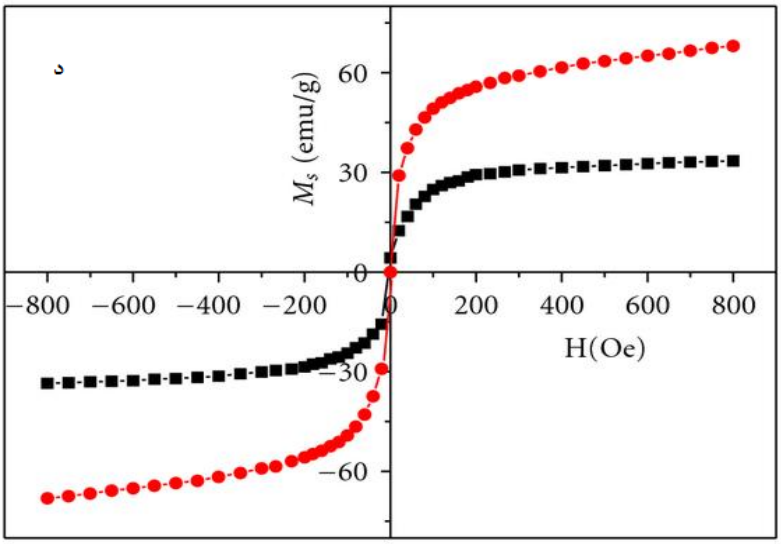
نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه آنیلین در شکل ٤ب حاکی از آن است که غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر آنیلین به‌عنوان مقدار بهینه غلظت می‌باشد. به‌منظور تأثیر دوز نانوکامپوزیت دوزهای متفاوتی در گستره ۰/۱ تا ۱ گرم در لیتر، استفاده شد.

---

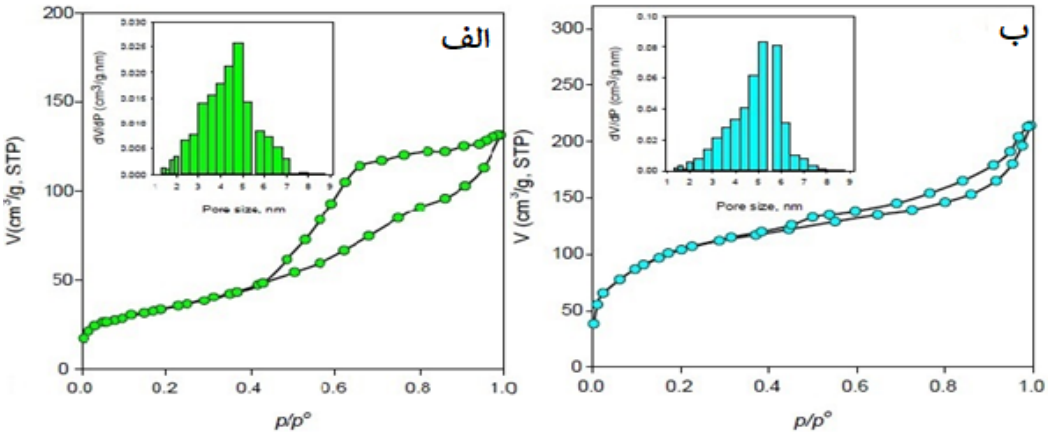
[۳] pH of zero point of charge) به طور کلی به pzc: نقطه بار صفر توصیف می شود که در آن بار الکتریکی خالص سطح ذرات (سطح pH عنوان جاذب) برابر با صفر است.

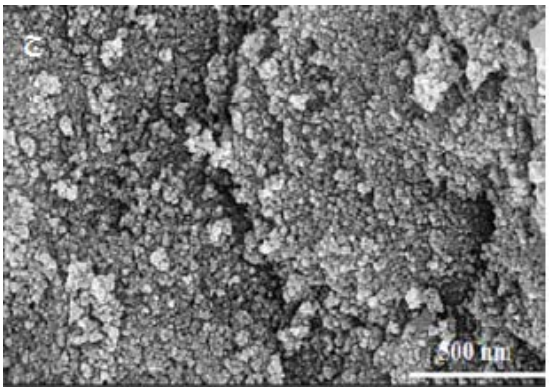






شکل ۱: عکس FTIR از نانوکامپوزیت سنتز شده (الف)، الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکساید و نانوذرات آهن و نانوکامپوزیت سنتز شده (ب و ج)، مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذره اکسیدآهن و نانوکامپوزیت سنتز شده (د).





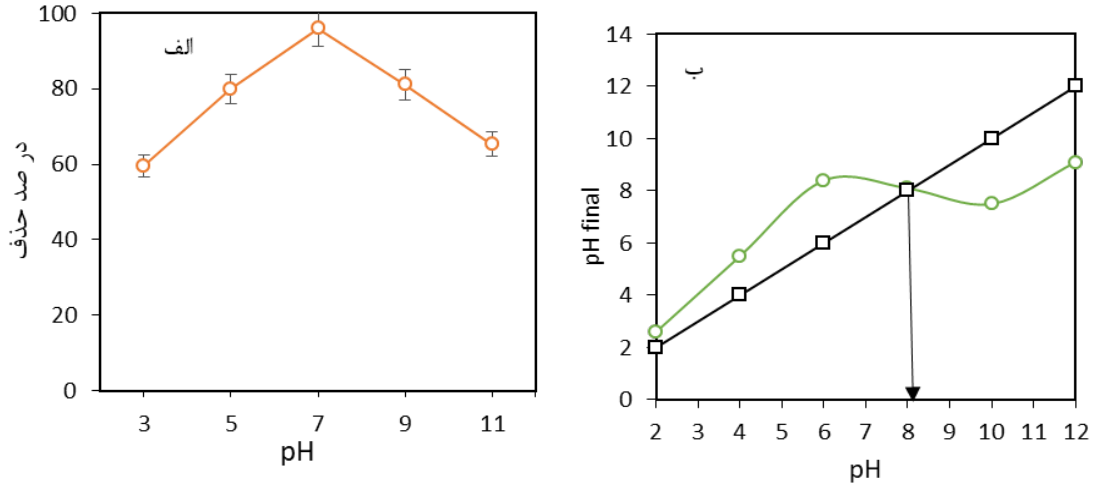
شکل ۲: تعیین سطح متوسط جذب و اندازه منافذ دی‌اکسیدتیتانیوم و نانوکامپوزیت (الف و ب); عکس SEM نانوکامپوزیت سنتز شده (ج).

نتایج حاصله از تأثیر دوز نانوکامپوزیت بر تجزیه آنیلین در شکل ٤ ج نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده دوز بهینه ۰/۸ گرم در لیتر تعیین گردید.

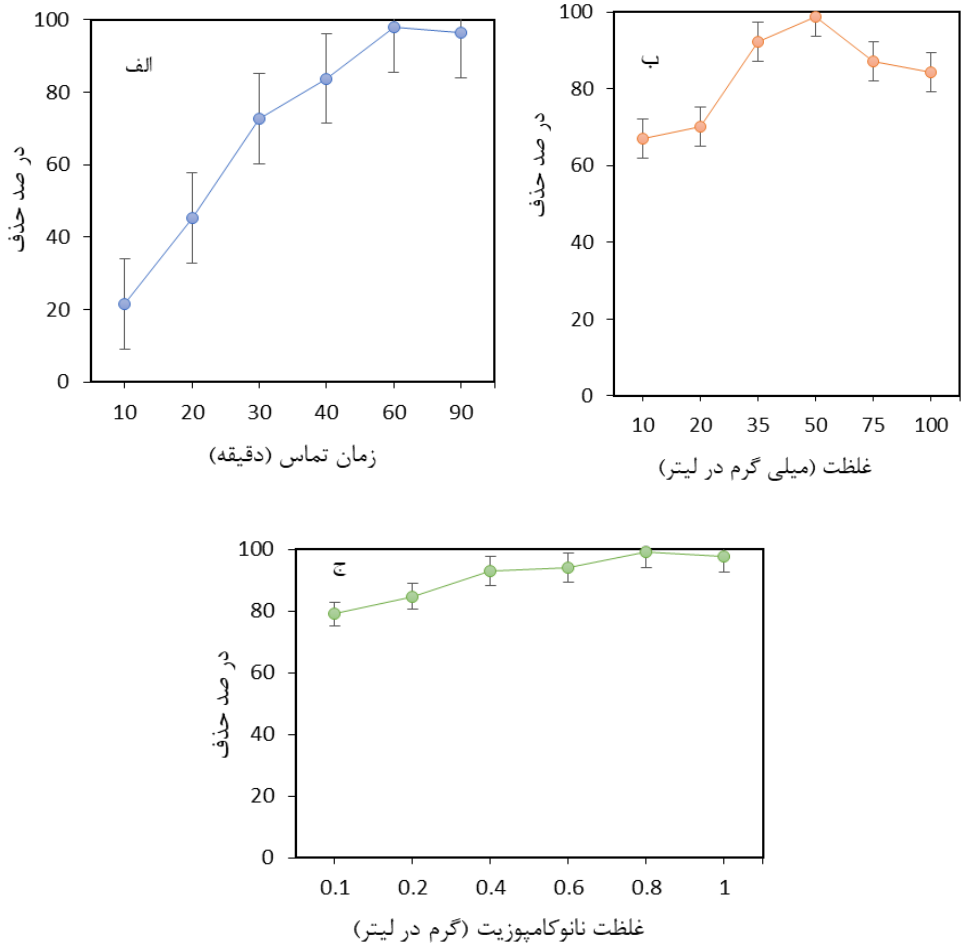
نتایج میزان مصرف انرژی در شکل ٥ الف ارائه شد. در زمان واکنش ۱۰ دقیقه میزان مصرف انرژی برابر با ۲۱/٥ کیلووات ساعت بر مترمکعب می‌باشد و با افزایش زمان واکنش تا ۹۰ دقیقه میزان انرژی به ۷/۷۲ کیلووات ساعت بر مترمکعب می‌رسد. شکل ٥ ب سرعت واکنش درجه اول فرآیند فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. مقدار ضریب رگرسیون یا R^2 برابر با ۰/۹۹٥ و ثابت سرعت واکنش برابر با ۰/۰٤۹ بر دقیقه به دست آمد. این مطالعه در غلظت آنیلین برابر با ٥۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز نانوکامپوزیت ۰/۸ گرم در لیتر در pH برابر با ۷ انجام شد.

برای بررسی تأثیر این عامل از سه لامپ UVC و با توان‌های متفاوت ۸، ۱٥ و ۳۰ وات در فاصله ۷ سانتیمتری از سطح راکتور استفاده شد. آزمایش‌ها در مقدار بهینه به‌دست‌آمده از سایر پارامترها انجام گرفت. بررسی نتایج حاکی از آن است که با افزایش توان لامپ و درنتیجه افزایش شدت تابش منبع نوری، راندمان حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که برای توان تابش ۸ و ۱٥ و ۳۰ وات درصد حذف به ترتیب برابر با ۸۹/۲، ۹٥/٦ و ۹۸/۰٤ درصد بود.

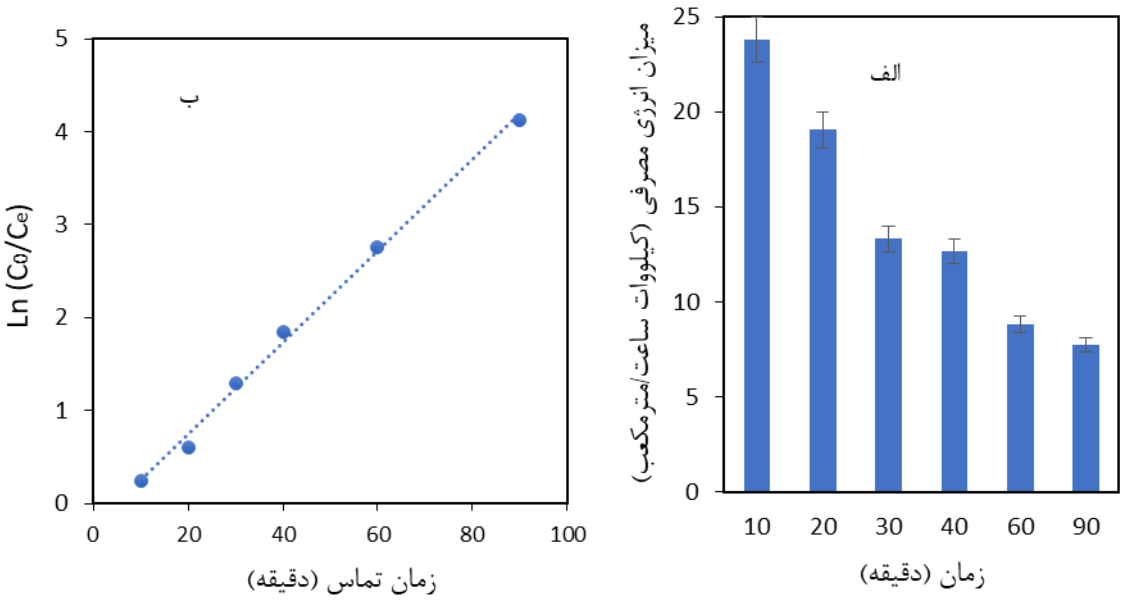
آزمایش‌ها برای این مرحله در چهار سیکل جذب- واجذب به‌صورت متوالی انجام شد بدین صورت که بعد از استفاده از کاتالیست با استفاده از آهنربا نانوکامپوزیت جدا شد. بعد از جداسازی نانوکامپوزیت با آب مقطر در چندین مرتبه شسته شد و سپس خشک و برای استفاده مجدد آماده شد. نتایج نشان داد در سیکل اول درصد حذف آنیلین برابر با ۹۸/۷ و برای سیکل چهارم درصد حذف آنیلین برابر با ۹۳/۲ درصد بود.



شکل۳: اثر pH های مختلف در حذف آنیلین (الف); منحنی pH_{zpc} برای نانوکامپوزیت (ب)



شکل ۴: اثر زمان تماس‌های مختلف در حذف آنیلین (الف); اثر غلظت‌های مختلف در حذف آنیلین (ب); اثر غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت (ج).



شکل ۵: میزان مصرف انرژی در زمان تماس‌های مختلف (الف); بررسی سرعت واکنش درجه اول برای تجزیه فتوکاتالیستی آنیلین (ب)

بحث

در طیف نانوکامپوزیت سنتز شده پیک جذب وسیع در عدد موج برابر با ۵۹٤ برسانتی متر مربوط به پیوند Ti-O-Ti مشاهده می‌شود. علاوه بر این ارتعاشات کششی Fe-O در عدد موج ۵۷۲ بر سانتی‌متر برای نانوکامپوزیت به علت همپوشانی با پیک مربوط به پیوند Ti-O-Ti مشاهده نمی‌شود. همچنین پیک‌های ضعیف در اعداد موج برابر با ۱۰۵۱ و ۱۱۲۰ بر سانتی مترنشان دهنده ارتعاشات کششی C-O-C و اپوکسی C-O هستند. در اعداد موج ۳۱۲۰ و ۳٤٤۰ بر سانتی‌متر ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیلی جذب‌شده از آب را نشان می‌دهند. در مطالعه زنگی‌آبادی و همکاران که برای تعیین فعالیت فتوکاتالیستی $Fe_3O_4/TiO_2/GO$ انجام‌گرفته است وجود عددهای موج ۳۱۲۲ و ۳٤۷۳ بر سانتی‌متر که مربوط به ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیلی و ارتعاشات کششی ۱۳۵٦ و ۱۵۹۰ بر سانتی‌متر مرتبط با گروه‌های عاملی C-OH و C=C به خاطر وجود گروه‌های گرافن اکساید می‌باشد (۲۳).

در بررسی نتایج ایزوترم های جذب نیتروژن و تعیین سطح جذب و اندازه منافذ TiO_2 و نانوکامپوزیت سنتز شده وجود مقداری ریزمنافذ در ساختار این ماده را نشان می‌دهد. جامداتی که دارای ساختار ریز متخلخل هستند، دارای مشخصات ایزوترم جذب رده بندی I با ظرفیت جذب سریع گاز نیتروژن توسط جامد در فشار نسبی کم هستند ($^{o}p/p$) و به‌عنوان مشخصه آن پذیرفته شده است. با افزایش فشار نسبی، ایزوترم با حضور یک حلقه هیسترِزیس بزرگ به رده بندی II تبدیل می‌شود. این حلقه هیسترزیس رده بندی H_2 در نظر گرفته می‌شود (۲۲). حجم منافذ و سطح جذب به‌وسیله روش BET و BJH برای TiO_2 به ترتیب ۰/۱۲۵ سانتی مترمکعب بر گرم و ۷۷/۲ مترمربع بر گرم تعیین شد. گرافن اکساید و Fe_2O_3 اضافه‌شده به TiO_2 منجر به تغییر رده‌بندی ایزوترم های جذب کامپوزیت‌ها از رده‌بندی I/II به رده‌بندی IV با یک حلقه هیسترزیس H_3-H_4 شد که به این معنی است که ذرات غیرکروی و به‌صورت صفحه مانند وجود دارد و نشان دادن سهم ریز منافذ و مزوپورها در نانوکامپوزیت می‌باشد (۲۳). سطح ویژه نانوکامپوزیت ۱۷۱ مترمربع برگرم و حجم کل منافذ ۰/۳۲٤ سانتی مترمکعب بر گرم است. در مطالعه Ma و همکاران برای نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@TiO_2$-Au نیز با افزودن Fe_3O_4 و Au به نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم حلقه پسماند از رده‌بندی I/II به IV تبدیل شده است (۲٤).

مغناطیسی کردن نانوکامپوزیت با هدف جداسازی و استفاده مجدد آن انجام می‌شود تا نانوکامپوزیت صرفه اقتصادی داشته باشد و درنهایت خود نانوکامپوزیت باعث آلودگی محیط زیست نشود. با توجه به نتایج مقدار مغناطیس اشباع نانوکامپوزیت نسبت به نانوذره اکسیدآهن کاهش یافت که به دلیل پوشش ماده غیر مغناطیسی دی‌اکسید تیتانیوم و اکسیدگرافن می‌باشد. همچنین نانوکامپوزیت رفتار سوپرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهد (۲۵). بااینکه مقدار مغناطیس اشباع برای نانوکامپوزیت کاهش‌یافته است ولی با همین مقدار نیز جداسازی و استفاده مجدد به‌راحتی انجام گرفت. طی مطالعه چانگ[4] و همکاران برای تعیین مشخصات نانوکامپوزیت $Fe_2O_3/SrTiO_3$ انجام گرفته است با افزودن $SrTiO_3$ مقدار مغناطیس اشباع از ۷۵/۲ به ٦/٦ واحد اتمی کاهش یافت ولی با همان مغناطیس اشباع کم نیز پنج بار جداسازی کاتالیست $Fe_2O_3/SrTiO_3$ به‌خوبی انجام شد (۲۵). در تصویر SEM نانوکامپوزیت ورق‌های گرافن اکساید با سطوح صاف و لبه ناهموار قابل تشخیص هستند و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و نانوذره اکسیدآهن به شکل کروی و منظم بر روی صفحات گرافن اکساید مشاهده می‌شوند. صفحات گرافن اکساید شامل لایه‌های گرافنی با گروه‌های عاملی اکسیژنی به پایه‌های اصلی متصل هستند. این گروه‌های اکسیژنی می‌توانند در طی عملیات سنتز با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم پیوندهای هیدروژنی برقرار کرده و سبب تثبیت نانوذرات بر روی سطوح شوند. استفاده از گرافن اکساید به علت مساحت زیاد سبب توزیع بهتر نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و نانوذره اکسیدآهن و کاهش آگلومراسیون می‌شود و فعالیت فتوکاتالیستی را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد (٢٦).

الگوی XRD نانوکامپوزیت سنتز شده بیان‌گر فاز آناتاز تیتانیوم دی اکسید و نانوذره اکسیدآهن است و به‌دلیل انجام آنالیز از طیف ۱۰ تا ۸۰ درجه امکان مشاهده پیک گرافن اکساید در نانوکامپوزیت وجود ندارد. همچنین پیک‌های ۳۰/۲ و ۳۵/۵، ۴۳/۲، ۵۷/۲ و ٦٢/٨ مربوط به بازتاب صفحات مغناطیسی ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۵۱۱ و ٤٤٠ نشانگر اسپینل معکوس مکعبی نانوذرات آهن هستند (٢٦).

مطالعه نشان داد که pH محیط بر سرعت‌های اکسیداسیون تجزیه فتوکاتالیستی مؤثر بوده و به نوع آلاینده، نقطه شارژ صفر کاتالیست(pH_{ZPC})، بار سطحی کاتالیست، شرایط یونیزاسیون و مقدار ثابت اسیدی (pk_a) و درواقع برهم‌کنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد (۲۷). درنتیجه کاهش راندمان در pH های اسیدی را می‌توان به دو پارامتر pKa و pH_{ZPC} نسبت داد. میزان pK_a برای آنیلین ٤/٦ و میزان pH_{ZPC} به‌دست‌آمده برای نانوکامپوزیت سنتز شده برابر با ۸/۱ هست به عبارتی می‌توان گفت آنیلین در pH کمتر از ٤/٦ و کاتالیست سنتز شده در pH کمتر از ۸/۱ دارای بار مثبت و بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی و خود این مقادیر بدون بار می‌باشند ازاین‌رو در pH های کمتر از ٤/٦ و بالاتر از ۸/۱ به دلیل هم‌بار بودن آلاینده و نانوکامپوزیت برهم‌کنش الکترواستاتیک کاهش‌یافته و باعث کاهش راندمان حذف می‌گردد (۲۸).

در این مطالعه راندمان حذف در زمان‌های ابتدایی فرایند بیشترین افزایش را داشته و با گذشت زمان، روند شیب افزایشی راندمان حذف به‌شدت کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به دلیل تجزیه سریع آلاینده در زمان‌های ابتدای فرایند توسط رادیکال‌های آزاد تولیدشده از برانگیختگی الکترونی نانوکامپوزیت دانست (۲۹). با افزایش زمان واکنش، اگرچه روند برانگیختگی نانوکامپوزیت و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل کاهش نیافته، اما به دلیل تشکیل ترکیبات آلی واسط ناشی از تجزیه آنیلین، مقداری از رادیکال‌های آزاد تولیدشده، صرف تجزیه این ترکیبات شده و درنتیجه از میزان حذف آلاینده کاسته می‌شود (۳۰،۳۱)

نتایج نشان داد با افزایش غلظت از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف افزایش‌یافته است، اما با افزایش بیشتر غلظت راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. دلیل کاهش راندمان با افزایش

[4] Zhang

غلظت در این مطالعه را می‌توان چنین بیان کرد که زمانی که کلیه پارامترها شامل pH، زمان واکنش، غلظت کاتالیست، شدت تابش ثابت است، مقدار خاصی گونه‌های واکنش‌پذیر تولید می‌شود. این مقدار رادیکال‌های فعال تولیدشده توانایی حذف و تجزیه مقدار خاصی از آلاینده را دارد. ازاین‌رو اگر غلظت اولیه آلاینده افزایش یابد مقدار رادیکال‌ها حاضر در محیط برای حذف مولکول‌های اضافی آلاینده کافی نمی‌باشد (۳۲). علاوه بر این کاهش بازدهی حذف آنیلین با افزایش غلظت اولیه آن می‌تواند به دلیل افزایش جذب و بار اکسیداسیون روی سطح ذرات باشد (۳۴،۳۳).

افزایش درصد حذف با افزایش دوز نانوکامپوزیت در این مطالعه به این دلیل است که با افزایش غلظت کاتالیزور، سطح موجود یا جمعیت مکان‌های فعال افزایش می‌یابد و قابلیت اکسیداسیون فوتوکاتالیستی تشدید می‌شود (۳۵)؛ بنابراین، افزایش غلظت کاتالیست در محلول واکنش منجر به افزایش تولید رادیکال‌های اکسیدکننده با فراهم کردن بخش‌های بیشتری از نور جذب‌شده می‌شود (۳۶). دلیل افزایش درصد حذف به علت افزایش بارگذاری کاتالیست در سطح بهینه، با ایجاد هسته‌های اضافی، به ارتقای فعالیت حفره‌ای کمک می‌کند؛ اما با افزایش بیشتر دوز نانوکامپوزیت فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تجمع ذرات که میزان پراکندگی نور را افزایش می‌دهد و منجر به کاهش جذب نور می‌شود (۳۷).

در این مطالعه برای تعیین و مقایسه اقتصادی بین سیستم‌های مختلف از پارامتر میزان مصرف انرژی استفاده شد. مصرف انرژی پایین در این مطالعه می‌تواند به عواملی همچون افزایش سرعت تجزیه حاصل از کاهش سطح نوترکیبی جفت‌های الکترون-حفره، بهبود آب‌گریزی فوتوکاتالیست و افزایش تشکیل رادیکال فعال روی سطح بالا ذرات مرتبط باشند (۳۸).

بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی برای درک بهتر سیستم و چگونگی انجام واکنش در راکتور بسیار مهم هستند. در اکثر مطالعات، سینتیک تجزیه کاتالیستی ترکیبات آلی از مدل لانگمویر-هینسلوود (رابطه خطی دوطرفه بین سرعت واکنش و غلظت آلاینده) پیروی می‌کند. در این مطالعه مقدار ضریب رگرسیون برابر با ۰/۹۹۵ و ثابت سرعت واکنش برابر با ۰/۰۴۹ بر دقیقه به دست آمد که این نشان می‌دهد که حذف آنیلین با سرعت مناسبی به‌وسیله فرآیند جذب و فتوکاتالیستی توسط نانوکامپوزیت انجام‌شده است. برای درک فرآیند تجزیه علاوه بر سینتیک واکنش از واحد نیمه‌عمر واکنش ($t^{1/2}$) برای تفسیر نتایج استفاده شد. مقدار نیمه‌عمر واکنش فتوکاتالیستی برای تجزیه آنیلین به‌عنوان آلاینده هدف برابر با ۱۴/۱۴ دقیقه بود و مقدار کم نیمه‌عمر واکنش می‌تواند به دلیل پتانسیل خوب فرآیند ناشی از افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در مخلوط واکنش، افزایش انتقال جرم مواد آلی بین فاز مایع و سطح کاتالیزور، مساحت سطح بالای گرافن اکساید با توزیع بهتر ذرات TiO_2 و Fe_3O_4، که منجر به بهبود فرآیند جذب و فتوکاتالیستی و تولید جفت الکترون- حفره می‌گردد (۳۹).

نتایج نشان داد که با افزایش توان لامپ، راندمان حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد که می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش توان لامپ و درنتیجه افزایش شدت تابش، ذره‌های ماده کاتالیست بیشتر تهییج شده و درنتیجه رادیکال آزاد هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کنند و بازده حذف افزایش می‌یابد (۴۰).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی $GO/Fe_3O_4/TiO_2$ به روش ساده همرز سنتز شد و کاربرد آن در تجزیه فوتوکاتالیستی آنیلین موردبررسی قرار گرفت. عملکرد فتوکاتالیستی $GO/Fe_3O_4/TiO_2$ در این مطالعه خوب ارزیابی شد. به‌طوری‌که در شرایط بهینه شامل pH برابر با ۷، غلظت اولیه آنیلین ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه و در غلظت نانوکامپوزیت و توان تابش ۰/۸ گرم در لیتر و ۳۰ وات کارایی حذف برابر با ۹۸/۰۴ درصد بود. همچنین میزان بازیابی و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست انجام شد مشاهده گردید که نانوذرات در ۳ بار استفاده مجدد بالای ۹۸ درصد کارایی حذف دارند و در مرحله چهارم استفاده به‌اندازه ۵/۵ در صد

کاهش در میزان بازیابی مشاهده شد بنابراین حداقل ۳ بار قابلیت استفاده مجدد از جاذب تائید می‌گردد. با توجه به‌سادگی جداسازی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی و ویژگی‌های خوب بازیابی می‌توان از این نانوکامپوزیت برای حذف ترکیبات آروماتیک استفاده کرد. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی حذف سمیت و ارزیابی اقتصادی مورد بررسی قرار گیرد و همچنین در نمونه فاضلاب واقعی نیز آزمایش انجام شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح پایان‌نامه‌ی مقطع کارشناسی ارشد مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان با کد اخلاق IR.ZAUMS.REC.1401.119، است. بدین‌وسیله از معاونت محترم و کارشناسان آزمایشگاه گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت قدردانی می‌شود.

تضاد منافع

در این پژوهش هیچ‌گونه تعارض منافعی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

مشارکت نویسندگان:

(۱) مفهوم‌پردازی و طراحی مطالعه، یا جمع‌آوری داده‌ها، یا تجزیه‌وتحلیل و تفسیر داده‌ها: همه نویسندگان

(۲) تهیه پیش‌نویس مقاله یا بازبینی آن جهت تدوین محتوای اندیشمندانه: همه نویسندگان

(۳) تائید نهایی دست‌نوشته پیش از ارسال به مجله: همه نویسندگان

References

1. Tang H, Li J, Bie Y, Zhu L, Zou J. Photochemical removal of aniline in aqueous solutions: switching from photocatalytic degradation to photo-enhanced polymerization recovery. J Hazard Mater. 2010;175(1- 3):977-84.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.106

2. Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. J Chromatogr A. 2006;1134(1-2):101-11.

https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.077

3. Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. Separat Purificat Tech. 2006;50(3):365-72.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.011

4. Wu GQ, Zhang X, Hui H, Yan J, Zhang QS, Wan JL, et al. Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon. Chem Engin J. 2012;185:201-10.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.084

5. Kakavandi B, Jonidi AJ, Rezaei RK, Nasseri S, Ameri A, Esrafily A. Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Iranian J Environ Health Sci Eng. 2013;10(1):19.

https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-19

6. Nakhostin Panahi, Nikoo, A. Aniline removal from polluted water with photocatalytic oxidation process by zinc oxide loaded with carbon. Journal of applied research in chemisry, 2021; 15(3), 1-11. https://doi.org/10.30495/jacr.2021.685497

7. Razghandi Z, Jarahi F, Darein F, Rezayi Z, Rastegar, A. Remove aniline from aqueous solution with activated carbon produced from cotton stalks . Beyhagh, 2016; 21(1), 30-41.

8. Mohammed M, Mekala LP, Chintalapati S, Chintalapati VR. New insights into aniline toxicity: Aniline exposure triggers envelope stress and extracellular polymeric substance formation in Rubrivivax benzoatilyticus JA2. Journal of hazardous Materials. 2020;385:121571.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121571

9. Bazrafshan E, Noorzaei S, KordMostafapour F. Photocatalytic Degradation of Aniline in Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide Nanoparticles. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016; 26 (139):126-136.

10 .Ahmadi S, Mostafapour FK, Bazrafshan E, Esfahani Z, Rakhsh Khorshid A. Investigating the Efficiency of Dissolved Air Flotation Process for Aniline Removal from aquatic Environments. Journal of Water and Wastewater. 2017; 28(3), 64-73.

11. Lin X, Zhang J, Luo X, Zhang C, Zhou Y. Removal of aniline using lignin graftedacrylic acid from aqueous solution. ChemEng J 2011; 172(2-3): 856-563.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.073

12 .Kumar A, Mathur N. Photocatalytic oxidation of aniline using Ag+-loaded TiO2 suspensions. Appl Catal A-Gen 2004; 275(1–2): 189-197.

https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.033

13. Anotai J, Lu M-C, Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by fenton and electrofenton processes. Water Res 2006; 40(9): 1841-1847.

https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.033

14 .An F, Feng X, Gao B. Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO2. Chem Eng J 2009; 151(1-3): 183-187.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.011

15 .Chen S, Sun D, Chung J-S. Simultaneous methanogenesis and denitrification of aniline wastewater by using anaerobic–aerobic biofilm system with recirculation. J Hazard Mater 2009; 169(1-3): 575-580.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.132

16 .Gómez JL, León G, Hidalgo AM, Gómez M, Murcia MD, Grinan G. Application of reverse osmosis to remove aniline from wastewater. Desalination 2009; 245(1–3): 687-693.

https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.038

17. Ferreira M, Pinto MF, Neves IC, Fonseca AM, Soares OSGP, Órfao JJM, Pereira MFR, Figueiredo JL, Parpot P. Electrochemical

oxidation of aniline at mono and bimetallic electrocatalysts supported on carbon nanotubes. Chem Eng J 2015; 260: 309-315.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.005

18 .Arqiani, M. Jonidi Jafari, A. Rezaeei Kalantary, R. & Gholami, M. Study of the Aniline removal from industrial wastewater by Electrochemical process. Iran Occupational Health Journal, 2013; 10(1), 70-78.

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.024

19 .Abramovic BF, Despotović VN, Sojic DV, Orcic DZ, Csanadi JJ, Cetojevic-Simin DD. Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO2: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products. Chemosphere 2013; 93(1): 166-171.

20 .Dehghani fard, E. Jonidi Jafari, A. Rezae Kalantari, R. Gholami, M. & Esrafili, A. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. Iranian Journal of Health and Environment, 2012; 5(2), 167-178.

21 .Cao Y-C, Fu Z, Wei W, Zou L, Mi T, He D, et al. Reduced graphene oxide supported titanium dioxide nanomaterials for the photocatalysis with long cycling life. Applied Surface Science. 2015;355:1289-94.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.036

22 .Zadmehr, L. & Salem, S. Effects of Iron and Graphene Oxide on the Photocatalytic activity of Titanium Dioxide for Methylene Blue Degradation. Journal of Water and Wastewater. 2020; 31(4), 40-56.

23 .Zangiabadi M, Shamspur T, Saljooqi A, Mostafavi A. Evaluating the efficiency of the GO/Fe3O4/TiO2 mesoporous photocatalyst for degradation of chlorpyrifos pesticide under visible light irradiation. Appl Organometal Chem. 2019;e4813.

https://doi.org/10.1002/aoc.4813

24 .Ma J, Guo S, Guo X. Ge, H. A mild synthetic route to Fe3O4@ TiO2-Au composites: preparation, characterization and photocatalytic activity. Applied Surface Science, 2015; 353, 1117-1125.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.040

25. Zhang H, Wu X, Wang Y, Chen X, Li Z, Yu, T. Preparation of Fe2O3/SrTiO3 composite powders and their photocatalytic properties. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007; 68, 280-283.

https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.11.007

26 .Sánchez L, Peral J, Domènech X. Photocatalyzed destruction of aniline in UV-illuminated aqueous TiO2 suspensions. Electrochimica Acta. 1997;42(12):1877-82.

https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00400-8

27 .Anotai J, Su C-C, Tsai Y-C, Lu M-C. Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. Journal of Hazardous Materials. 2010;183(1–3):888-93.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.112

28 .Thakurata, DG, Das KC. Dhar SS. Efficient photocatalytic degradation of aniline blue under solar irradiation by ternary cobalt ferrite/graphitic carbon nitride/bentonite nanocomposite. Environ Sci Pollut Res. 2022; 29, 34269–34277.

https://doi.org/10.1007/s11356-021-18242-3

29 .Ao Y, Xu J, Fu D, Shen X, Yuan C. A novel magnetically separable composite photocatalyst: titania-coated magnetic activated carbon. Sep Purif Technol. 2008 61(3):436–441.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.007

30 .Das KC, Dhar SS. Remarkable catalytic degradation of malachite green by zinc supported on hydroxyapatite encapsulated magnesium ferrite (Zn/HAP/MgFe2O4) magnetic novel nanocomposite. J Mater Sci. 2020; 55(11):4592–4606.

https://doi.org/10.1007/s10853-019-04294-x

31 .Chiou CH, Wu CY. Juang RS, Influence of Operating Parameters on Photocatalytic Degradation of Phenol in UV/TiO2 Process, Chemical Engineering Journal, 2008; 139, 322.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.002

32. Nasiri A, Malakootian M, Ansari Shiri M, Yazdanpanah G, Nozari M. CoFe2O4@ methylcellulose synthesized as a new magnetic nanocomposite to tetracycline adsorption: modeling, analysis, and optimization by response surface methodology. Journal of Polymer Research. 2021; 28(5):1-23.

https://doi.org/10.1007/s10965-021-02540-y

33. Hashemi H, Bahrami S, Emadi Z, Shariatipor H, Nozari M. Optimization of ammonium adsorption from landfill leachate using montmorillonite/hematite nanocomposite: response surface method based on central composite design. Desalination and Water Treatment. 2021; 1; 232:39-54.

https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27455

34. Nozari M, Malakootian M, Jafarzadeh Haghighi Fard N, Mahmoudi-Moghaddam H. Synthesis of Fe3O4@ PAC as a magnetic nano-composite for adsorption of dibutyl phthalate from the aqueous medium: Modeling, analysis and optimization using the response surface methodology. Surfaces and Interfaces. 2022; 1; 31:101981.

https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101981

35. Nozari M, Malakootian M, Jafarzadeh Haghighi Fard N, Mahmoudi-Moghaddam H. Degradation of dibutyl phthalate from synthetic and real wastewater using ultrasound/hydrogen peroxide system. Desalination and Water Treatment. 2023; 291:1-19.

https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29349

36. Malakootian M, Faraji M, Malakootian M, Nozari. Ciprofloxacin removal from aqueous media by adsorption process: A systematic review and meta-analysis. Desalination and Water Treatment. 2021; 1; 229:252-82.

https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27334

37. Kianian S, Toulakani RM, Zisti F, Balarak D, Siddiqui SH, Saloot MK. Degradation of Antibiotics by Ultrasound-Assisted Heterogeneous Activation of Persulfate and Peroxymonosulfate: A Review. Int. J. Pharm. Investigation. 2024;14(1):23-9.

https://doi.org/10.5530/ijpi.14.1.4

38. Naghsh N, Chandrika K. Thermodynamic Study of Adsorption of Amoxicillin on Synthesized NiO of Pharmaceutical Wastewater. Int. J. Pharm. Investigation. 2024;14(2):365-70.

https://doi.org/10.5530/ijpi.14.2.45

39. F Zisti F, Al-Behadili FJM, Nadimpour M, Rahimpoor R, Mengelizadeh N. Synthesis and characterization of Fe3O4@ SiO2-supported metal–organic framework PAEDTC@ MIL-101 (Fe) for degradation of chlorpyrifos and diazinon pesticides. Environmental Research. 2024; 245, 118019.

https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.118019

40. Al-Ha-Wary SIS, Gupta R, Sapaev IB, Oudaha KH. Efficient removal of amoxycillin antibiotics onto magnetic graphene oxide: adsorption performance, mechanism, and regeneration exploration. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2023; 103’; 1-23.