

Evaluation of the Efficiency of Peroxymonosulfate Activated with Fe_3O_4 Nanoparticles in the Degradation of Reactive Black 5 Dye in Aqueous Solutions

ABSTRACT

Background and Aim: In recent years, the release of persistent pollutants from wastewater treatment plants into the environment has led to health and ecosystem problems. Therefore, the present study aimed to activate heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) with magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) for the degradation of reactive black 5 (RB5).

Materials and Methods: The present analytical study was performed in a column scale for RB5 dye degradation by PMS activated with Fe_3O_4 nanoparticles. The effect of parameters such as pH (3-11), PMS concentration (0.25-4 mM), catalyst concentration (50-500 mg/L), and solution temperature (10-50 °C) on the degradation efficiency of RB5 was investigated. Stability experiments and trapping of reactive species were studied under optimal conditions obtained from the influence of parameters.

Results: The maximum dye removal efficiency (94.86%) was obtained at Fe_3O_4 dosage of 250 mg/L, PMS dosage of 2 mM, pH of 7, and reaction time of 60 min. In comparative experiments, Fe_3O_4 showed appropriate catalytic activity in PMS activation and RB5 degradation compared to the PMS process and adsorption alone. The degradation rate of RB5 improved with increasing temperature but decreased in the presence of anions in aqueous solutions due to the consumption of reactive species. Highly reactive magnetic nanoparticles showed four consecutive degradation cycles in a column reactor. Trapping experiments emphasize that both hydroxyl radicals and sulfate play an important role in the degradation of pollutants; however, sulfate radicals are the predominant species of RB5 degradation. The continuous column reactor provided 95.65%, 80%, and 50% degradation efficiencies for RB5 in synthetic, surface water, and textile wastewater samples, respectively.

Conclusion: Based on the results, it can be concluded that the PMS/ Fe_3O_4 process is a promising technology for the degradation of RB5 from aqueous solutions.

Keywords: Peroxymonosulfate, Fe_3O_4 , Reactive Black 5, Column reactor

Mohsen Rezaei

Instructor, Department of Environmental Health, Torbat Jam Faculty of Medical Sciences, Torbat Jam, Iran.

Nezamaddin Mengelizadeh

* Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, Emam Reza hospital, Larestan University of Medical Sciences, Larestan, Iran. (Corresponding Author):

Email: Nezam_m2008@yahoo.com

Received: 2021/05/18

Accepted: 2021/07/17

Document Type: Research article

► **Citation:** Rezaei M, Mengelizadeh N. Evaluation of the Efficiency of Peroxymonosulfate Activated with Fe_3O_4 Nanoparticles in the Degradation of Reactive Black 5 Dye in Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Summer 2021; 7(2): 120-132.

بررسی کارایی پراکسی مونوسولفات فعال شده با نانوذرات Fe_3O_4 در تجزیه رنگ راکتیو بلک ۵ از محلول‌های آبی

محسن رضایی

مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی تربیت‌جام، تربیت‌جام، ایران

نظام الدین منگلی زاده

* استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران.

(نویسنده مسئول):

پست الکترونیک:

Nezam_m2008@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۲۶

نوع مقاله: مقاله اصیل پژوهشی

چکیده

زمینه و هدف: در سالهای اخیر آزادسازی آلاینده‌های پایدار از تصفیه‌خانه فاضلاب به محیط زیست منجر به مشکلات سلامتی و اکوسیستمی شده است. از این‌رو مطالعه حاضر با هدف فعال‌سازی هتروژنی پراکسی مونوسولفات (PMS) با نانوذرات مگنتیک (Fe_3O_4) برای تجزیه راکتیو بلک ۵ (RBS) انجام شد. **مواد و روش‌ها:** مطالعه حاضر در مقایسه آزمایشگاهی و ستونی برای تجزیه رنگ RB5 به‌وسیله فعال‌سازی PMS با نانوذرات Fe_3O_4 انجام شد. تأثیر پارامترها همچون pH (۳-۱۱)، غلظت PMS (۰/۲۵-۴ میلی‌مولار)، غلظت کاتالیست (۵۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دمای محلول (۱۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد) روی بازدهی تجزیه RB5 مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات پایداری و محدودکنندگی گونه‌های واکنش‌پذیر در شرایط بهینه به‌دست آمده از تأثیر پارامترها مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: حداکثر بازدهی حذف رنگ (۹۴/۸۶٪) در ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر Fe_3O_4 ، ۲ میلی‌مولار PMS، pH=۷ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه به‌دست آمد. در آزمایشات مقایسه‌ای Fe_3O_4 فعالیت کاتالیتیک مناسبی در فعال‌سازی PMS و تجزیه RB5 نسبت به فرآیند به‌تنهایی PMS و جذب نشان داد. نرخ تجزیه RB5 با افزایش دما بهبود یافت، اما با حضور آنیون‌ها در محلول‌های آبی به‌دلیل مصرف گونه‌های واکنش‌پذیر کاهش یافت. نانوذرات مگنتیک، فعالیت کاتالیتیکی عالی در طی چهار سیکل تجزیه متوالی زمانی در یک راکتور ستونی نشان دادند. آزمایشات مهارکنندگی تأکید کرد که هر دو رادیکال هیدروکسیل و سولفات نقش مهمی در تجزیه آلاینده ایفا می‌کنند. با این‌حال رادیکال سولفات یک گونه غالب تجزیه RB5 می‌باشد. راکتور ستون مداوم در نمونه سنتتیک، آب سطحی و فاضلاب نساجی بازدهی تجزیه ۹۵/۶۵٪، ۸۰٪ و ۵۰٪ برای RB5 فراهم آورد.

نتیجه‌گیری: برپایه نتایج، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرآیند PMS/ Fe_3O_4 یک تکنولوژی امیدوارکننده برای تجزیه RB5 از محلول‌های آبی می‌باشد.

کلید واژه‌ها: پراکسی مونوسولفات، راکتیو بلک ۵، راکتور ستونی، Fe_3O_4

◀ **استناد:** رضایی م، منگلی‌زاده ن. بررسی کارایی پراکسی مونوسولفات فعال شده با نانوذرات Fe_3O_4 در تجزیه رنگ راکتیو بلک ۵ از محلول‌های آبی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. تابستان ۱۴۰۰؛ ۷(۲): ۱۲۰-۱۳۲.

مقدمه

پساب خروجی از صنایع نساجی حاوی آلاینده‌های مختلف فلزی و مواد آلی می‌باشد که در دهه‌های اخیر توجه بیشتر مهندسين محیط زیست را جلب نموده است (۱). رنگ‌های راکتو به دلیل ویژگی رنگ روشن، مقاومت در برابر آب و کاربرد آسان، به‌طور وسیع در رنگرزی فیبرهای سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال حلقه‌های آروماتیک در این رنگ‌ها سمی و غیرقابل تجزیه هستند (۲، ۳). بر اساس مطالعات قبلی، ۱۰-۲۰٪ رنگ‌های راکتو در طی تولید در فاضلاب باقی مانده و تقریباً ۵۰٪ آنها ممکن است در طی رنگرزی وارد فاضلاب گردند (۴). اخیراً رنگ‌های راکتو به‌عنوان یک ترکیب مشکل‌زا و حلالیت بالا در منابع آبی مختلف در محدوده غلظت نانوگرم بر لیتر تا میلی‌گرم بر لیتر آشکار شده است (۵). حضور این ترکیبات رنگی در محیط زیست در درازمدت باعث آلودگی ارگانسیم‌ها و خطرات سلامتی جدی می‌گردد (۶). از این رو محلول‌های آبی حاوی رنگ باید قبل از تخلیه به منابع آبی برای حداقل‌سازی تهدیدات زیست‌محیطی تصفیه شوند. تکنولوژی فیزیکی و شیمیایی مختلفی همچون جذب، فیلتراسیون، ازوناسیون، تبادل یونی برای حذف مولکول‌های رنگ از پساب صنایع مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال این روش‌ها در کاربردهای عملی معایبی همچون انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر، تصفیه حجم پایین فاضلاب و دفع لجن حاوی مواد شیمیایی دارند (۷). در مقابل فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، به‌عنوان یک روش مؤثر و کارآمد برای تصفیه فاضلاب نساجی دارای ویژگی‌هایی همچون بازدهی بالا، معدنی‌سازی کامل و اپراتوری آسان می‌باشد (۸). در طی این فرآیند، گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژنی (همانند اکسیژن تک اتمی، سوپراکسید و رادیکال هیدروکسیل) در مقدار کافی برای حذف ترکیبات آلی و تجزیه آنها به مواد قابل تجزیه بیولوژیکی قبل از تصفیه بیولوژیکی تولید می‌گردد (۹). پراکسید هیدروژن و پرسولفات، از رایج‌ترین اکسیدان‌های مورد استفاده در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر می‌باشند.

با این حال در کاربردهای عملی این اکسیدان‌ها پایداری پایین و زمان فعال‌سازی بالا دارند (۱۰، ۱۱). اخیراً پراکسی مونوسولفات به دلیل ویژگی‌هایی همچون غیرسمی، پایداری بالا، هزینه پایین و حلالیت در آب، به‌عنوان یک اکسیدان مؤثر، توجه بیشتری را جلب کرده است. این اکسیدان در مطالعات مختلف انتخاب‌پذیری بالا در تجزیه آلاینده‌های پایدار در زمان کوتاه نشان داد (۱۲). فعال‌سازی (PMS) برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر به‌وسیله روش‌های مختلفی همچون گرما، اولتراسوند، تشعشع UV و یون کبالت انجام می‌گیرد. از میان روش‌های بالا، استفاده از کبالت به‌عنوان فعال‌کننده به دلیل ذخیره انرژی، فعال‌سازی سریع و هزینه پایین، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است، اما تولید آلاینده‌های ثانویه، سمیت فلز و جداسازی سخت، توسعه این فعال‌کننده‌ها را کاهش داده است (۱۳). از این رو، توسعه کاتالیست جدید برای فعال‌سازی PMS و تولید گونه‌های واکنش‌پذیر، مهم و ضروری است.

نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) با یک ساختار مکعبی اسپینل معکوس یک ویژگی مگنتیک و الکتریک عالی برای انتقال الکترون بین یون‌های فروس (Fe^{2+}) و فریک (Fe^{3+}) نشان دادند. این نانوذرات توانایی فعال‌سازی پیوند O-O در پرسولفات، پراکسید هیدروژن و PMS برای تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر را دارد (۱۴). علاوه بر این، ساختار شیمیایی پایدار، هزینه سنتز پایین و سطح جذب ویژه بالای آن، باعث توجه بیشتر تحقیقات روی حذف آلاینده‌های پایدار شده است. در سیستم‌های اکسیدان/ Fe_3O_4 ، مولکول اکسیدان همچون پراکسید هیدروژن روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 جذب شده و سپس به‌وسیله باند فروس و فریک برای تولید گونه‌های واکنش‌پذیر فعال می‌گردد. برای سیستم پرسولفات/ Fe_3O_4 ، یون‌های فروس حاضر در نانوذرات، الکترون‌ها را برای تولید رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$)، هیدروپروکسیل ($HO_2\bullet$) و سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) فراهم می‌کند (۱۵). یان و همکاران تجزیه اکسیداتیو آلاینده‌های آلی به‌وسیله فرآیند

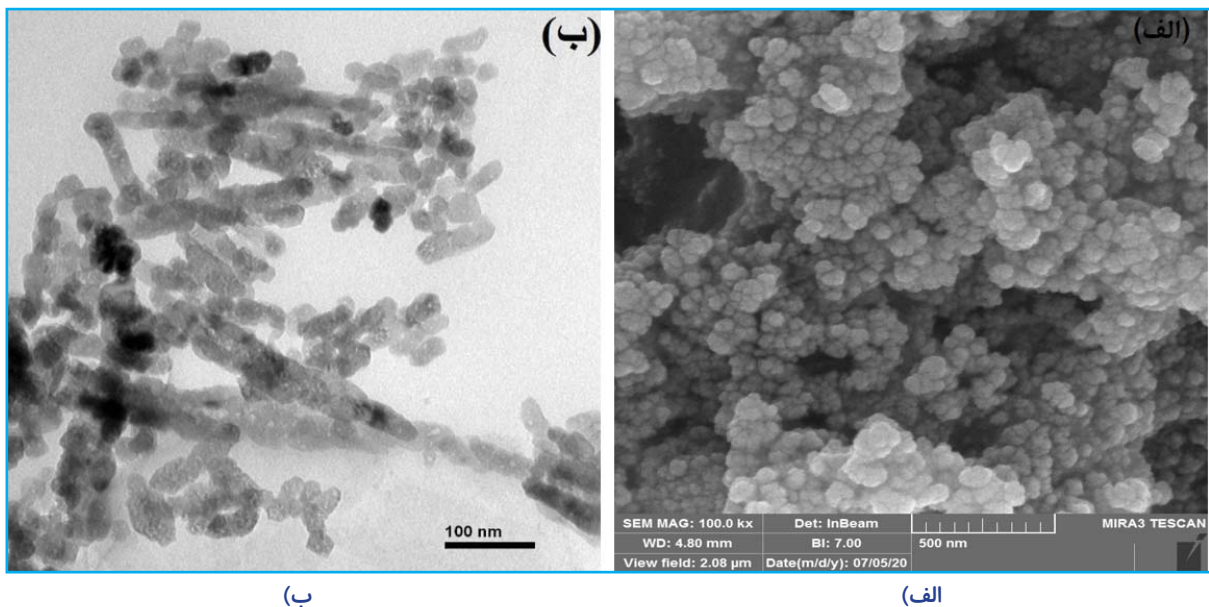
برای بررسی امکان سنجی Fe_3O_4 در تجزیه رنگ، آزمایشات ستونی برای تصفیه نمونه‌های واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

در این مطالعه پتاسیم پراکسی مونوسولفات $(KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4)$ و راکتیو بلک ۵ (RB5) $(C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6)$ از سیگما آلدریج خریداری و بدون هیچ گونه خالص سازی در فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. اتانول، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، پتاسیم یدید (KI)، ترت بوتیل الکل (TBA)، سدیم نیترات ($NaNO_3$)، سدیم کربنات ($NaCO_3$) و سدیم بی کربنات ($NaHCO_3$) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. نانوذرات آهن اکسید (Fe_3O_4)، سطح ویژه = ۴۰-۶۰ مترمربع بر گرم، اندازه ذرات = ۲۰-۳۰ نانومتر) از شرکت نانومواد ایرانیان خریداری شد که ویژگی مورفولوژی آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

Fe_3O_4/PS را مورد بررسی قرار داده و تجزیه کامل آنتی بیوتیک را در ۱ دقیقه به دست آوردند. آنها این بازدهی را بر پایه طبیعت ذاتی نانوذرات مگنتیک Fe_3O_4 با مساحت سطح ویژه بالا توضیح دادند (۱۶). ژانگ و همکاران فعال سازی PMS به وسیله Fe_3O_4/NH_2OH برای تجزیه رنگ اورنج G انجام داده و نشان دادند که سیکل Fe^{2+}/Fe^{3+} در تجزیه PMS و تولید گونه‌های اکسیژن واکنش پذیر دخیل می باشد (۱۷). ملاحظات بالا پتانسیل Fe_3O_4 در فعال سازی PMS و تجزیه آلاینده را نشان داد، با این حال مطالعات اندکی بر روی کاربرد ستونی آن روی تجزیه رنگ در فاضلاب واقعی انجام شده است.

مطالعه حاضر با هدف ارزیابی عملکرد نانوذرات Fe_3O_4 در فعال سازی PMS برای تجزیه RB5 از محلول‌های آبی انجام شد. تأثیر pH اولیه، غلظت کاتالیست، غلظت PMS، دما و آنیون‌های غیرمعدنی مورد بررسی قرار گرفت، پایداری و قابلیت بازیافت Fe_3O_4 به وسیله آزمایشات متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت، گونه‌های واکنش پذیر به وسیله تست گیر انداختن شناسایی شد و



شکل ۱. عکس SEM و TEM نانوذرات Fe_3O_4

آزمایش کاتالیتیک

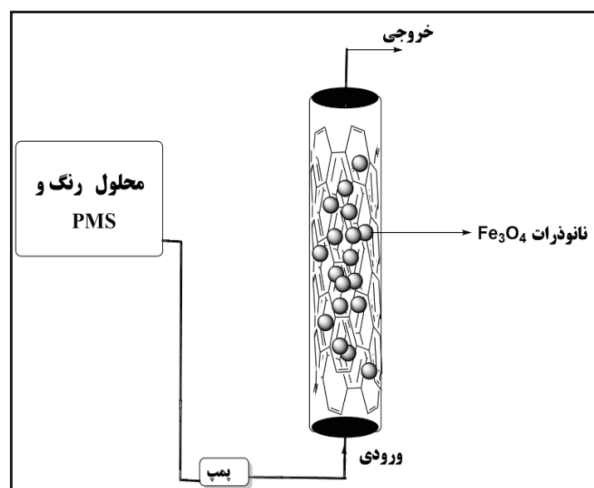
آزمایشات ناپیوسته تجزیه کاتالیتیک RB5 در ۲۵۰ میلی لیتر ارلن مایر در حال اختلاط (سرعت اختلاط ۲۵۰ rpm) انجام شد. در هر ران، غلظت مناسبی از Fe_3O_4 و PMS به راکتور حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول RB5 (۵۰ میلی گرم بر لیتر) اضافه شد. ۰/۱ مولار اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH محلول مورد استفاده قرار گرفت. در فاصله زمانی مشخص ۵ میلی لیتر نمونه جمع آوری شده و فوراً از طریق فیلتر ۰/۲۲ میکرومتر صاف شد. نمونه خروجی برای تعیین بازدهی از طریق دستگاه اسپکتروفتومتری UV-vis در طول موج ۶۰۰ نانومتر تعیین غلظت شد. برای تعیین شرایط بهینه، آزمایشات با pH برابر ۳-۱۱، غلظت PMS برابر ۰/۲۵-۴ میلی مولار، غلظت کاتالیست ۵۰-۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، دمای محلول ۵۰-۱۰ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۵-۶۰ دقیقه انجام شد. آزمایشات مهارکنندگی با TBA، اتانول و KI برای تعیین گونه‌های واکنش پذیر مورد بررسی قرار گرفت. پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیست در سیکل واکنش‌های متوالی به وسیله همان کاتالیست انجام شد.

آزمایشات راکتور ستون جریان مداوم بعد از تعیین شرایط بهینه ناپیوسته، با استفاده از شماتیک راکتور نشان داده شده در شکل ۲ انجام شد. راکتور از یک ستون پلاستیکی با ۵ سانتی متر قطر و ۲۰ سانتی متر طول با یک الیاف فولاد ضدزنگ پر شده تشکیل شد. در این روش، آب خام حاوی رنگ (۵۰ میلی گرم بر لیتر) و غلظت PMS (۲ میلی مولار) از ستون با یک نرخ جریان ثابت (۲۵ میلی لیتر بر دقیقه) با استفاده از یک پمپ عبور داده شده و خروجی آن برای تعیین RB5 حذف شده مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. بازدهی (R) و کینتیک تجزیه به وسیله معادله ۱ و ۲ توصیف شده و انرژی فعال‌سازی کاتالیست به وسیله معادله آرنیوس محاسبه شد (معادله ۳). در این معادلات C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و در زمان‌های متوالی RB5 هستند. علاوه بر این، K نرخ ثابت درجه اول، t زمان واکنش (دقیقه)، R ثابت جهانی گاز (۳۱۴/۸ ژول. مول بر کلونین)، T دما (کلونین)، E_a انرژی فعال‌سازی (ژول بر مول) و A فاکتور ثابت معادله آرنیوس (یک بر دقیقه) را نشان می‌دهند.

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -Kt \quad (2)$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$



شکل ۲. راکتور جریان مداوم برای تجزیه RB5

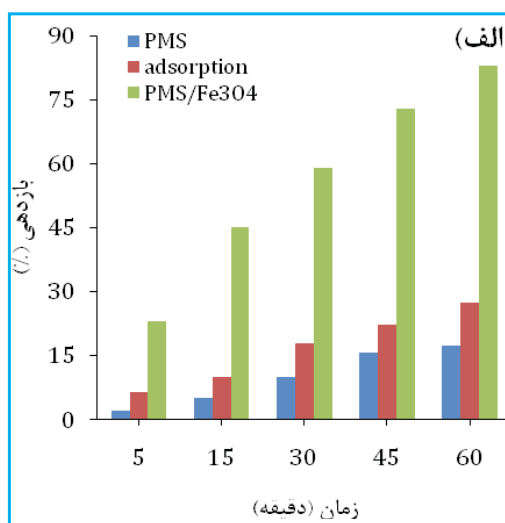
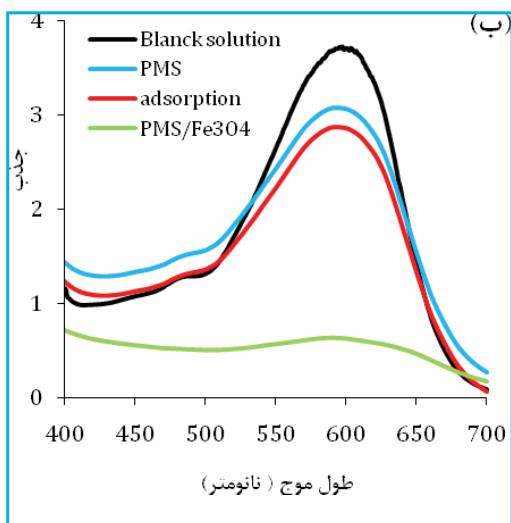
یافته‌ها

شده است. همان طور که میتوان مشاهده کرد با افزایش دما از ۱۰ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه RB5 از ۸۱/۸۵٪ به ۹۶/۷۷٪ در زمان ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز کینیتیک همین مسیر افزایش در بازدهی حذف RB5 نشان داد (نمودار ۲-د).

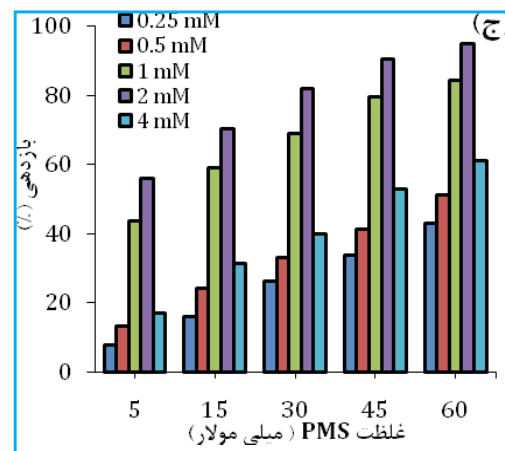
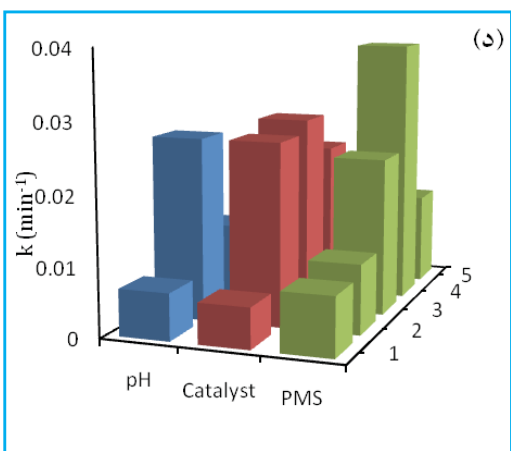
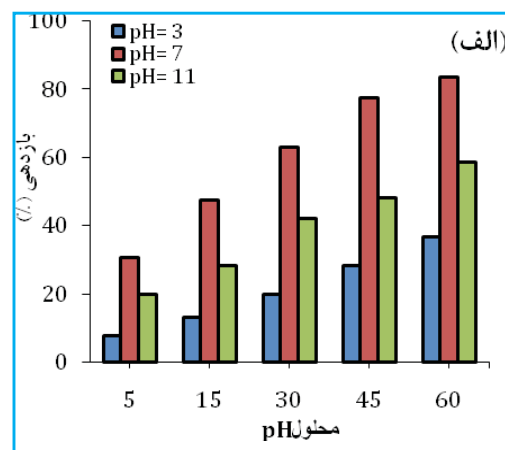
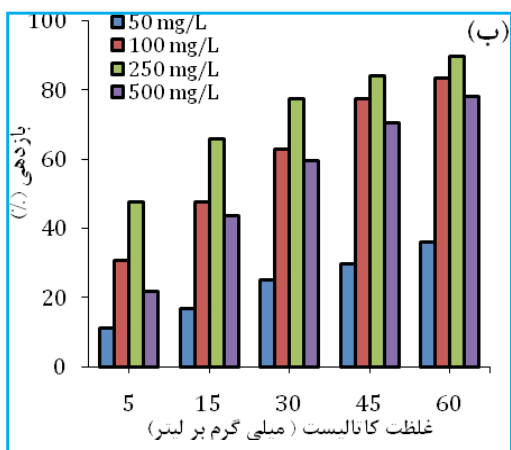
تأثیر آنیون‌های بی‌کربنات، کربنات، نیترات و کلراید حاضر در محیط آبی روی تجزیه RB5 در سیستم $\text{PMS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ در نمودار ۴-الف نشان داده شده است. این آزمایشات در شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۲ میلی‌مولار، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. نتایج حاصل نشان داد که با حضور بی‌کربنات، کربنات، نیترات و کلراید به ترتیب بازدهی از ۹۴/۸۶٪ (بدون حضور آنیون) به ۷۹/۵۶٪، ۹۱/۰۳٪، ۸۳/۳۸٪ و ۹۱/۸۰٪ کاهش می‌یابد. طبق نمودار ۴-ب نرخ ثابت کینیتیک از ۰/۰۴۰۳ به ۰/۰۲۰۵، ۰/۰۲۲۴، ۰/۰۳۱۷ و ۰/۰۳۱۹ min^{-1} در حضور به ترتیب بی‌کربنات، کربنات، نیترات و کلراید کاهش یافت. آزمایشات گیرانداختن با استفاده از اسکونجرهای مختلف در شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۲ میلی‌مولار، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. همان طور که در نمودار ۵-الف می‌توان مشاهده کرد با حضور اسکونجرهای TBA، اتانول و KI بازدهی به ترتیب از ۹۴/۸۶٪ به ۸۰/۳۲٪، ۳۲/۱۳٪ و ۲۸/۳۰٪ کاهش می‌یابد. نرخ کینیتیک در حضور TBA، اتانول و KI به ترتیب از ۰/۰۳۸۷، ۰/۰۱۷۴، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۵ min^{-1} کاهش یافت (نمودار ۵-ب).

امکان‌سنجی کاربرد کاتالیست Fe_3O_4 برای فعال‌سازی PMS در یک ستون اکسیداسیون روی تصفیه محلول‌های سنتتیک، آب سطحی و فاضلاب نساجی مورد بررسی قرار گرفت. طبق نمودار ۶-الف حداکثر بازدهی حذف برای نمونه‌های به ترتیب برای نمونه سنتتیک < آب سطحی < فاضلاب نساجی اتفاق افتاد. نتایج پایداری کاتالیست در ستون اکسیداسیون نشان داد که کاتالیست را می‌توان برای ۲۴۰ دقیقه با حداقل کاهش بازدهی استفاده نمود.

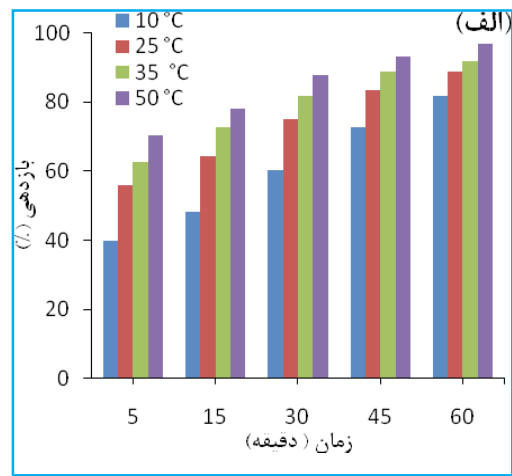
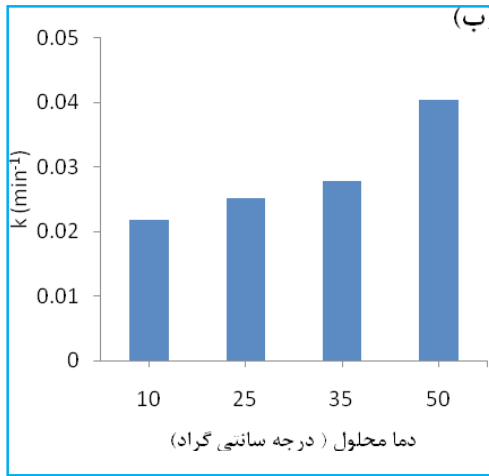
نمودار ۱ منحنی تجزیه RB5 تحت شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۱ مولار، غلظت Fe_3O_4 ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، بازدهی حذف فرآیند $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ (۸۳٪) نسبت به دیگر فرآیندهای به تنهایی (همچون جذب و PMS) بالا بود. تأثیر pH اولیه روی تجزیه RB5 در شرایط غلظت PMS ۱ میلی‌مولار، غلظت Fe_3O_4 ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش اولیه pH محلول از ۳ به ۷، بازدهی تجزیه RB5 به طور قابل توجهی از ۲۶/۷۲٪ به ۸۳/۴۶٪ در زمان واکنش ۶۰ دقیقه افزایش یافت. با این حال، با افزایش pH محلول به ۱۱، بازدهی با شیب تندی کاهش پیدا کرده و بازدهی به ۵۸/۶۰٪ در زمان ۶۰ دقیقه رسید. تأثیر غلظت کاتالیست سیستم $\text{PMS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ روی تجزیه RB5 در شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۱ میلی‌مولار و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شده و نتایج آن در نمودار ۲-ب نشان داده شده است. بر اساس این نمودار، با افزایش غلظت کاتالیست از ۵۰ به ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی حذف در زمان ۶۰ دقیقه از ۳۵/۹۵٪ به ۸۹/۵۰٪ افزایش یافت. نتایج آنالیز کینیتیک، همین مسیر افزایش در بازدهی حذف RB5 را نشان داد (نمودار ۲ د). (نمودار ۲ ج) تأثیر غلظت PMS روی تجزیه RB5 در یک شرایط ثابت $\text{pH}=7$ ، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. طبق این نمودار (نمودار ۲ ج)، بازدهی تجزیه RB5 به طور قابل توجهی از ۴۲/۷۶٪ به ۹۴/۸۶٪ بهبود یافت. زمانی که غلظت PMS از ۲۵/۰ به ۲ میلی‌مولار افزایش یافت، نرخ ثابت کینیتیک همین ترند با افزایش نرخ ثابت از ۰/۰۰۸۵ به ۰/۰۳۸۷ min^{-1} را نشان داد (نمودار ۲-د). تأثیر دماهای مختلف (۱۰، ۲۵، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد) روی تجزیه RB5 در شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۱/۵ میلی‌مولار، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده



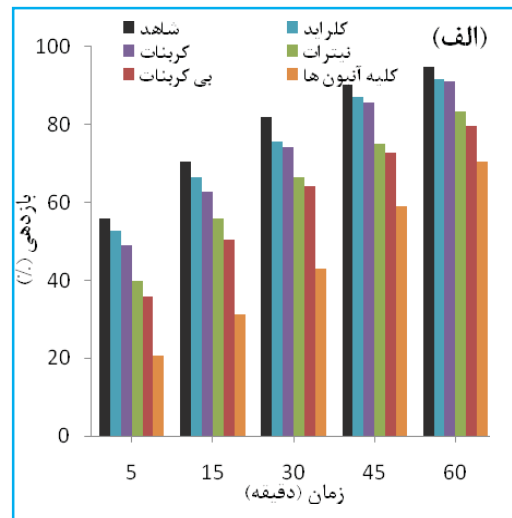
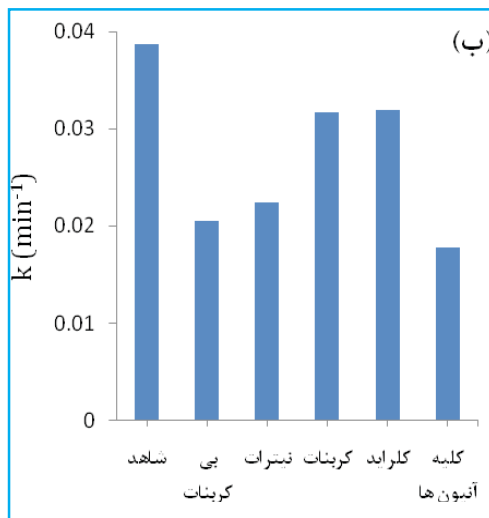
نمودار ۱. بازدهی تجزیه RB5 (الف) و تغییرات طیف UV-vis در طی فرآیند کاتالیتیک (ب)



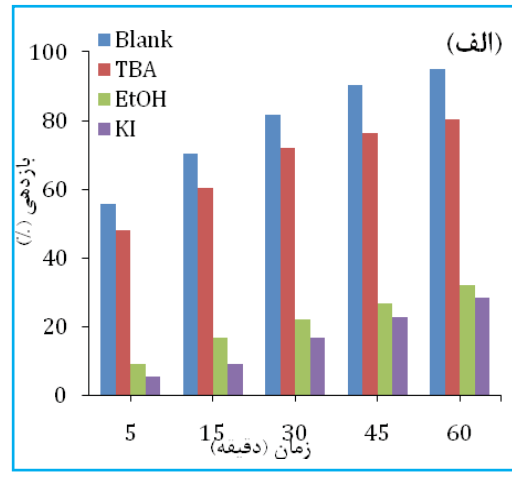
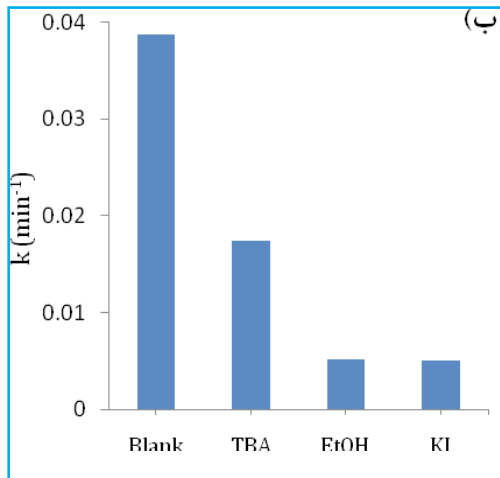
نمودار ۲. تأثیر فاکتورهای مختلف روی تجزیه RB5 (الف-ج) و نرخ ثابت کینتیک (د)



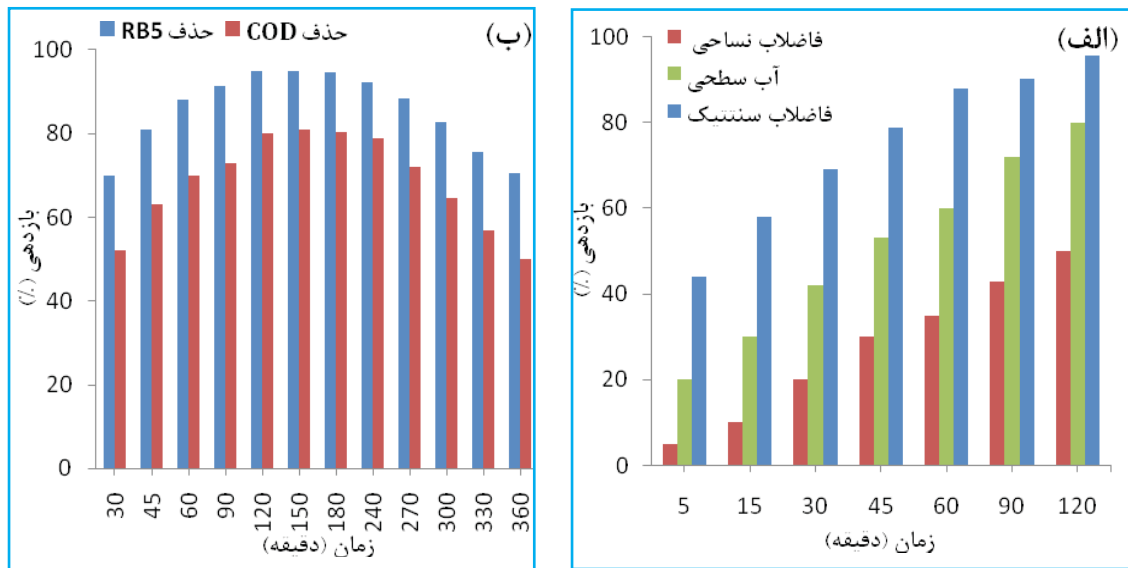
نمودار ۳. تأثیر دما روی تجزیه RB5 (الف) و نرخ ثابت کینتیک (ب)



نمودار ۴. تأثیر آنتون ها روی تجزیه RB5 (الف) و نرخ ثابت کینتیک (ب)



نمودار ۵. تأثیر اسکونجرهای مختلف روی تجزیه RB5 (الف) و نرخ ثابت کینتیک (ب)



نمودار ۶. الف) تصفیه مداوم RB5 در نمونه‌های سنتتیک، آب سطحی و فاضلاب نساجی؛ ب) پایداری کاتالیست در راکتور ستونی در تجزیه (pH ۷، غلظت PMS ۲ میلی مولار، غلظت Fe₃O₄ ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

بحث

فعالیت کاتالیتیک Fe₃O₄

نمودار ۱- الف منحنی تجزیه RB5 تحت شرایط pH=۷، غلظت PMS ۱ مولار، غلظت Fe₃O₄ ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که فرآیند PMS به تنهایی بازدهی ۱۷/۴۵٪ حذف RB5 را دارد. این بازدهی پایین می‌تواند به قدرت اکسیداسیون پایین PMS (پتانسیل اکسیداسیون= ۱/۸۲ ولت) مربوط باشد. در مقابل فرآیند جذب توسط Fe₃O₄ بازدهی حذف ۲۷/۵۲٪ دارد که این نشان می‌دهد تأثیر جذب Fe₃O₄ ناچیز می‌باشد. زمانی که نانوذرات Fe₃O₄ و PMS به محلول اضافه می‌گردد، بازدهی حذف RB5 در زمان واکنش ۶۰ دقیقه به ۸۳٪ افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند احتمالاً به دلیل اثر سنرژیستی جذب PMS و تجزیه کاتالیتیکی آن روی Fe₃O₄ مربوط باشد. نتایج مشابهی به وسیله ژو و همکاران برای تجزیه کاتالیتیکی ۲، ۴- دی کلروفلن به وسیله سیستم PMS/FeCO₂O₄ مشاهده شد (۱۸). برای تأیید نتایج نمودار ۱- الف، آنالیز طیف UV-vis حذف RB5 در سیستم‌های مختلف در زمان واکنش ۶۰ دقیقه انجام شده و نتایج آن در نمودار

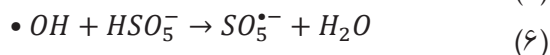
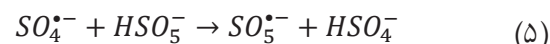
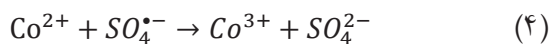
۱-ب نشان داده شد. همانطور که می‌توان مشاهده کرد، پیک بین ۵۰۰-۷۰۰ نانومتر توسط سیستم PMS/Fe₃O₄ نسبت به فرآیند به تنهایی PMS و جذب با شدت بیشتری کاهش یافته است که می‌تواند به فعالیت کاتالیتیک Fe₃O₄ برای تجزیه PMS در حذف RB5 مربوط باشد.

تأثیر فاکتورهای عملیاتی

pH محلول، یکی از پارامترهای مهم عملیاتی در سیستم تجزیه کاتالیتیکی به دلیل تأثیر روی مقادیر تولید گونه‌های واکنش پذیر و پتانسیل اکسیداسیون آنها می‌باشد. از این رو در مطالعه حاضر تأثیر pH اولیه روی تجزیه RB5 در شرایط غلظت PMS ۱ میلی مولار، غلظت Fe₃O₄ ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در نمودار ۲- الف مشاهده می‌شود، بازدهی تجزیه به طور قابل توجهی از ۳ به ۷ افزایش می‌یابد و سپس به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. زمانی که pH به ۱۱ افزایش می‌یابد، به طور مشابه حداکثر نرخ ثابت کینتیک در pH=۷ اتفاق می‌افتد (نمودار ۲-د). این تغییرات بازدهی را می‌توان بر پایه جذب/ دفع الکترواستاتیک

رادیکال سولفات باشد (معادله ۳). نتایج مشابهی به وسیله دادبان شهامت و همکاران برای تجزیه دیکلوفناک از محلول‌های آبی مشاهده شد (۱۹).

نمودار ۲- ج تأثیر غلظت PMS روی تجزیه RB5 در یک شرایط ثابت $\text{pH}=7$ ، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، بازدهی تجزیه RB5 زمانی که غلظت PMS از ۰/۲۵ به ۲ میلی مولار افزایش می‌یابد، به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. نرخ ثابت کینیتیک همین ترند را با افزایش نرخ ثابت از ۰/۰۰۸۵ به 0.0387 min^{-1} نشان داد (نمودار ۲-د). این بهبود بازدهی می‌تواند به دلیل تولید بالای رادیکال‌های $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و OH^{\bullet} از طریق واکنش بیشتر PMS با Fe_3O_4 باشد. نمودار ۲-ج همچنین نشان می‌دهد که با افزایش بیشتر غلظت PMS به ۴ میلی مولار، بازدهی تجزیه RB5 و نرخ ثابت کینیتیک کاهش می‌یابد. این کاهش بازدهی می‌تواند مرتبط به اثر محدودکنندگی PMS برای $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و OH^{\bullet} باشد (معادلات ۵ و ۶). نتایج مشابهی به وسیله دنگ و همکاران برای تجزیه رنگ اورنج II به وسیله $\text{PMS}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ گزارش شد (۲۰).



تأثیر دما

تأثیر دماهای مختلف (۱۰، ۲۵، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد) روی تجزیه RB5 در شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۱/۵ میلی مولار، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۱۰ به ۵۰ درجه سانتی گراد، تجزیه RB5 از ۸۵/۸۱٪ به ۹۶/۷۷٪ در زمان ۶۰ دقیقه افزایش یافت. نتایج آنالیز کینیتیک همین مسیر در بازدهی تجزیه RB5 را نشان داد. نرخ ثابت کینیتیک با افزایش دما از ۱۰ به

بین PMS و سطح کاتالیست هتروژنی توضیح داد. بار سطحی RB5، Fe_3O_4 و PMS بستگی به اختلاف بین pH محلول، نقطه بار صفر کاتالیست (pHpzc) و ثابت تفکیک (pKa) دارد. طبق مطالعات قبلی، $\text{pKa}1$ و $\text{pKa}2$ PMS به ترتیب ۰ و ۹/۴ بود که این منجر به غالب شدن گونه‌های HSO_5^- در pH کمتر از ۹/۴ می‌گردد، این در حالی است که SO_5^{2-} در pH بیشتر از ۹/۴ غالب هست. از طرف دیگر نقطه بار صفر کاتالیست ۷ به دست آمد که این نشان می‌دهد بار سطحی Fe_3O_4 زمانی که pH کمتر از pHpzc باشد، مثبت هست، این در حالی است که بار سطحی زمانی که pH بیشتر از pHpzc باشد، منفی خواهد شد. برپایه این ملاحظات، در محلول قلیایی دفع بین گونه‌های PMS و کاتالیست ممکن است اتفاق بیفتد. در مقابل در محلول اسیدی، مقادیر بالای یون هیدروژن (H^+) منجر به محدود شدن برهمکنش بین PMS و Fe_3O_4 می‌گردد. از این رو، نرخ تجزیه بالا در $\text{pH}=7$ اتفاق افتاد که نشان می‌دهد فرآیند $\text{PMS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ برای تصفیه محلول‌های آبی مناسب بوده است. نتایج مشابهی توسط تان و همکاران برای تجزیه استامینوفن به وسیله سیستم $\text{PMS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به دست آمد (۱۵). تأثیر غلظت کاتالیست سیستم $\text{PMS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ روی تجزیه RB5 در شرایط $\text{pH}=7$ ، غلظت PMS ۱ میلی مولار و غلظت RB5 ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد و نتایج آن در نمودار ۲-ب نشان داده شده است. طبق این نمودار با افزایش غلظت کاتالیست از ۵۰ به ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، بازدهی حذف در زمان ۶۰ دقیقه از ۳۵/۹۵٪ به ۸۹/۵۰٪ افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز کینیتیک همین مسیر را در بازدهی حذف RB5 نشان داد (نمودار ۲-د). نرخ ثابت کینیتیک از ۰/۰۰۵۹ به 0.0283 min^{-1} افزایش یافت، زمانی که غلظت کاتالیست از ۵۰ به ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر افزایش می‌یابد، این می‌تواند به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال کاتالیست برای جذب و فعال‌سازی PMS مربوط باشد. با این حال با افزایش بیشتر کاتالیست، بازدهی تجزیه RB5 و نرخ ثابت کینیتیک به ترتیب به ۷۸/۰۳٪ و 0.0226 min^{-1} کاهش یافت. این می‌تواند احتمالاً به دلیل تجمع نانوکاتالیست Fe_3O_4 و اثر محدودکنندگی آن روی

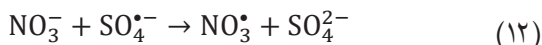
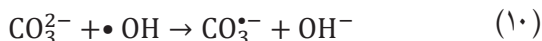
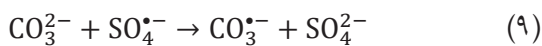
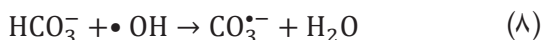
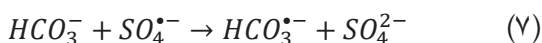
۵۰ درجه سانتی گراد، از ۰/۰۲۱۸ به ۰/۰۴۰۳ min⁻¹ افزایش یافت. این می‌تواند به دلیل تجزیه گرمایی باند O-O برای تولید بیشتر SO₄^{•-} و OH[•] باشد. نتایج مشابهی به وسیله دنگ و همکاران برای تجزیه سیپروفلوکساسین گزارش شد (۲۱).

با توجه به نتایج اثر دما، انرژی فعال سازی (Ea) بر پایه معادله آرنیوس محاسبه شد (معادله ۳). بر پایه پلات (k)ln در مقابل ۱/T، انرژی فعال سازی ۱۳/۳۶ کیلوژول بر مول به دست آمد که این مقدار نسبت به دیگر مطالعات که از Fe₃O₄ به عنوان فعال کننده PMS استفاده کردند، پایین تر بود.

تأثیر آنیون‌ها

تأثیر آنیون‌ها (همچون بی‌کربنات، کربنات، نیترات و کلراید) در محیط آبی روی تجزیه RB5 در سیستم PMS/Fe₃O₄ در نمودار ۴-الف نشان داده شده است. این آزمایشات در شرایط pH=۷، غلظت PMS ۲ میلی‌مولار، غلظت Fe₃O₄ ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. می‌توان مشاهده کرد که آنیون‌ها اثر محدود کنندگی روی تجزیه RB5 داشته و ترتیب اثر آن به صورت: بی‌کربنات < نیترات < کربنات < کلراید است. نتایج آنالیز کینیتیک همین مسیر را برای بازدهی تجزیه RB5 تأیید کرد. طبق نمودار ۴-ب نرخ ثابت کینیتیک در حضور بی‌کربنات، نیترات، کربنات و کلراید در محیط واکنش به ترتیب ۰/۰۲۰۵، ۰/۰۲۲۴، ۰/۰۳۱۷ و ۰/۰۳۱۹ min⁻¹ بود. علاوه بر این، این تغییرات یک کاهش بین ۰/۰۰۶۸-۰/۰۱۸۲ min⁻¹ را در مقایسه با سیستم بدون آنیون‌ها نشان داد. در مقایسه با نتایج بالا، حضور تمام آنیون‌ها بازدهی تجزیه را از ۸۴/۹۴٪ به ۳۸/۷۰٪ و نرخ کینیتیک را از ۰/۰۳۸۷ به ۰/۰۱۷۸ min⁻¹ کاهش می‌دهد. این تغییرات بازدهی را می‌توان این‌طور توضیح داد که کربنات و بی‌کربنات با SO₄^{•-} و OH[•] واکنش داده و رادیکال کربنات با پتانسیل اکسیداسیون پایین تولید می‌کند (معادلات ۷-۱۰). به طور مشابه کلراید و نیترات با مصرف گونه‌های واکنش پذیر، اکسیدان‌های ضعیف تولید می‌کند (معادلات ۱۱، ۱۲). این نتایج با یافته‌های به دست آمده روی تجزیه سیپروفلوکساسین در سیستم

PMS -CuS/Fe₂O₃/Mn₂O₃ مطابق بود (۲۲).



شناسایی گونه‌های واکنش پذیر

به منظور بررسی گونه‌های واکنش پذیر درگیر در تجزیه RB5، آزمایشات گیر انداختن با استفاده از اسکونجرهای مختلف در شرایط pH=۷، غلظت PMS ۲ میلی‌مولار، غلظت Fe₃O₄ ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. در این راه، TBA به عنوان یک آلفا هیدروژن-الکل آزاد و اسکونجر قوی برای OH[•] با نرخ ثابت ۱۰۹ × ۷/۶ - ۳/۸ بر مولار ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. از طرف دیگر، اتانول به عنوان یک اسکونجر برای SO₄^{•-} و OH[•] با نرخ ثابت به ترتیب ۱۰۹ × ۷/۸ بر مولار ثانیه و ۱۰۹ × ۴ بر مولار ثانیه انتخاب شد. KI به عنوان اسکونجر معدنی برای جلوگیری از واکنش سطح کاتالیست با اکسیدان‌ها همچون PMS مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس نتایج نمودار ۵-الف، در حضور ۱۰ میلی‌مولار اتانول، تجزیه RB5 نسبت به وضعیت کنترل به طور قابل توجهی کاهش یافته است که نشان می‌دهد گونه‌های واکنش پذیر در تجزیه RB5 دخیل بوده است. در حضور TBA یک کاهش کمی در تجزیه RB5 نسبت به وضعیت کنترل مشاهده شد که این نشان‌دهنده فعالیت بالای SO₄^{•-} در مقایسه با OH[•] در تجزیه RB5 می‌باشد. حضور KI در محلول واکنش نشان داد که تجزیه RB5 به طور قابل توجهی کاهش یافته که این نشان‌دهنده فعال سازی PMS با سطح Fe₃O₄ می‌باشد. نرخ ثابت نشان شده در نمودار ۵-ب این مسیر را تأیید کرد. این نتایج با دیگر مطالعات انجام شده روی فعال سازی PMS به وسیله Fe₃O₄ - MnO₂ (۲۳)، گرافن/CoFe₂O₄ (۲۴) و گرافیت/CuO (۲۵) موافق بود.

واکنش ۶۰ دقیقه به دست آمد. به منظور شناسایی گونه‌های فعال واکنش‌پذیر در سیستم، آزمایشات گیر انداختن انجام شده و رادیکال سولفات به عنوان عامل اصلی تجزیه RB5 شناسایی شد. تست پایداری Fe_3O_4 در راکتور ستون جریان مداوم انجام شده و نتایج پایداری خوب کاتالیست در ۲۴۰ دقیقه نشان داد. علاوه بر این، نتایج بازدهی نشان داد که با افزایش دما نرخ تجزیه RB5 کاهش یافت، این در حالی که آنیون‌ها اثر منفی روی بازدهی تجزیه به دلیل کاهش غلظت گونه‌های واکنش‌پذیر دارند. نتایج آزمایشات راکتور ستون جریان مداوم، نرخ تجزیه مناسب RB5 در نمونه‌های سنتتیک و آب‌های سطحی حاوی RB5 نشان داد. با این حال تصفیه فاضلاب نساجی نیاز به زمان تصفیه طولانی می‌باشد. بر پایه مباحث بالا، از PMS/Fe_3O_4 می‌توان به عنوان فرآیند مؤثر و کارآمد برای تصفیه محلول‌های آبی حاوی RB5 استفاده نمود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشکده علوم پزشکی لارستان جهت همکاری در انجام این طرح تشکر و قدردانی می‌شود.

References

1. Meriç S, Kaptan D, Ölmez T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*. 2004;54(3):435-41.
2. Shirzad-Siboni M, Jafari SJ, Giahı O, Kim I, Lee S-M, Yang J-K. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(4):1432-7.
3. Elwakeel KZ. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of hazardous materials*. 2009;167(1-3):383-92.
4. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(3):919-26.

تجزیه کاتالیتیکی RB5 در یک راکتور ستونی

بیشتر کاربردهای صنعتی فرآیندهای تصفیه بصورت جریان مداوم بهره‌برداری می‌گردد. از این رو توسعه راکتور مداوم برای تصفیه آلاینده‌ها در تحقیقات مهم و ضروری می‌باشد. برای این دلیل در مطالعه حاضر، تصفیه کاتالیتیکی نمونه‌های سنتتیک و واقعی حاوی RB5 با استفاده از راکتور ستون جریان مداوم پک شده با Fe_3O_4 انجام شد. همان‌طور که در نمودار ۶-الف مشاهده می‌شود، با افزایش زمان واکنش بازدهی، تجزیه RB5 در نمونه سنتتیک افزایش می‌یابد. با این حال، این بازدهی برای نمونه فاضلاب و آب سطحی در مقایسه با نمونه سنتتیک پایین می‌باشد. این کاهش بازدهی برای نمونه‌های واقعی می‌تواند به دلیل یون‌های مداخله در نمونه‌های واقعی برای مصرف PMS و تولید گونه‌های واکنش با پتانسیل اکسیداسیون پایین باشد. نتایج مشابهی به وسیله وانگ و همکاران برای تصفیه آلاینده‌های آلی به وسیله $NiFe_2O_4/PMS$ مشاهده شد (۲۶).

به منظور بررسی پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیست، آزمایشات جریان مداوم برای ۳۶۰ دقیقه روی نمونه سنتتیک انجام و نتایج آن در نمودار ۵-ب نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش زمان واکنش، بازدهی حذف RB5 و COD به آرامی کاهش یافته که ممکن است به دلیل بلوکه شدن سایت‌های فعال کاتالیست برای PMS به وسیله جذب آلاینده و مشتقات آن باشد. با این حال فعالیت کاتالیتیکی مناسب ستون جریان مداوم با Fe_3O_4 برای ۲۴۰ دقیقه نشان‌دهنده پایداری و عمر کاتالیتیکی خوب Fe_3O_4 می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فعالیت کاتالیتیکی Fe_3O_4 برای تجزیه PMS و تولید گونه‌های واکنش‌پذیر در حذف RB5 مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر فاکتورهای عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفت و حداکثر بازدهی حذف (۹۴/۸۶٪) و نرخ ثابت کنتیک (min^{-1}) ۰/۰۳۸۷ در $pH=7$ ، غلظت PMS ۲ میلی‌مولار، غلظت Fe_3O_4 ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت RB5 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان

5. Ashrafi S, Mengelizadeh N, Dadban Shahamat Y, Zare MR, Jalil M, Berizi Z, et al. Multi-walled carbon nanotubes-CoFe₂O₄ nanoparticles as a reusable novel peroxymonosulfate activator for degradation of Reactive Black 5. *Water Environment Research*. 2020.
6. Rivera M, Pazos M, Sanromán MÁ. Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5. *Desalination*. 2011;274(1-3):39-43.
7. Chatterjee S, Lim S-R, Woo SH. Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. *Chemical Engineering Journal*. 2010;160 (1): 27-32.
8. Ersöz G. Fenton-like oxidation of Reactive Black 5 using rice husk ash based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;147:353-8.
9. Deng Y, Zhao R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*. 2015;1(3):167-76.
10. Zhou Y, Jiang J, Gao Y, Ma J, Pang S-Y, Li J, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process. *Environmental science & technology*. 2015;49(21):12941-50.
11. Qi C, Liu X, Ma J, Lin C, Li X, Zhang H. Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants. *Chemosphere*. 2016;151:280-8.
12. Yan J, Li J, Peng J, Zhang H, Zhang Y, Lai B. Efficient degradation of sulfamethoxazole by the CuO@ Al₂O₃ (EPC) coupled PMS system: optimization, degradation pathways and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*. 2019;359:1097-110.
13. Hu L, Zhang G, Liu M, Wang Q, Wang P. Synthesis of Co₃O₄-Bi₂O₃ using microwave-assisted method as the peroxymonosulfate activator for elimination of bisphenol A. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(5):4656-66.
14. Liu J, Zhou J, Ding Z, Zhao Z, Xu X, Fang Z. Ultrasound irritation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe₃O₄ for degradation of azo dye. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017;34:953-9.
15. Tan C, Gao N, Deng Y, Deng J, Zhou S, Li J, et al. Radical induced degradation of acetaminophen with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate. *Journal of hazardous materials*. 2014;276:452-60.
16. Yan J, Zhu L, Luo Z, Huang Y, Tang H, Chen M. Oxidative decomposition of organic pollutants by using persulfate with ferrous hydroxide colloids as efficient heterogeneous activator. *Separation and purification technology*. 2013;106:8-14.
17. Zhang J, Chen M, Zhu L. Activation of peroxymonosulfate by iron-based catalysts for orange G degradation: role of hydroxylamine. *RSC advances*. 2016;6(53):47562-9.
18. Zhou R, Zhao J, Shen N, Ma T, Su Y, Ren H. Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by peroxymonosulfate activated with magnetic spinel FeCo₂O₄ nanoparticles. *Chemosphere*. 2018;197:670-9.
19. Shahamat YD, Zazouli MA, Zare MR, Mengelizadeh N. Catalytic degradation of diclofenac from aqueous solutions using peroxymonosulfate activated by magnetic MWCNTs-CoFe₃O₄ nanoparticles. *Rsc Advances*. 2019;9(29):16496-508.
20. Deng J, Feng S, Ma X, Tan C, Wang H, Zhou S, et al. Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄. *Separation and Purification Technology*. 2016;167:181-9.
21. Deng J, Ya C, Ge Y, Cheng Y, Chen Y, Xu M, et al. Activation of peroxymonosulfate by metal (Fe, Mn, Cu and Ni) doping ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of enrofloxacin. *RSC advances*. 2018;8(5):2338-49.
22. Huang Y, Nengzi L-c, Zhang X, Gou J, Gao Y, Zhu G, et al. Catalytic degradation of ciprofloxacin by magnetic CuS/Fe₂O₃/Mn₂O₃ nanocomposite activated peroxymonosulfate: Influence factors, degradation pathways and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2020;388:124274.
23. Liu J, Zhao Z, Shao P, Cui F. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation. *Chemical Engineering Journal*. 2015;262:854-61.
24. Pourzamani H, Jafaria E, Rozvehb M, Mohammadic H, Rostamia M, Mengelizadehd N. Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution by activating the peroxymonosulfate using graphene based on CoFe. 2019.
25. Ghanbari F, Jaafarzadeh N. Graphite-supported CuO catalyst for heterogeneous peroxymonosulfate activation to oxidize Direct Orange 26: the effect of influential parameters. *Research on Chemical Intermediates*. 2017;43(8):4623-37.
26. Wang Z, Du Y, Liu Y, Zou B, Xiao J, Ma J. Degradation of organic pollutants by NiFe₂O₄/peroxymonosulfate: efficiency, influential factors and catalytic mechanism. *Rsc Advances*. 2016;6(13):11040-8.