

# Evaluation of the Efficiency of Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite in Activating Peroxymonosulfate for the Degradation of Acid Blue 113 Dye from Aqueous Solutions

Received: 20 February 2025, Accepted: 22 March 2025

Alireza Damroudi<sup>1</sup>, Esmail Rostaei<sup>2</sup>, Nezamaddin Mengelizadeh<sup>3\*</sup>, Maryam Moradnia<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Student Research Committee, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Student Research Committee, Larestan School of Medical Sciences, Lar, Iran

<sup>3</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Larestan University of Medical Sciences, Lar, Iran

<sup>4</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

\*Corresponding Author:  
nezam\_m2008@yahoo.com

## How to Cite This Article:

Damroudi A, Rostaei E, Mengelizadeh N, Moradnia M. Evaluation of the Efficiency of Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite in Activating Peroxymonosulfate for the Degradation of Acid Blue 113 Dye from Aqueous Solutions. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(1):50-64.

DOI:

## ABSTRACT

**Background:** The presence of synthetic dyes that are toxic and non-biodegradable, in receiving waters leads to reduced dissolved oxygen, water turbidity, and decreased photosynthesis in aquatic plants. Therefore, the aim of this study was to degrade acid blue 113 (AB113) dye through the generation of reactive radicals by activating peroxymonosulfate (PMS) using a Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst.

**Materials and Methods:** In this study, the Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst was synthesized using a hydrothermal-chemical method and characterized through diagnostic analyses. In the catalytic process, the effects of various parameters such as pH (3–11), catalyst dosage (0–400 mg/L), PMS concentration (0–1 mM), and reaction time (0–120 min) were investigated. The identification of reactive radicals and the toxicity test of the treated solution were also conducted.

**Results:** Successful synthesis of the Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst was confirmed by SEM, XRD, and FTIR analyses. Complete dye removal was achieved under the following operational conditions: pH 3, catalyst dosage of 200 mg/L, PMS concentration of 0.5 mM, and a reaction time of 100 min. Sulfate radicals (SO<sub>4</sub><sup>•</sup>), hydroxyl radicals (•OH), and superoxide radicals (O<sub>2</sub><sup>•</sup>) were identified as the active species in the dye degradation process. A 1.56-fold increase in the growth of mint plants in the treated solution compared to the untreated one emphasized the effective toxicity reduction achieved by the current process.

**Conclusion:** The findings of the study demonstrated that catalytic treatment of the AB113 solution could produce an effluent suitable for safe disposal.

**Keywords:** Catalytic process, Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, toxicity, radical identification, catalyst synthesis

# بررسی کارایی کامپوزیت بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در فعال سازی پراکسی مونوسولفات در تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محلول های آبی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۰۹

علیرضا دامرودی<sup>۱</sup>، اسماعیل روستایی<sup>۲</sup>، نظام الدین منگلی زاده<sup>۳\*</sup>، مریم مرادنی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

<sup>۲</sup> کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لار، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشکده علوم پزشکی لارستان، لار، ایران

<sup>۴</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

## چکیده

**زمینه و هدف:** حضور رنگ های سنتتیک به عنوان مواد غیرقابل تجزیه و سمی در آب های پذیرنده منجر به کاهش اکسیژن محلول، کدري آب و کاهش فتوسنتز گیاهان آبی می گردد. از اینرو، هدف از این مطالعه تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ (AB113) از طریق تولید رادیکال های واکنش پذیر بوسیله فعال سازی پراکسی مونوسولفات (PMS) با کاتالیست بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بود.

**مواد و روش ها:** در این پژوهش، کاتالیست بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> از طریق روش گرمایی-شیمیایی تهیه شد و ویژگی های آن از طریق آنالیزهای تشخیصی مشخص گردید. در فرآیند کاتالیتیک تاثیر پارامترهای مختلف همچون pH (۳-۱۱)، مقدار کاتالیست (۰-۴۰۰ میلی گرم بر لیتر)، مقدار PMS (۰-۱ میلی مولار) و زمان (۰-۱۲۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش شناسایی رادیکال های فعال و همچنین آزمون سمیت محلول تصفیه شده مورد امتحان قرار گرفت.

**یافته ها:** سنتز موفقیت آمیز کاتالیست بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> از طریق آنالیزهای SEM، XRD و FTIR تایید شد. حذف کامل رنگ در یک شرایط اپراتوری شامل pH ۳، مقدار ۲۰۰ mg/L کاتالیست، مقدار ۰/۵ میلی مولار PMS و زمان واکنش ۱۰۰ دقیقه بدست آمد. رادیکال های سولفات (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>)، هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) و سوپراکسید (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) به عنوان گونه های فعال در تجزیه رنگ از محیط آبی شناسایی شدند. رشد ۱/۵۶ برابری گیاه نعنای در محلول تصفیه شده در مقابل محلول تصفیه نشده تاکید کرد که فرآیند حاضر کارایی مناسبی در کاهش سمیت محلول دارد.

**نتیجه گیری:** یافته های مطالعه نشان داد که با تصفیه کاتالیتیک محلول AB113، میتوان پسایی مناسبی برای دفع بدست آورد.

**واژه های کلیدی:** فرآیند کاتالیتیک، بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، سمیت، شناسایی رادیکال ها، سنتز کاتالیست

\*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

nezam\_m2008@yahoo.com

نحوه استناد به این مقاله:

Damroudi A, Rostaei E, Mengelizadeh N, Moradnia M. Evaluation of the Efficiency of Bentonite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite in Activating Peroxymonosulfate for the Degradation of Acid Blue 113 Dye from Aqueous Solutions. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(1):50-64.

DOI:

## مقدمه

سالیانه بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری با نرخ  $7 \times 10^5$  تن تولید می گردد. تقریباً ۶۰-۷۰٪ از رنگ های تجاری و سنتتیک، رنگ های آزو هستند که بطور وسیع در صنایع نساجی، داروسازی، پلاستیک و کاغذ مورد استفاده قرار می گیرد. مطالعات گزارش دادند که ۲۰٪ رنگ های آزو تولید شده در جهان در طی فرآیند رنگرزی از دست می رود. رنگ های آزو با ساختار شیمیایی حاوی گروه های آزو (N=N-) و آروماتیک سمی در محیط آبی سمی و تقریباً غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند<sup>۱،۲</sup>. بنابراین حضور این نوع ترکیبات مقاوم در دراز مدت اثرات منفی روی اکوسیستم آبی همچون افزایش سمیت، کاهش اکسیژن محلول، کدورت و تجمع در زنجیره غذایی ایجاد میکند. از اینرو حذف موثر آنها قبل از تخلیه مجاری آب ضروری می باشد<sup>۳</sup>. رنگ اسید بلو ۱۱۳ به عنوان یک رنگ آزو به دلیل میل ترکیبی بالا با زیرلایه های الیاف در تولید محصولاتی همچون الیاف چرم، پشم، ابریشم، نایلون و پلی استر بکار می رود. با وجود این مزایا، این نوع رنگ ها پایداری بالایی در برابر تجزیه بیولوژیکی و نور آفتاب در اکوسیستم دارد، که این احتمال افزایش اثرات نامطلوب طولانی مدت آن بر موجودات آبی توسعه می دهد<sup>۴،۵</sup>. علاوه بر این، رنگ های AB113 با ساختار آروماتیک، گروه های N=N- و SO<sub>3</sub>-، به راحتی توسط فرآیندهای متداول تصفیه فاضلاب حذف نمی گردند. از اینرو احتمال مواجه موجودات زنده با AB113 با ویژگی کارسینوژنیک در طول رشد زیستی بسیار زیاد می باشد<sup>۶</sup>.

در دهه ای اخیر روش های فیزیکوشیمیایی مختلفی همچون اکسیداسیون شیمیایی، تبادل یونی، انعقاد و جذب سطحی برای حذف رنگ ها مورد استفاده قرار گرفته اند. این روشها مولکول های آلاینده از طریق مکانیسم های

جذب و اکسید حذف میکند، اما لجن تولیدی حاوی ماده اصلی و متابولیت های آن می باشد<sup>۷،۸</sup>. در مقایسه با این تکنیک ها، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته از طریق تولید گونه های اکسیژن واکنش پذیر (همچون OH<sup>•</sup>، SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> و O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (آلاینده به ترکیبات ساده و کم خطر تبدیل میکند. گونه های رادیکال در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از طریق انتقال الکترون به اکسیدان های همچون PMS (HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>)، پرسولفات (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) و پراکسید هیدروژن (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) تولید می گردد. از میان اکسیدان ها مورد استفاده برای تولید رادیکالها، PMS به دلیل ویژگی های همچون واکنش پذیری بالا، تجزیه سریع به رادیکال ها و فعال سازی آسان اخیرا مورد توجه محققین قرار گرفته است. فعال سازی PMS برای تولید رادیکال ها از طریق گرما، قلیا، اولتراسوند، UV و فلزات انجام میگردد. از میان روش های اشاره شده، فعال سازی PMS با فلز قابلیت اجرایی خوبی در فیلد محیطی دارد، این درحالی که فعال سازی گرمایی، اولتراسوند یا UV نیاز به هزینه تامین دستگاه و نگهداری آن می باشد<sup>۸-۱۱</sup>.

نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) به عنوان یک اکسید آهن اسپینال با فرمول شیمیایی Fe(III)<sub>tet</sub>[Fe(II)Fe(III)]<sub>oct</sub>O<sub>4</sub> پتانسیل بالایی در واکنش های اکسید- احیا همچون واکنش فنتون و فعال سازی PMS دارد. در این ذرات، سیکل رودکس Fe(II)/Fe(III) میتواند انتقال الکترون در سایت هشت وجهی برای احیا یون ها و همچنین شکست پیوند اکسیژن- اکسیژن PMS تسهیل کند<sup>۱۲</sup>. علاوه بر این، در کاربرد های واقعی تصفیه میتوان ذرات مگنتیت از طریق فیلد مگنتیک برای استفاده مجدد و جلوگیری از آلودگی محیط زیست جداسازی کرد<sup>۱۳</sup>. با وجود این مزیت ها، ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تمایل بسیار بالایی برای تجمع دارند و از اینرو

احتمال کاهش مساحت سطح برای جذب آلاینده و فعال سازی اکسیدان ها وجود دارد. برای غلبه بر این معایب و همچنین انتقال بهتر الکترون به ساختار اکسیدان، محققین استفاده از مواد حامی همچون کربن فعال، خاک رس، بنتونیت، نانوتیوب کربنی، گرافن اکساید و غیره برای تشکیل کامپوزیت پیشنهاد دادند.<sup>۱۱</sup>

از میان مواد حامی اشاره شده در بالا، بنتونیت یک خاک رس طبیعی فراوان با ویژگی های بار غالب منفی، فاصله بین لایه ای بزرگ، ظرفیت جذب و مساحت سطح بالا می باشد. بنتونیت با داشتن یک ساختار کریستال لایه ای می تواند فرآیند حذف آنیون ها و کاتیون ها از محیط آبی از طریق فرآیندهای جذب و تبادل یونی انجام دهد. علاوه بر این، اجزای داخلی آن همچون  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می تواند حامل پایداری برای کاتالیست های فلزی برای تشکیل کامپوزیت فراهم کنند و سپس از تجمع آنها در محیط واکنش جلوگیری نماید. بنتونیت با داشتن گروه های عاملی حاوی اکسیژن (همچون OH) و همچنین برخی از فلزات (همچون آهن، منیزیم، آلومینیوم و سلیس) توانایی واکنش با اکسیدان ها برای تولید گونه های اکسیژن پذیر دارد.<sup>۱۲</sup> با توجه به خواص منحصربفرد بنتونیت،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  روی سطح بنتونیت برای تشکیل کامپوزیت ها برپایه بنتونیت می تواند به طور کامل از مزایای متقابل بین  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و بنتونیت استفاده کند. علاوه بر این، تا آنجا که ما می دانیم، هیچ مطالعه ای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  متصل به سطوح بنتونیت برای فعال سازی PMS برای حذف رنگ AB113 مورد بررسی قرار نداده است.

در مطالعه حاضر کامپوزیت بنتونیت@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  از طریق روش گرمایی-شیمیایی سنتز شد و سپس برای فعال سازی PMS در تجزیه رنگ AB113 مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی های کامپوزیت از طریق آنالیزهای تشخیصی

همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی با طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) و پراکنش X-ray (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای عملیاتی همچون تاثیر pH، مقدار PMS، مقدار کاتالیست و زمان واکنش روی نرخ عملکرد فرآیند کاتالیتیک مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت مکانیسم احتمالی تجزیه رنگ از طریق شناسایی گونه های اکسیژن واکنش پذیر پیشنهاد داده شد.

## مواد و روش کار

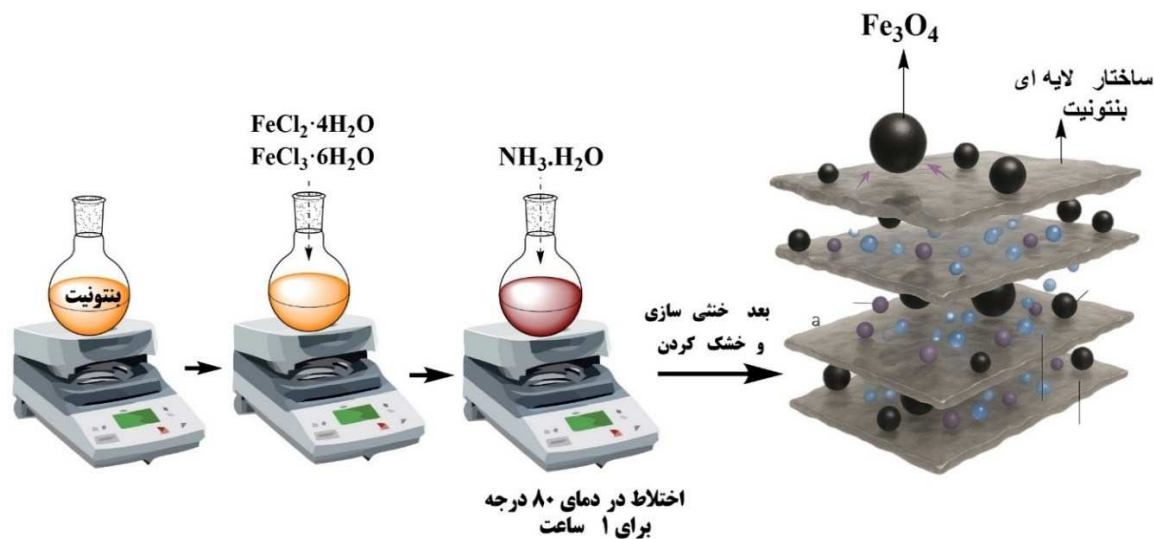
### تهیه کامپوزیت بنتونیت@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

طبق شکل ۱، سنتز بنتونیت مگنتیک بر اساس روش هم ترسیبی پیشنهاد شده توسط Lou و همکاران<sup>۱۳</sup> انجام شد. برای سنتز، ابتدا ۲ گرم بنتونیت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در مدت زمان ۲ ساعت پراکنده شد. سپس ۰/۳ گرم  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و ۱ گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به محلول بنتونیت در حال اختلاط اضافه گردید. در ادامه، مخلوط حاصل تحت گاز نیتروژن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۰/۵ ساعت مخلوط شده و سپس ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۵٪  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  به آن اضافه شد. بعد از یک ساعت اختلاط، ذرات حاصل از طریق فیلد مگنتیک جداسازی شد و بعد با مخلوط آب/تانول تا زمان خنثی شدن شستشو داده شد. در نهایت کاتالیست تهیه شده در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت خلا خشک گردید.

پس از تهیه کامپوزیت، ویژگی های سطحی و ساختاری آن از طریق آنالیزهای تشخیصی همچون SEM-EDX (مدل MIRA III، شرکت TESCAN)، TEM (مدل CM120، هلند)، FTIR (شرکت

(USA, Thermo) XRD و (مدل PW1730, شرکت

فلیپس) مشخص شد.



شکل ۱: شماتیک سنتز کامپوزیت بنتونیت@ $Fe_3O_4$

## آزمایش تجزیه کاتالیتیک رنگ

کنندگی رادیکال های واکنش پذیر از طریق رباینده های همچون اتانول ( $EtOH$ )، محدود کننده رادیکال های  $SO_4^{\cdot-}$  و  $^{\cdot}OH$ ، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ( $EDTA$ )، محدود کننده رادیکال  $^{\cdot}OH$ ، اسید اسکوربیک (محدود کننده رادیکال  $O_2^{\cdot-}$ ) و پتاسیم یدید ( $KI$ ) انجام شد. برای آنالیز سمیت محلول تصفیه شده، از رشد گیاه نعنای در گلدان استفاده شد. در این آزمایش، ابتدا ۱۰ میلی لیتر آب خام، محلول رنگ AB113 و محلول تصفیه شده به گلدان های حاوی خاک اضافه شد. سپس تعدادی دانه گیاه نعنای به هریک از ظرف اضافه گردیده و بعد از ۱۴ روز رشد گیاه اندازه گیری شد.

## یافته ها

### ویژگی های کاتالیست بنتونیت@ $Fe_3O_4$

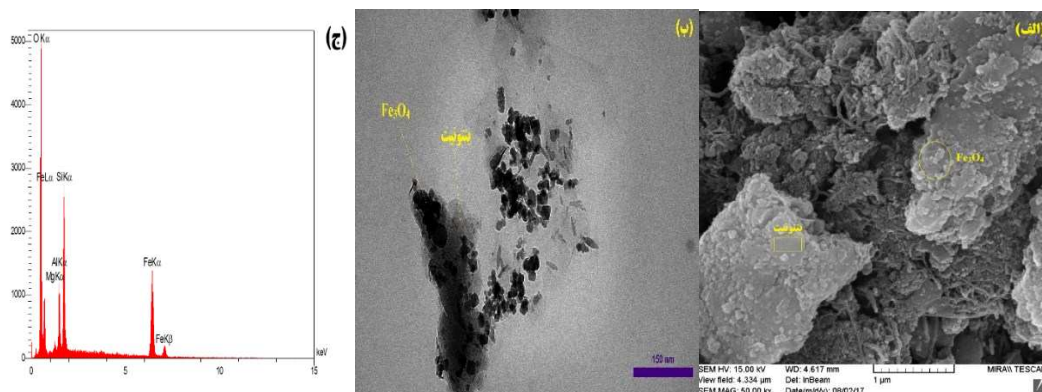
ویژگی های مورفولوژی و آنالیز عنصری کامپوزیت بنتونیت@ $Fe_3O_4$  سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. از عکس های SEM-EDX و TEM می توان مشاهده کرد نانوذرات  $Fe_3O_4$  بطور یکنواختی روی بنتونیت پراکنده شده است. الگوی XRD و طیف های FIR ذرات بنتونیت،  $Fe_3O_4$  و بنتونیت@ $Fe_3O_4$  به

برای ارزیابی نانوذرات بنتونیت@ $Fe_3O_4$  در تجزیه رنگ AB113، آزمایشات کاتالیتیک در ظرف ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر تحت اختلاط مداوم در دمای اتاق انجام شد. در این مطالعه، برای ارزیابی تاثیر پارامترها همچون pH اولیه (۳-۱۱)، مقدار جاذب ( $0-400 \text{ mg/L}$ )، مقدار PMS ( $0-10$  میلی مولار) و زمان واکنش ( $0-120$  دقیقه)، آزمایشات با تغییر یک فاکتور و ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها انجام گردید. در هر مرحله آزمایش، مقادیر مشخصی از کامپوزیت به ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده با غلظت اولیه  $10 \text{ mg/l}$  اضافه شد. قبل از شروع فرآیند اکسیداسیون، کامپوزیت به مدت ۶۰ دقیقه تحت تماس مولکول های رنگ AB113 قرار گرفت تا تاثیر فرآیند جذب قابل چشم پوشی باشد. بعد از این فعالیت، غلظت معینی از PMS به محلول رنگی اضافه شد. در زمان واکنش های مختلف، ۱ ml محلول برداشته شده و سپس غلظت آلاینده باقیمانده از طریق دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۶۶ نانومتر تعیین شد.

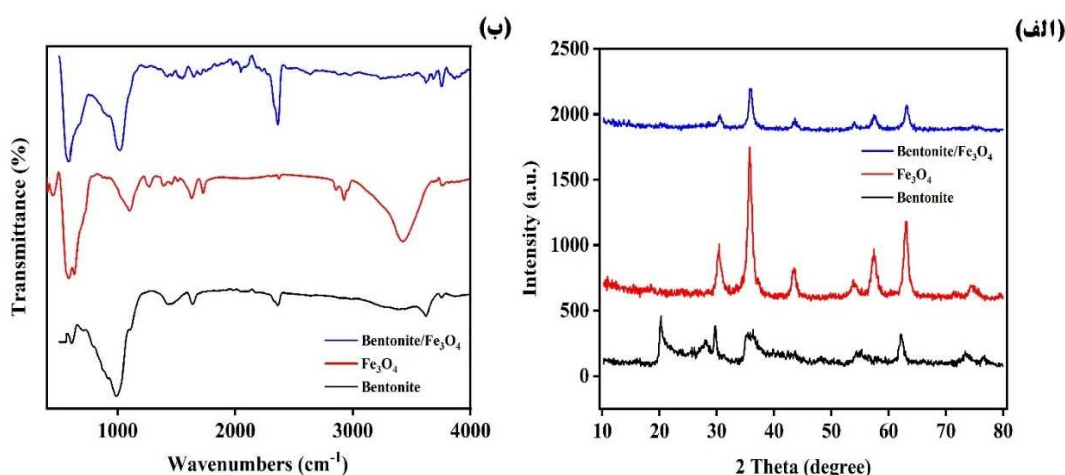
در نهایت برای پیشنهاد مکانیسم احتمالی تجزیه رنگ از طریق فرآیند فعال سازی PMS، آزمایش محدود

گرمایی باهم برهمکنش عالی به عنوان کامپوزیت تشکیل داده اند.

ترتیب در شکل های ۳ الف و ب ارائه شده است. طبق این شکل ها، ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و بنتونیت با پیک های پراکنش مختلفی تشکیل شده است و پس از سنتز به نوع شیمیایی-



شکل ۲. عکس SEM (الف)، TEM (ب) و EDX (ج) کامپوزیت بنتونیت@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$



شکل ۳. الگوی پراکنش XRD (الف) و طیف های FTIR نمونه های سنتز شده

راکتور واکنش بعد از زمان جذب، بازدهی تجزیه AB113 بطور قابل توجهی با افزایش زمان و کاهش pH توسعه می یابد. حداکثر بازدهی حذف برای فرآیند فعال سازی در pH ۳ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه اتفاق می افتد. تاثیر مقدار کاتالیست بنتونیت@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  روی نرخ حذف رنگ در هر دو شرایط جذب و اکسیداسیون در شرایط آزمایشگاهی pH ۳، مقدار PMS ۰/۵ میلی مولار در شکل ۴ ب نشان داده شده است. از این شکل میتوان مشاهده کرد با افزایش مقدار بنتونیت@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  از ۰ به ۲۰۰ mg/L بازدهی

## تاثیر پارامترهای عملیاتی

شکل ۴ الف تاثیر pH اولیه روی حذف رنگ AB113 در شرایط آزمایشگاهی شامل مقدار کاتالیست ۱۰۰ mg/L و مقدار PMS ۰/۵ میلی مولار را نشان میدهد. طبق این شکل، در شرایط بدون حضور PMS، بازدهی جذب رنگ با افزایش زمان در کلیه pH های مورد مطالعه بطور قابل توجهی افزایش می یابد. همچنین با کاهش pH از ۱۱ به ۳ نرخ بازدهی جذب AB113 در زمان تماس ۶۰ min از ۱۲/۵۱٪ به ۴۶/۷۶٪ بهبود می یابد. با افزودن PMS به

حذف رنگ بطور قابل ملاحظه در شرایط بدون حضور PMS از ۹/۸۲٪ به ۷۳/۲۶٪ افزایش می یابد. بطور مشابه برای فرآیند اکسیداسیون نرخ حذف AB113 از ۷۵/۹۵٪ به ۹۹/۶۱٪ با بیشتر شدن مقدار جاذب از ۰ به ۲۰۰ mg/L افزایش یافت. شکل ۴ همچنین نشان میدهد که با افزایش بیشتر کاتالیز در راکتور کاتالیتیک نرخ حذف تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند. با توجه به این موارد، برای آزمایشات بعدی مقدار کاتالیز ۲۰۰ mg/L به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

شکل ۴ تاثیر مقدار PMS روی نرخ عملکرد فرآیند کاتالیتیک برپایه بنتونیت @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در شرایط آزمایشگاهی شامل pH ۳ و مقدار کاتالیز ۲۰۰ mg/L را نشان میدهد. طبق این شکل با افزایش مقدار PMS از ۰ به ۰/۵ میلی مولار نرخ حذف رنگ از ۶۶/۲۷٪ به ۱۰۰٪ افزایش می یابد. با افزایش بیشتر مقدار PMS به ۰/۷۵ و ۱ میلی مولار نرخ عملکرد فرآیند ثابت باقی می ماند. با توجه به این موارد، برای آزمایشات بعدی مقدار PMS ۰/۵ میلی مولار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

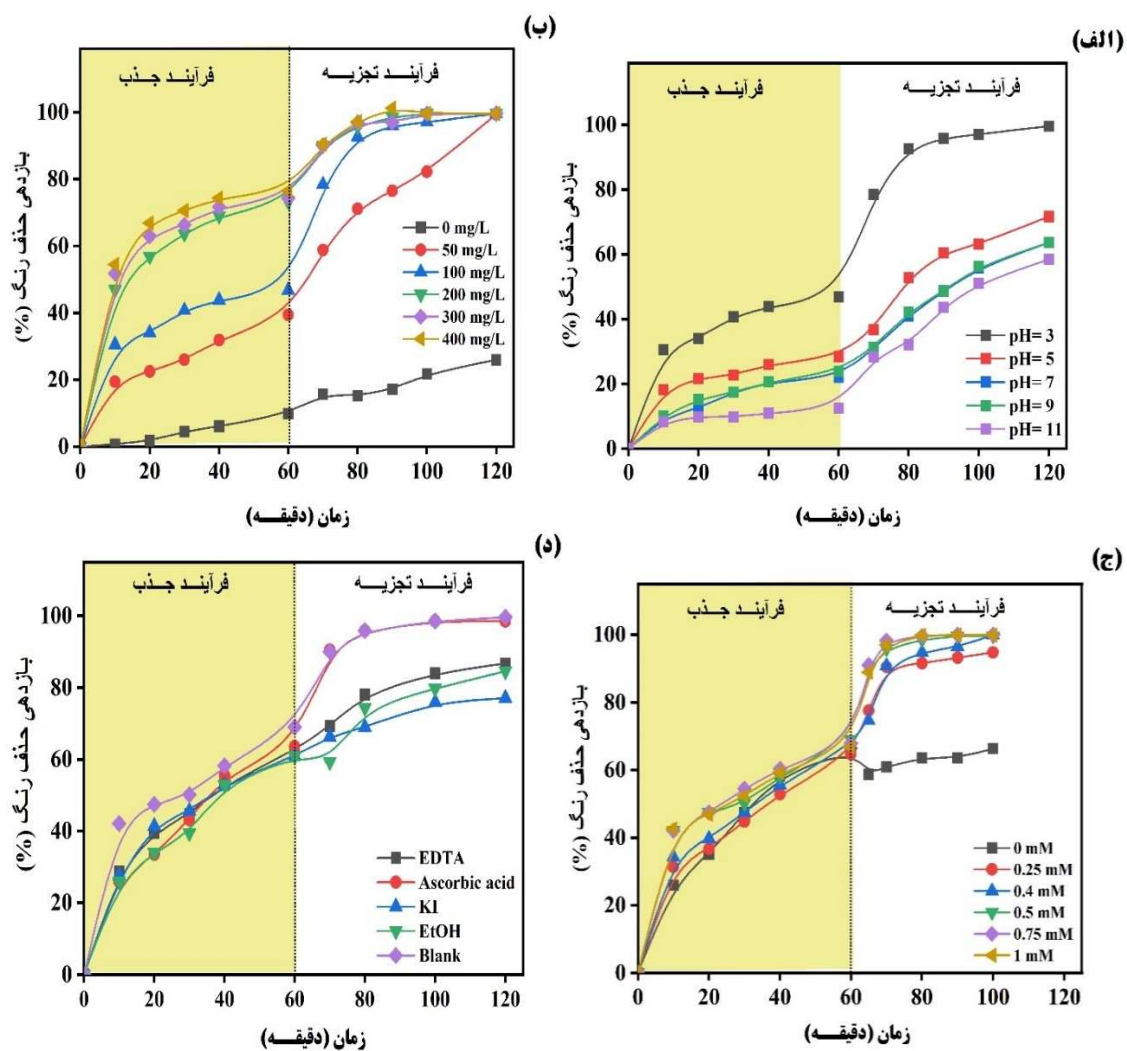
شکل ۴ تاثیر مواد محدوده کننده رادیکال های فعال در شرایط بهینه بدست آمده از پارامترهای عملیاتی را نشان میدهد. طبق این شکل با افزودن EtOH، EDTA و اسید اسکوربیک به راکتور، مقدار عملکرد فرآیند کاتالیتیک از ۱۰۰٪ ( راکتور بدون ماده محدوده کننده) در زمان واکنش

۱۰۰ دقیقه به ترتیب به ۷۹/۷۲٪، ۸۴/۰۲٪ و ۹۸/۵۳٪ کاهش می یابد. با افزودن پتاسیم یدید (KI) به عنوان محدود کننده رادیکال های متصل شده به سطح کاتالیز، نرخ بازدهی حذف AB113 از ۱۰۰٪ به ۷۵/۹۵٪ کاهش یافت. برپایه یافته های بدست آمده از شناسایی رادیکال های فعال تولید شده از فعال سازی کاتالیتیک PMS، مکانیسم احتمالی تجزیه AB113 در شکل ۵ پیشنهاد داده شد.

### مطالعه سمیت

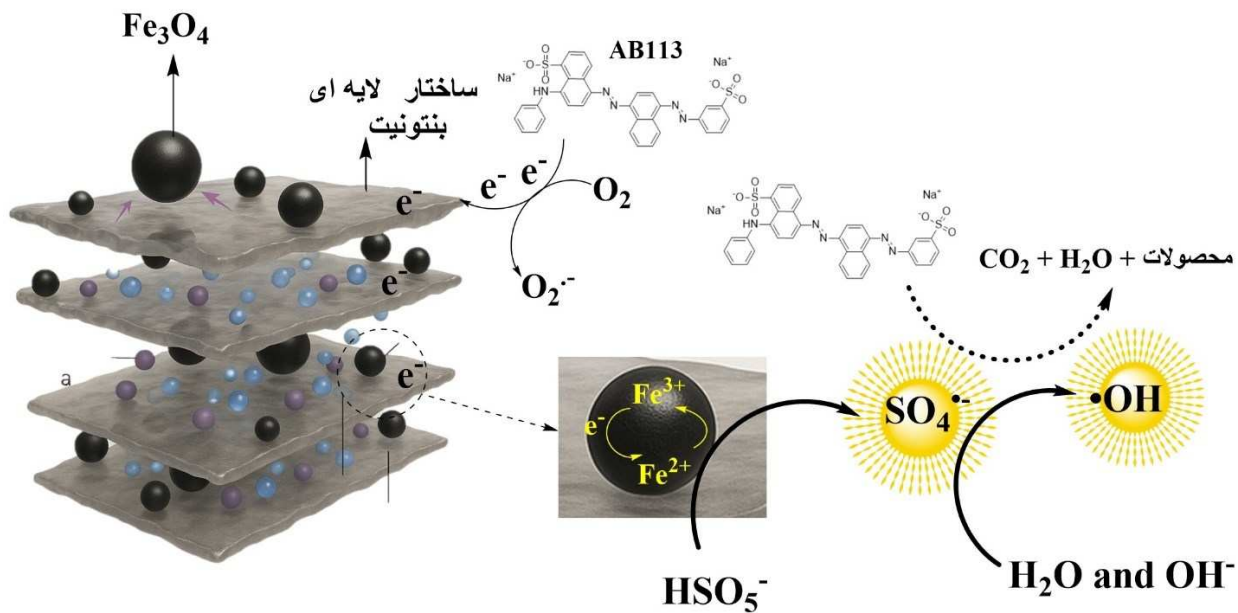
در مطالعه حاضر رشد گیاه نعنای در خاک به عنوان نشانگر اثر محدوده کنندگی آلاینده اصلی و محصولات آن بکار گرفته شد. نتایج در شکل ۶ نشان میدهد که نرخ رشد ساقه گیاه نعنای در نمونه شاهد و نمونه محلول رنگی به ترتیب ۰ و ۱/۵۰ سانتی متر می باشد. در مقایسه با این نمونه ها، اندازه ساقه گیاه در گلدان حاوی آب شیر لوله کشی و محلول رنگ تصفیه شده به ترتیب ۲/۵۰ و ۲/۳۵ سانتی متر می باشد. علاوه براین یافته ها، تعداد نعنای های رشد کرده در گلدان محلول تصفیه شده بیشتر از محلول تصفیه نشده می باشد. این نتایج تاکید میکند که فرآیند کاتالیتیک با تجزیه مولکول های رنگ، سمیت کمتری برای آب های پذیرنده فراهم می کند.





شکل ۴. تأثیر پارامترهای عملیاتی همچون pH اولیه (الف)، مقدار کاتالیست (ب)، مقدار PMS (ج)، اثر مواد محدود کننده فعالیت رادیکال ها (د) در فرآیند کاتالیتیک تجزیه AB113





شکل ۵. شماتیک مکانیسم احتمالی تجزیه AB113 از طریق فرآیند فعال سازی PMS بوسیله بنتونیت@ $Fe_3O_4$



شکل ۶. رشد گیاه نعنای در مواجه با محلول های مختلف

ذرات مگنتیک بطور مناسبی بین لایه ها و سطح بنتونیت پراکنده شده است. آنالیز EDX در شکل ۲ نشان داد که آهن و اکسیژن به ترتیب با درصد وزنی ۱۹/۹۷٪ و ۴۴/۵۵٪ در ساختار کامپوزیت حضور دارد.

شکل ۳ الف الگوی XRD ذرات بنتونیت،  $Fe_3O_4$  و بنتونیت@ $Fe_3O_4$  در یک محدوده اسکن  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  نشان میدهد. برای بنتونیت، پیک های پراکنش ها در زاویه های شامل  $6/60^\circ$ ،  $20/10^\circ$ ،  $35/70^\circ$ ،  $54/10^\circ$  و  $61/80^\circ$  مشاهده شد، که این ها طبق داده های استاندارد پراکنش

## بحث

### ویژگی های کاتالیست بنتونیت@ $Fe_3O_4$

ویژگی های مورفولوژی و آنالیز عنصری کامپوزیت بنتونیت@ $Fe_3O_4$  سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. از شکل ۲ الف می توان مشاهده کرد بنتونیت مگنتیک بصورت لایه ای سنتز شده و ذرات  $Fe_3O_4$  روی سطح بنتونیت یا بین لایه های آن ته نشست شده است. یافته های TEM، عکس SEM کامپوزیت تایید کرد و نشان داد که

پودر (شماره JCPDS: ۱۲-۰۲۰۴) مربوط به پلان های (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۰) و (۳۰۰) می باشد<sup>۱۸</sup>. برای ذرات  $Fe_3O_4$  و بنتونیت  $Fe_3O_4@$  پیک های پراکنش XRD در زاویه های شامل  $30.46^\circ$ ،  $35.80^\circ$ ،  $43.26^\circ$ ،  $47.57^\circ$  و  $63.20^\circ$  اتفاق افتاد. طبق مطالعات<sup>۱۹</sup>، این پیک ها به ترتیب مربوط به پلان های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) از نانوذرات مگنتیک می باشد. در الگوی پراکنش XRD بنتونیت مگنتیک، پیک های مربوط به بنتونیت قابل مشاهده نمی باشد که این تاکید میکند که نانوذرات  $Fe_3O_4$  بطور موفقیت آمیزی روی سطح و لایه های بنتونیت بارگذاری شده است، همان طور که یافته های SEM و TEM نشان داد.

شکل ۳ ب طیف FTIR ذرات بنتونیت،  $Fe_3O_4$  و بنتونیت  $Fe_3O_4@$  در شماره موج  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  نشان میدهد. همان طور که می توان مشاهده کرد برای بنتونیت پیک های FTIR در شماره موج های  $435$ ،  $441$ ،  $988$ ،  $1633$  و  $3690 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که اینها به ترتیب به ارتعاشات کششی  $Si-O-Al$ ،  $Al-Al-OH$ ،  $OH$ ،  $Si-O$  و  $Al-OH$  مربوط هستند<sup>۲۱، ۲۰</sup>. برای ذرات  $Fe_3O_4$  و بنتونیت  $Fe_3O_4@$  پیکهای FTIR به ترتیب در شماره موج های نزدیک به  $550$ ،  $1000$ ،  $1525 \text{ cm}^{-1}$  و  $3450$  پیدا شد، که اینها به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی  $O-H$ ،  $N-H$ ،  $Si-O$ ،  $Fe-O$  می باشد.

### تاثیر پارامترهای عملیاتی

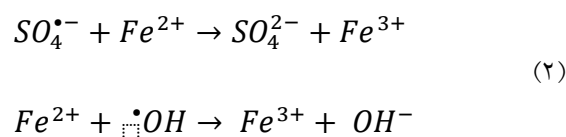
شکل ۴ الف تاثیر pH اولیه روی نرخ عملکرد فرآیند کاتالیتیک برپایه بنتونیت  $Fe_3O_4@$  نشان می دهد. طبق این شکل، با افزایش pH محلول نرخ فرآیند جذب و اکسیداسیون AB113 توسط کاتالیست کاهش می یابد. با افزایش pH از ۳ به ۱۱ نرخ حذف AB113 از  $99/55\%$  به  $58/43\%$  کاهش می یابد. طبق مطالعات<sup>۱۳</sup>، واکنش شیمیایی مرتبط با فرآیندهای اکسیداسیون روی سطح کاتالیزور اتفاق می افتد و pH تاثیر قابل ملاحظه ای روی این واکنش شیمیایی از طریق تغییر بارسطحی مولکول های

آلاینده و کاتالیست و همچنین نیروی الکترواستاتیک بین ذرات دارد. رنگ های اسیدی همچون AB113 با داشتن دو گروه سولفانات ( $-SO_3^-$ ) و یک ثابت تفکیک نزدیک به  $0.5$  اکثراً به فرم بار منفی در محیط آبی حضور دارند. نقطه بار صفر کاتالیست های برپایه مگنتیک اکثر نزدیک به ۵ می باشد<sup>۱۳</sup>، که این تاکید میکند که سطح کاتالیزور در  $pH > 5$  به فرم بار مثبت و در  $pH < 5$  به فرم بار منفی حضور دارند. با توجه به این ملاحظات، بار مثبت روی سطح کاتالیست تحت pH ۳ برای جذب مولکول های رنگ مناسب است. در مقابل سطح منفی کاتالیست در  $pH < 5$  واکنش بین PMS، مولکول های رنگ و بنتونیت  $Fe_3O_4@$  را محدود میکند. علاوه بر این، PMS در فرم یونی  $HSO_5^-$  در محیط های قلیایی به آب و یون سولفات در حضور یون هیدروکسید تبدیل می گردد. همچنین واکنش رادیکال  $SO_4^{\bullet-}$  و یون هیدروکسید در محیط قلیایی منجر به تولید رادیکال  $^{\bullet}OH$  با پتانسیل اکسیداسیون ضعیف تر نسبت به  $SO_4^{\bullet-}$  می گردد. یافته های مشابهی توسط Feng و همکاران برای تجزیه کاتالیتیک تری کلرو اتیلن از طریق کاتالیست برپایه بنتونیت مگنتیک گزارش شدند<sup>۲۲</sup>. Tang و همکاران با فعال سازی پرسولفات از طریق کامپوزیت بیوجار مگنتیک در تجزیه ترکیب آلی گزارش دادند که بهترین pH برای حذف ترکیبات آلی از طریق کامپوزیت های مگنتیک، pH اسیدی می باشد. آنها در مطالعه خود کاهش بازدهی در pH قلیایی برپایه تبدیل رادیکال  $SO_4^{\bullet-}$  به فرم سولفات و  $^{\bullet}OH$  از طریق یون هیدروکسید توضیح دادند. همچنین محققین پیش بینی کردند که در شرایط قلیایی احتمال تشکیل فرو و فریک هیدروکسید بالا می باشد، که این واقعه خود میتواند منجر به کاهش بازدهی فرآیند از طریق مشارکت کم یون های آهن در فعال سازی پرسولفات باشند<sup>۲۳</sup>.

تاثیر مقدار بنتونیت  $Fe_3O_4@$  در فرآیند فعال سازی PMS در تجزیه رنگ AB113 در شکل ۴ ب نشان داده شده است. طبق این شکل در ۶۰ دقیقه اولیه زمان واکنش،

نرخ جذب رنگ با افزایش مقدار جاذب از ۰ به ۴۰۰ mg/L به طور قابل توجهی افزایش می یابد. با افزودن PMS به راکتورهای حاوی جاذب، نرخ اکسیداسیون AB113 برای کلیه غلظت های کاتالیست با افزایش زمان واکنش بهبود می یابد. همچنین در این مسیر با افزایش بیشتر غلظت بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> از ۲۰۰ به ۴۰۰ mg/L نرخ کارایی فرآیند کاتالیتیک تغییر چندانی نسبت به تغییرات غلظت از ۰ به ۲۰۰ mg/L ندارد. افزایش اولیه بازدهی میتواند به فراهم بودن سایت های فعال بیشتر برای جذب AB113 و PMS در مسیر تولید رادیکال های فعال و همچنین شکستن مولکول های آلاینده از طریق آنها مرتبط باشد. ثابت شدن نرخ بازدهی در غلظت های بالا را میتوان برپایه اثر محدود کنندگی یون های فلزی بر گونه های اکسیژن واکنش پذیر (واکنش ۱ و ۲) توضیح داد. Ma و همکاران با ارزیابی تاثیر غلظت CoMoO<sub>4</sub>-Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> مشاهده کردند که با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۱ به ۰/۳ g/L نرخ تجزیه رنگ های آلی از طریق فعال سازی PMS از ۴۷٪ به ۱۰۰٪ افزایش می یابد<sup>۲۴</sup>.

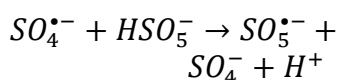
(۱)



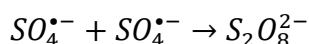
اثر مقدار اولیه PMS روی حذف AB113 تحت pH ۱۱ و مقدار کاتالیست ۲۰۰ mg/L در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که میتوان مشاهده کرد با افزایش مقدار PMS از ۰ به ۰/۵ میلی مولار نرخ تجزیه رنگ از ۶۶/۲۷٪ به ۱۰۰٪ افزایش می یابد. این یافته ها نشان میدهد که در یک غلظت ثابت کاتالیست، با افزایش مقدار PMS رادیکال های آزاد بیشتری تولید می گردد. با اینحال، با افزایش بیشتر مقدار PMS از ۰/۵ به ۱ میلی مولار، نرخ عملکرد فرآیند بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS تغییر چندانی نمیکند. این واقعه اینطور میتوان توضیح داد که: با افزایش غلظت PMS، سایت های فعال روی کاتالیست تهیه شده

اشباع می گردد و سپس تولید رادیکال های آزاد را کاهش می دهد. علاوه بر این مورد، در غلظت بالای اکسیدان، یون ها و رادیکال ناشی از تجزیه PMS منجر به مصرف رادیکال های SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> از طریق واکنش های ۳ و ۴ می گردد<sup>۲۴</sup>. Jaafarzadeh و Ghanbari. برای تاثیر غلظت های مختلف PMS روی عملکرد فرآیند Gr-CuO گزارش دادند. در این مطالعه با افزایش اولیه PMS از ۱ به ۳ میلی مولار بازدهی حذف رنگ از ۵۶/۶۰٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافت. این درحالی با افزایش بیشتر PMS به بالای ۳ میلی مولار، نرخ حذف به ۹۷/۳۰٪ کاهش یافت. آنها کاهش بازدهی برپایه تولید رادیکال SO<sub>5</sub><sup>•-</sup> با پتانسیل واکنش پذیری کمتر، از طریق واکنش PMS به SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> توضیح دادند<sup>۲۵</sup>.

(۳)



(۴)



#### مکانیسم تجزیه کاتالیتیک

در پژوهش حاضر برای پیشنهاد مکانیسم احتمالی تجزیه رنگ AB113 از طریق فرآیند بنتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS، آزمایش به دام انداختن گونه های واکنش پذیر انجام شد و یافته های آن در شکل ۴ د نمایش داده شد. طبق شکل ۴، با افزودن EtOH به راکتور حاوی رنگ AB113، نرخ بازدهی فرآیند کاتالیتیک از ۱۰۰٪ (راکتور بدون ماده محدوده کننده رادیکال فعال) به ۷۴/۳۴٪ و ۸۴/۵۵٪ در زمان واکنش های ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه کاهش می یابد. این نتایج نشان میدهد که رادیکال های SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> و OH<sup>•</sup> از طریق اکسید PMS برای تجزیه مولکول های رنگ تولید شده است. برای تایید حضور رادیکال OH<sup>•</sup> ماده EDTA به راکتور واکنش اضافه شد و نرخ حذف رنگ از ۱۰۰٪ به ۷۸/۱۰٪ و ۸۶/۷۰٪ در زمان های ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه کاهش یافت. این تغییرات بوضوح نشان

پیشنهاد داده شد. طبق این شکل مقدار قابل توجهی از آلایندة میتواند روی سطح جاذب جذب گردد. پس از جذب مولکول AB113 بر روی سطح کاتالیزور، تزریق الکترون از آلایندة ها به کاتالیزور از طریق جفت ردوکس سطحی کاتالیزور اتفاق میافتد. در این مسیر، کاتالیزور به عنوان رسانای الکترون عمل می کند و الکترون های به دام افتاده به اکسیژن جذب شده برای تولید رادیکال  $O_2^{\cdot-}$  انتقال میدهد<sup>۲۸</sup>. علاوه بر این، کاتالیزور الکترون برای احیای سیکل  $Fe(II)/Fe(III)$  و همچنین تجزیه مستقیم  $HSO_5^-$  به رادیکال های فعال مورد استفاده قرار میدهد. بعد از این مکانیسم های تولید رادیکال، کاتالیزور بتونیت  $Fe_3O_4@$  با جذب  $HSO_5^-$  گونه های  $SO_4^{\cdot-}$  و  $OH^{\cdot}$  را تولید میکند. در نهایت این گونه های واکنش پذیر با حمله به مولکول های AB113 ترکیبات با وزن مولکولی پایین و سمیت کم، دی اکسید کربن و آب را تولید میکنند.

### نتیجه گیری

در مطالعه حاضر کامپوزیت بتونیت  $Fe_3O_4@$  به عنوان یک فعال کننده PMS در تولید رادیکال های فعال برای تجزیه AB113 تهیه شد. آنالیز SEM، TEM، XRD و FTIR نشان داد که ذرات  $Fe_3O_4$  با بتونیت برهمکنش خوبی تشکیل داده است. تاثیر پارامترهای عملیاتی روی نرخ عملکرد فرآیند کاتالیتیک نشان داد که تجزیه کامل AB113 را میتوان در pH ۳، مقدار ۳ mg/L  $Fe_3O_4@$  بتونیت و مقدار ۰/۵ میلی مولار PMS بدست آورد. شناسایی گونه های اکسیژن واکنش پذیر از طریق افزودن ماده های محدودکننده رادیکال به راکتور مورد بررسی قرار گرفت و یافته ها نشان داد که کلیه رادیکال های تولیدی همچون  $SO_4^{\cdot-}$ ،  $OH^{\cdot}$  و  $O_2^{\cdot-}$  در تجزیه AB113 مشارکت داشته اند. سمیت محلول رنگ AB113 تصفیه شده از طریق رشد گیاه نعنای مورد ارزیابی قرار گرفت و یافته های آزمایش سمیت، مقدار رشد ۲/۳۵ سانتی متر گیاه نعنای داخل گلدان حاوی محلول

می دهد که رادیکال هیدروکسیل در راکتور فعال سازی PMS از طریق بتونیت  $Fe_3O_4@$  حضور دارد. طبق مطالعات<sup>۲۶</sup>، رادیکال هیدروکسیل از طریق تجزیه مولکول های آب و یون هیدروکسید از طریق رادیکال سولفات و تجزیه کاتالیتیک PMS تولید می گردد. علاوه بر این رادیکالها، هنگامی که اسید اسکوربیک به عنوان محدوده کننده  $O_2^{\cdot-}$  به راکتور کاتالیتیک اضافه می گردد بازدهی تجزیه از ۱۰۰٪ به ۹۵/۸۴٪ و ۹۸/۵۳٪ در زمان های ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه کاهش می یابد. این تغییرات کم بازدهی با حضور اسید اسکوربیک تاکید می کند که رادیکال  $O_2^{\cdot-}$  یک نقش ناچیزی را در تجزیه AB113 بازی میکند. با اینحال در مطالعات گزارش شده که گونه سوپراکسید میتواند با ترکیب با ۲ مولکول آب به رادیکال اکسیژن تک اتمی تبدیل گردد و از اینرو غلظت آن در راکتور واکنش کاهش یابد<sup>۲۶</sup>. در نهایت این یافته ها توضیح میدهد که رادیکال های اکسیژن واکنش پذیر همچون  $O_2^{\cdot-}$ ،  $OH^{\cdot}$  و  $SO_4^{\cdot-}$  از طریق جذب  $HSO_5^-$  برای تجزیه مولکول AB113 تولید شده است.

برای ارزیابی واکنش های سطحی کاتالیت یا محلول، از پتاسیم یدید (KI) به عنوان عامل مهارکننده رادیکال های فعال سطح کاتالیت و همچنین مشخص شدن گونه های فعال در سطح کاتالیت یا محلول استفاده شد. مطابق با مطالعات قبلی<sup>۲۷</sup>، KI توانایی گرفتن رادیکال های تولیدشده در سطح کاتالیت را دارد و به منظور تعیین سهم واکنش های سطحی و محلولی به کار گرفته می شود. نتایج در شکل ۴ نشان می دهد که در حضور پتاسیم یدید، بازده تجزیه AB113 از ۱۰۰٪ به ۶۸/۹۶٪ و ۷۷/۰۳٪ کاهش می یابد. این کاهش چشمگیر در درجه اول بیانگر آن است که فرآیند تجزیه عمدتاً در سطح کاتالیت انجام می گیرد. همچنین، این نتایج به روشنی نقش کلیدی رادیکال های متصل به سطح را در فرآیند تخریب رنگ در سیستم را تأیید می کند.

برپایه یافته های آزمایش محدود کنندگی رادیکال های فعال، مکانیسم احتمالی تجزیه AB113 در شکل ۵

## حمایت مالی

نویسندگان برای پژوهش حاضر از حمایت گرنت کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده علوم پزشکی لارستان با شماره طرح ۵۰-۱۳۹۹ و کد اخلاق IR.LARUMS.REC.1399.009 برخوردار بوده اند.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان متعهدند که تمام ملاحظات اخلاقی در طی انجام پژوهش رعایت شده است و طرح حاضر حاوی کد اخلاق IR.LARUMS.REC.1399.009 می باشد.

## مشارکت نویسندگان

طراحی مطالعه، روش کار، نظارت بر اجرای کار، مدیریت منابع: نظام الدین منگلی زاده  
انجام آزمایش ها: اسماعیل روستایی، مریم مرادینا  
نگارش و ویرایش متن دست نوشته: علیرضا دامرودی

تصفیه شده در مقایسه با ۱/۵۰ سانتی متر گیاه نعنای گلستان محلول تصفیه نشده نشان داد. در نهایت یافته ها توضیح داد که کاتالیست بتونیت@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را میتوان به عنوان یک کاتالیست فعال کننده PMS در تجزیه AB113 به دلیل سنتز آسان، تجزیه کامل رنگ و تولید محلول با سمیت کم مورد استفاده قرار داد.

## سپاسگزاری

نویسندگان مطالعه حاضر از کمیته تحقیقات دانشجویی و معاونت تحقیقات و فناوری دانشکده علوم پزشکی لارستان برای حمایت مادی کمال تشکر را دارند.

## تعارض منافع

نویسندگان اظهار می دارند که برای انجام مطالعه حاضر، در هیچ یک از جنبه های مادی و معنوی مطالعه با یکدیگر تعارض منافع ندارند.

## References

1. Reza Samarghandi M, Tari K, Shabanloo A, et al. Synergistic degradation of acid blue 113 dye in a thermally activated persulfate (TAP)/ZnO-GAC oxidation system: Degradation pathway and application for real textile wastewater. *Separation and Purification Technology* 2020;247: 116931.
2. Shirzad-Siboni M, Jafari SJ, Giasi O, et al. 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. Shafawi AN, Mahmud RA, Ahmed Ali K, et al. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles decorated on porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sheets: Enhanced photocatalytic activity through a direct Z-scheme mechanism for degradation of Reactive Black 5 under UV-vis light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2020;389: 112289.
4. Saravanan M, Sambhamurthy NP, Sivarajan M. Treatment of Acid Blue 113 Dye Solution Using Iron Electrocoagulation. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2010;38(5-6): 565-71.
5. Márquez AA, Coreño O, Nava JL. An innovative process combining electrocoagulation and photoelectro-Fenton-like methods during the abatement of Acid Blue 113 dye. *Process Safety and Environmental Protection* 2022;163: 475-86.
6. Lee LY, Gan S, Yin Tan MS, et al. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe Cucumis sativus peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue. *Journal of Cleaner Production* 2016;113: 194-203.
7. Ma Z, Cao H, Lv F, et al. Preparation of nZVI embedded modified mesoporous carbon for catalytic persulfate to degradation of reactive black 5. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 2021;15(5): 98.
8. Satapanajaru T, Yoo-iam M, Bongprom P, Pengthamkeerati P. Decolorization of Reactive Black 5 by persulfate oxidation activated by ferrous ion and its optimization. *Desalination and Water Treatment* 2015;56(1): 121-35.
9. Luo S, Duan L, Sun B, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) as an effective catalyst for degradation of organic dyes in aqueous solutions in the presence of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;164: 92-9.
10. Tan C, Jian X, Dong Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by a novel EGCE@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Free radical reactions and implication for the degradation of sulfadiazine. *Chemical Engineering Journal* 2019;359: 594-603.
11. Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal* 2017;310: 41-62.
12. Scaria J, Gopinath A, Nidheesh PV. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. *Journal of Cleaner Production* 2021;278: 124014.
13. Liu M, Ye Y, Ye J, et al. Recent Advances of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-Based Magnetic Materials in Catalytic Applications. *Magnetochemistry* 2023;9: 110.
14. Li Z, Sun Y, Yang Y, et al. Comparing biochar- and bentonite-supported Fe-based catalysts for selective degradation of antibiotics: Mechanisms and pathway. *Environmental Research* 2020;183: 109156.
15. Huang G, Liu K, Muhammad Y, et al. Integrating magnetized bentonite and pinecone-like BiOBr/BiOI Step-scheme heterojunctions as novel recyclable photocatalyst for efficient antibiotic degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2023;122: 482-99.
16. Pandey S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids* 2017;241: 1091-113.
17. Lou Z, Zhou Z, Zhang W, et al. Magnetized bentonite by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2015;49: 199-205.
18. Desalegn YM, Andoshe DM, Desissa TD. Composite of bentonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite for adsorption of Pb (II). *Materials Research Express* 2020;7(11): 115501.
19. Culita DC, Simonescu CM, Patescu RE, et al. Polyamine Functionalized Magnetite Nanoparticles as Novel Adsorbents for Cu(II) Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2017;27(2): 490-502.
20. Zaher M, Wahab S, Taha M, Masoud A. Sorption Characteristics of Iron, Fluoride and Phosphate from Wastewater of Phosphate Fertilizer Plant using Natural Sodium Bentonite. *Journal of Membrane Science & Technology* 2018;08.
21. Babahoum N, Ould Hamou M. Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications. *BMC Chemistry* 2021;15(1): 50.
22. Li Z, Luo S, Yang Y, Chen J. Highly efficient degradation of trichloroethylene in groundwater based on peroxymonosulfate activation by bentonite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticle. *Chemosphere* 2019;216: 499-506.
23. Tong S, Chen D, Jiang X, et al. Persulfate activation by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped biochar synthesized from Fenton sludge and sewage sludge for enhanced 1-H-1,2,4-triazole degradation. *Chemical Engineering Journal* 2023;461: 142075.
24. Gao Y, Zhao Q, Li Y, et al. Degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate activated by waste eggshell supported Ag<sub>2</sub>O-Ag nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2021;405: 126719.
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 H, Wang C, Wang X, et al. Cobalt atom sites anchored on sulfhydryl decorated UiO-66 to activate peroxymonosulfate for norfloxacin degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2023;11(1): 108972.
27. Zhao Z, Zhu S, Qi S, et al. Collaborative modification strategy to improve the formation of

- biochar-derived persistent free radicals for aniline removal via peroxymonosulfate activation. Biochar 2025;7.
28. Chen H, Ku J, Wang L. Thermal catalysis under dark ambient conditions in environmental remediation: Fundamental principles, development, and challenges. Chinese Journal of Catalysis 2019;40(8): 1117-34.