



# بررسی اثر نانوچندسازه مغناطیسی عامل دار شده با کربوکسی متیل $\beta$ -سیکلودکسترین برای تخریب سونو فتوکاتالیستی بی فنیل های پلی کلره از روغن ترانسفورماتور

ساناز خمر، نادر بهرامی فر\*، حبیب اله یونسی

گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

**چکیده:** در این پژوهش، کارایی فرایند تخریب سونو فتوکاتالیستی با استفاده از  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  به منظور حذف ترکیبات بی فنیل های پلی کلره (PCB) از روغن ترانسفورماتور با استفاده از روش پاسخ سطحی (RSM) در طرح مرکب مرکزی (CCD) مورد بررسی قرار گرفت. سپس، اثر پارامترهای مهم مانند مقدار کاتالیست، زمان، دما و نسبت روغن به اتانول برای بهینه سازی حداکثر حذف PCBs مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، غلظت و انواع ایزومرهای PCBs موجود در روغن آلوده با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی گازی با آشکارساز ECD (GC-ECD) و دستگاه گاز کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی (GC-MS) تعیین شد. طیف سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) برای بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست سنتز شده استفاده شد. بر اساس نتایج آماری، بازده حذف PCBs، ۹۸ درصد در شرایط بهینه مقدار کاتالیست ۷/۷۴ میلی گرم در میلی لیتر، دمای ۲۵ سانتی گراد، زمان ۱۵ دقیقه و نسبت روغن به اتانول ۱:۵ به دست آمد. در بین پارامترهای مورد بررسی، دما و اتانول ( $p < 0.0001$ ) بیشترین تاثیر را در سرعت حذف PCBs داشتند. نتایج تجربی حاکی از این است که استفاده از  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  در حضور امواج فراصوت از بازده بالایی در حذف ترکیبات PCB برخوردار بوده و می تواند به عنوان یک روش ایده آل و امیدوار کننده برای تصفیه ترکیبات PCB از روغن ترانسفورماتور آلوده در مقیاس صنعتی به کار رود.

**واژگان کلیدی:** ترکیبات بی فنیل های پلی کلره، روغن ترانسفورماتور، فرایند سونو فتوکاتالیستی، روش پاسخ سطح

[n.bahramifar@modares.ac.ir](mailto:n.bahramifar@modares.ac.ir)

## ۱- مقدمه

سیال غیرقابل اشتعال در خازن ها و ترانسفورماتورها مورد استفاده قرار گرفته است. به دلیل اثرات ناخوشایند PCBs بر محیط زیست و سلامت انسان، تولید آن ها در بیشتر کشورها از جمله آمریکا از سال ۱۹۷۹ ممنوع و کاربردهای الکتریکی PCBs به مرور قطع شده است.

در دهه های اخیر فرایندهای فتوکاتالیستی به دلایلی همچون عدم تولید لجن، نرخ واکنش سریع تر و قابل کاربردی بودن در شرایط فشار و دمای محیط برای تخریب آلاینده های آلی مورد استفاده قرار گرفته اند. در این میان، تیتانیوم دی اکسید کارایی مناسبی در تخریب طیف

ترکیبات بی فنیل های چندکلره (PCBs) گروهی از هیدروکربن های آروماتیک کلردار هستند که از کلرینه کردن بی فنیل ها تولید شده و مخلوطی از ایزومرهای چندگانه با درجه متفاوتی از کلر هستند [۱]. آسکارل محصولی از ترکیبات PCB است که از مخلوط شیمیایی چند نوع متفاوت از ایزومرهای PCBs تولید می شوند. این فراورده های حاوی ۷۰ درصد کونجنرهای PCBs و ۳۰ درصد باقیمانده از تری کلروبنزن تشکیل شده و در صنعت برق، از یک قرن پیش به عنوان یک

گسترده‌ای از مواد آلی مقاوم به تجزیه و ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر و در نهایت تبدیل آن‌ها به آب و دی‌اکسید کربن بی‌ضرر از خود نشان داده‌است [۲]. در مقایسه بین سه حالت شبکه‌ای روتایل، آناتاز و بروکیت، آناتاز به دلیل بودن پتانسیل کاهش بالاتر برای تولید الکترون‌ها از ابتدای تشکیل تا انتهای نوار هدایت است، بیشترین سهم فعالیت فتوکاتالیستی را دارد [۳]. یکی از مشکلات به‌کارگیری این نانو فتوکاتالیست، جداسازی و بازیافت آن پس از انجام فرایند است که برای رفع این چالش از مغناطیسی کردن فتوکاتالیست توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  استفاده شد. باوجود خصوصیات مطلوب تیتانیوم دی‌اکسید، این فتوکاتالیست دارای معایبی مانند نوترکیبی سریع جفت الکترون حفره به دلیل وجود ناخالصی و یا نواقصی در سطوح کریستالی ساختار فاز آناتاز تیتانیوم دی‌اکسید است که به‌نوبه خود منجر به کاهش واکنش‌پذیری گونه‌های اکسیژن فعال مانند رادیکال هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) و پراکسید ( $O_2^\bullet$ ) جهت افزایش و یا بهبود خاصیت سونوفتوکاتالیستی می‌شود. افزون بر این طول عمر کوتاه و عدم گزینش‌پذیری رادیکال‌های تولید شده باعث کاهش بازده کوانتومی شده و به مراتب قدرت فتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید را کاهش می‌دهد [۴]. به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها، از گروه‌های عاملی سیکلودکسترین برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی تیتانیوم دی‌اکسید استفاده شد. سیکلودکسترین‌ها، به‌دلیل ساختار خاص، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، پایداری شیمیایی، واکنش‌پذیری بالا و انتخاب‌پذیری عالی برای تصفیه آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سونولیز یک فرایند اکسایش پیشرفته مورد استفاده برای حذف و تخریب آلاینده‌های آلی در محیط محلول است. در بین فرایندهای متفاوت اکسایش پیشرفته، امروزه توجه زیادی به استفاده از فرایند اکسایش سونوکاتالیستی به علت بازدهی بسیار بالا جبرای حذف آلاینده‌های صنعتی مقاوم، پتانسیل بالای معدنی سازی آلاینده‌های آلی هدف و راحتی و ایمنی بهره‌برداری معطوف شده است. در این روش تابش امواج فراصوت به محیط محلول منجر به تشکیل، توسعه و متلاشی شدن حباب‌های کاویتاسیون می‌شود. در میان، متلاشی شدن حباب‌ها که به شکل‌گیری دما و فشار بالایی همراه است، عوامل اکسیده‌کننده‌ای نظیر  $O^\bullet$ ،  $OH^\bullet$ ،  $H^\bullet$  و پراکسید هیدروژن تولید می‌شوند. دو مکانیسم اصلی غالب این

فرایند عبارتند از: برق‌کافت مستقیم ترکیبات فرار در حباب‌ها و اکسایش ترکیبات غیرفرار به وسیله عوامل اکسید کننده تولیدی در فاز مشترک حباب و محلول. Tunc Deda و همکارانش (۲۰۱۹) در مطالعه‌ای به بررسی تجزیه رنگ راکتیو اورانژ ۱۰۷ به کمک فرایند سونوشیمیایی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که امواج فراصوت قادر به حذف بیش از ۸۰ درصد رنگ در دمای ۳۰ سانتی‌گراد و غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بود [۵]. Gaurav و همکارانش (۲۰۲۰) از فرایند  $US/PMS/FeSO_4$  برای تخریب متیلن پریدین استفاده کردند که حداکثر بازده حذف ۹۷/۴ در دمای ۴۵ سانتی‌گراد، زمان ۹۰ دقیقه و  $pH=9$  به دست آمده است [۶]. با این وجود استفاده از امواج فراصوت به تنهایی نیازمند صرف زمان بسیار طولانی و انرژی زیاد برای تجزیه آلاینده‌ها است. بنابراین، ترکیب آن با سایر فرایندهای اکسایش می‌تواند برای غلبه بر مشکلات مذکور مورد توجه قرار گیرد. هدف از انجام مطالعه حاضر، بررسی مقدار کارایی روش سونوفتوکاتالیستی در حذف ترکیبات PCB با استفاده از نانوجندسازه  $Fe_3O_4@TiO_2$  -CMCD از روغن ترانسفورماتور و بررسی متغیرهای مهم عملکردی مانند مقدار کاتالیست، زمان، دما و نسبت روغن به اتانول به منظور بهینه‌سازی حداکثر حذف PCBs است.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد مورد استفاده

متانول، اتانول، استون، n-هگزان و اسید سولفوریک از شرکت کارلو اربا تهیه شد. کربودی ایمید،  $\beta$ -سیکلودکسترین، دکاکلرو بی‌فیل، استانداردهای آرکولارهای PCB ۱۲۴۲، ۱۲۵۴ و ۱۲۶۲ از شرکت سیگماآلدریج و پتاسیم پرمنگنات، مونوکلو استیک اسید، هیدروکلریک اسید، آهن کلراید ۶ آب، اتیلن گلیکول، سدیم استات، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و تترابوتیل اورتو تیتانات از شرکت مرک خریداری شدند.

### ۲-۲- سنتز فتوکاتالیست $CMCD-Fe_3O_4@TiO_2$

#### ۲-۲-۱- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4$

ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  در این تحقیق طبق روش Lin و همکارانش (۲۰۱۳) تهیه شد. به این طریق که  $6H_2O$  گرم  $FeCl_3$  در حجم مشخصی از اتیلن گلیکول بر روی هم‌زن

## فتوکاتالیست سنتز شده

برای انجام فرایند سونوفتوکاتالیستی از لامپ UV-C ساخت شرکت Philips استفاده شد. در هر مرحله از انجام آزمایش، بعد از افزودن حجم مشخصی از روغن ترانسفورماتور و فتوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ -CMCD، لامپ UV در بالای بشر قرار گرفت و محتویات بشر توسط دستگاه فراصوت با فرکانس ۲۳ کیلوهرتز مخلوط شد. در پایان هر آزمایش، به کمک آهن‌ربا فتوکاتالیست از روغن جدا شد و مقدار غلظت ترکیبات PCB موجود در روغن ترانسفورماتور با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی Dani مدل 1000 مجهز به آشکارساز ECD و ستون capillary تعیین شد. همچنین، عملیات تمییزسازی<sup>۲</sup> برای جداسازی آنالیت از نمونه‌ها مطابق روش استاندارد EPA 3665A انجام شد [۱۰]. در فرایند مذکور مقدار درصد حذف PCBs از معادله ۱ محاسبه شد که در آن‌ها  $C_e$  و  $C_o$  (میلی‌گرم بر لیتر) به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی PCBs در آسکارل است.

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad \text{معادله ۱}$$

در این پژوهش، به منظور بررسی جذب PCBs توسط فتوکاتالیست تهیه شده، مجموعه‌ای از آزمایش‌های مقایسه‌ای با فرایندهای سونوفتوکاتالیستی و فتوکاتالیستی انجام و مقدار PCBs آن سنجش شد.

## ۲-۳-۱- طرح آزمایش

مجموعه‌ای از آزمایش‌های ناپیوسته در راستای حذف ترکیبات PCB از روغن با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها (DOE<sup>۳</sup>) به روش پاسخ سطحی (RSM<sup>۴</sup>) و طرح مرکب مرکزی (CCD<sup>۵</sup>) طراحی شد. متغیرهای مورد مطالعه در فرایند کاتالیستی شامل مقدار کاتالیست، نسبت روغن به اتانول، دما و زمان تابش پرتو UV هستند که با استفاده از طراحی انجام شده اثر ترکیبی ۴ متغیر به‌طور هم‌زمان بر درصد حذف ترکیبات PCB که در این طراحی به عنوان پاسخ از آن یاد خواهد شد، مورد بررسی و

مغناطیسی قرار داده شد. سپس، ۱/۲ گرم سدیم استات به محلول افزوده و بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. در مرحله بعد، سدیم استات به محلول افزوده و به مدت ۵ دقیقه تحت حمام فراصوت قرار گرفت. در نهایت محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ سانتی‌گراد در آن حرارت داده شد. در نهایت، ذرات اکسید آهن پس از شستشو با آب مقطر و اتانول، در داخل آن خلا در دمای ۶۰ سانتی‌گراد خشک شد [۷].

## ۲-۲-۲- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$

برای سنتز نانوپندسازه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  از روش اصلاح شده Lirong و همکارانش (۲۰۱۴) استفاده شد. به این صورت که ابتدا ۶۰ میلی‌لیتر محلول هگزان، ۰/۱ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۰/۲۵ میلی‌لیتر TBOT<sup>۱</sup> را به مقدار مشخصی از نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  که در مرحله قبل سنتز شد، افزوده نموده و به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط تحت دمای ۱۲۰ سانتی‌گراد در آن قرار گرفت. در نهایت بعد از سرد شدن، نانو ذرات سنتز شده پس از شست‌وشو با هگزان، تحت دمای ۴۰۰ سانتی‌گراد قرار داده تا کلسینه شوند [۸].

## ۲-۲-۳- عامل‌دار کردن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ با

### کربوکسی متیل- $\beta$ -سیکلودکسترین

به‌منظور اتصال کربوکسی متیل- $\beta$ -سیکلودکسترین به نانو ذرات مغناطیسی، ۰/۱ گرم نانوذرات مغناطیسی سنتز شده را با حجم مشخصی از بافر A افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه با حمام فراصوت پراکنده شدند. در این مرحله ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول کربودی‌امید به مخلوط افزوده نموده و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. در نهایت ۲/۵ میلی‌لیتر کربوکسی متیل- $\beta$ -سیکلودکسترین را به مخلوط بالا افزوده کرده و به مدت ۹۰ دقیقه با حمام فراصوت پراکنده شد. پس از اتمام فرایند پراکنده‌سازی ماده، محصول نهایی با بافر A (۰/۰۳ مولار فسفات، pH=۶، ۰/۱ مولار سدیم کلرید) شست و شو داده در شرایط خلاء در دمای ۵۰ سانتی‌گراد خشک شد [۹].

## ۲-۳-۳- آزمایش حذف PCBs با استفاده از

<sup>۱</sup> Tetra butyl ortho titanate

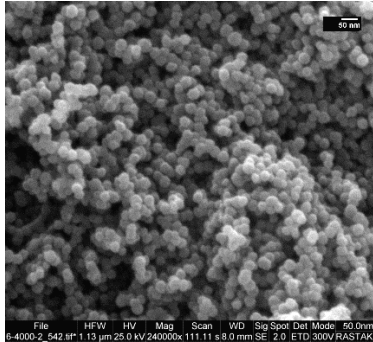
<sup>۲</sup> Clean up

<sup>۳</sup> Design of Expert

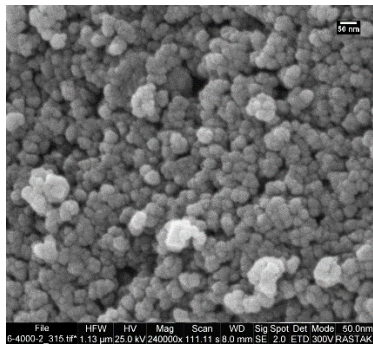
<sup>۴</sup> Response Surface Methodology

<sup>۵</sup> Central Composite Design

مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد (شکل ۱). شکل (الف) تصویر SEM نانوذرات کروی شکل  $Fe_3O_4$  که دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان و حدود ۳۲ نانومتر است را نشان می‌دهد. همچنین، تصویر SEM نانو چندسازه  $CMCD-Fe_3O_4@TiO_2$  در شکل (ب) نشان می‌دهد با فرایند پوشش دار شدن نانوذرات با تیتانیوم دی اکسید و فرایند عامل‌دار شدن با گروه‌های سیکلودکسترن، سایز و اندازه نانوذرات اکسید آهن افزایش یافته است.



الف



ب

شکل ۱: تصاویر SEM (الف) نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $CMCD-Fe_3O_4@TiO_2$

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، از آنالیز FTIR برای شناسایی پیوندها و گروه‌های آلی قرار گرفته روی سطح نانوحندسازه‌های مغناطیسی سنتز شده شناسایی استفاده شد. در شکل ۲، آنالیز FTIR ذرات  $\beta$ -سیکلودکسترن (الف) و  $CMCD-Fe_3O_4@SiO_2$  (ب) آورده شده است. پیک‌های مشاهده شده  $\beta$ -سیکلودکسترن در ناحیه  $938\text{ cm}^{-1}$ ،  $1028$ ،  $1153$  و  $2930\text{ cm}^{-1}$  حضور دارند. حضور نوار  $938\text{ cm}^{-1}$  و  $2930\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به ترتیب بیانگر ارتعاشات ساختاری  $R-1,4$  bond و ارتعاشات کششی متقارن C-H باشد. افزون بر این نوارهای  $1028$  و  $1153\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات نامتقارن گلیکوزیدی

مدل‌سازی قرار گرفت و گستره آزمایش‌ها در جدول شماره ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱: محدوده آزمایش‌ها و سطوح متغیرهای مستقل

محدوده و سطح					متغیرهای مستقل
-1	+1	0	- $\alpha$ (-2)	+ $\alpha$ (+2)	
۶	۱۴	۹	۳	۱۵	دوز کاتالیست (mg/ml) (A)
۱۵	۳۵	۲۵	۵	۴۵	زمان (min) (B)
۲۵	۴۵	۳۵	۱۵	۵۵	دما (°C) (C)
۲	۵	۳/۵	۰/۵	۶/۵	نسبت روغن به اتانول (ml) (D)

از طریق آنالیز واریانس ( $ANOVA^6$ ) نکویی مدل برازش شد. پارامترهای آماری که برای برازش نکویی مدل انتخاب شده و برای هر پاسخ، مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از میانگین<sup>۷</sup>، انحراف معیار<sup>۸</sup> و ضریب تغییرات<sup>۹</sup> که بازگو کننده وضعیت داده‌های حذف برای هر پاسخ است. PRESS<sup>۱۰</sup>، معیاری از مقدار تناسب یک مدل در هر یک از نقاط است که هر چه کمتر باشد بهتر است. دقت مناسب<sup>۱۱</sup>، مقدار علامت به نویز (خطا) را بیان می‌کند. مقدار انطباق مدل بر داده‌های هر پاسخ با ضریب تبیین  $R^2$  و ضریب تبیین تطابق یافته<sup>۱۲</sup> و ضریب تبیین پیش‌بینی<sup>۱۳</sup> قابل بررسی است. ضریب تبیین، بین صفر تا یک قرار دارد و مقدار ضریبی است که برای تعداد بیشتری از متغیرها در هر مدل تنظیم شده و برای ارزیابی مدل استفاده می‌شود. ضریب تبیین پیش‌بینی شده، در برآورد توان مدل رگرسیونی در پیش‌بینی مشاهدات جدید استفاده می‌شود و مانع از تخمین‌های بالاتر از احتمال ( $P^{14}$ ) در سطح اطمینان ۹۵ درصد تایید یا رد شدند.

### ۳- نتیجه‌ها و بحث

#### ۳-۱- شناسایی ویژگی‌های سطح فتوکاتالیست

#### $CMCD-Fe_3O_4@TiO_2$

آنالیز SEM اندازه و ریخت‌شناسی به دست آمده از نانوذرات

<sup>6</sup>Analysis of Variance

<sup>7</sup>Mean

<sup>8</sup>Standard Deviation

<sup>9</sup>Coefficient of Variation

<sup>10</sup>Predicted Residual Error Sum of Squares

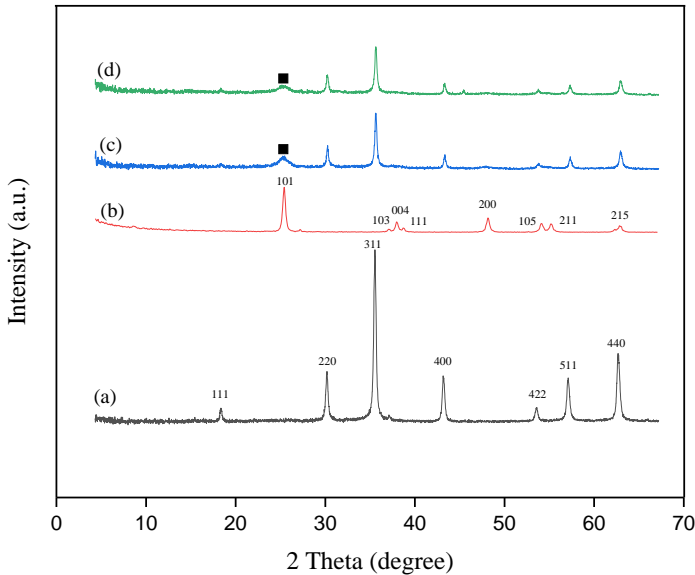
<sup>11</sup>Adequate precision

<sup>12</sup>Adjusted R-squared

<sup>13</sup>Predicted R-squared

<sup>14</sup>probability

در  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  نشان داد با فرایند عامل‌دار شدن تغییری در ارتفاع و شدت پیک‌ها حاصل نشد. در حقیقت، عامل‌دار شدن نانوذرات تنها در سطح آن‌ها رخ می‌دهد و بنابراین ساختار کریستالی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد [۱۱].



شکل ۳: آنالیز پراش پرتو ایکس نانو ذرات (a)  $\text{TiO}_2$ ، (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  و (d)  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

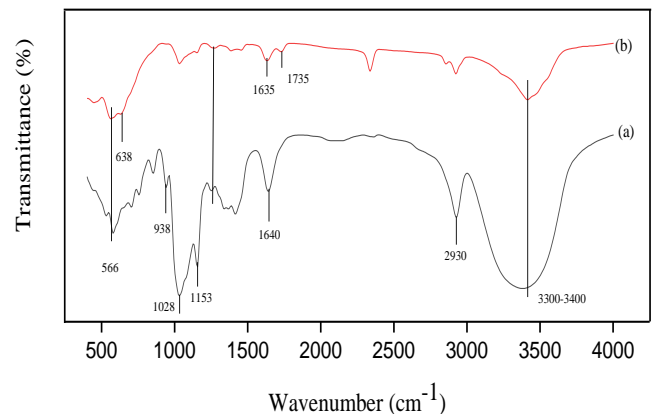
### ۳-۲- بررسی فرایند تخریب سونو فتوکاتالیستی

#### PCBs با استفاده از $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

روش پاسخ سطحی و نتایج آنالیز واریانس ANOVA برای مدل استفاده شده در جدول ۲ خلاصه شده است. معنی‌داری و مقدار تاثیرگذاری هر متغیر مستقل با استفاده از مقادیر F-values و احتمال صحت نتایج با  $\text{prob} > F$  تعیین شدند. بالا بودن مقدار F-value و کم بودن مقدار p-value، باعث مقدار معنی‌داری بالاتری نسبت به حالت‌های معنی‌دار مشابه می‌شود. همچنین مقدار  $\text{prob} > F$  کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده معنی‌داری بالای رگرسیون در سطح اطمینان ۹۵ درصد است [۱۲]. مقدار  $R^2$ : ۰/۹۸۱۵،  $\text{adjusted } R^2$ : ۰/۹۵۵۶،  $\text{predicted } R^2$ : ۰/۸۶۰۴، میانگین: ۷۲/۹۵، دقت کافی: ۲۰/۴۵۶، ضریب تغییرات: ۴/۵۳٪، انحراف معیار: ۳/۳۰ و PRESS: ۸۲۰/۴۹ بود.

در این مطالعه، مقدار F-value و  $\text{prob} > F$  مدل به ترتیب ۵۵۵/۴۵۳ و ۵۵۳/۵۶۴ به دست آمد که نشان‌دهنده معنی‌داری مدل و نتایج به دست آمده است. ارتباط همبستگی برای متغیر

FTIR طیف‌بینی  $\text{C-OH}$  و  $(\text{C-O-C})$  است. نتایج طیف‌بینی  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  در شکل ۲(ب) نشان می‌دهد که دو نوار در ناحیه  $566 \text{ cm}^{-1}$  و  $638 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Fe-O}$  و  $\text{Ti-O-Ti}$  در ساختار فتوکاتالیست سنتز شده است. حضور نوار در ناحیه  $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{O-H}$  است. نوار  $1640 \text{ cm}^{-1}$  که به  $1635 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خمشی  $\text{HO-H}$  است. جا به جا شده است مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{COOH}$  در ناحیه  $1735 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه سیکلودکستین در ساختار نانوجندسازه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  است می‌تواند دلیل بر پیوند کربوکسی متیل  $\beta$ -سیکلودکستین روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  باشد (شکل ب) [۹].



شکل ۲: طیف‌های FTIR مربوط به (الف)  $\beta$ -CD و (ب)  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

شکل ۳-۴، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  و  $\text{CMCD-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد. در همه نانو ذرات سنتز شده، وجود پیک‌های  $111/3$ ،  $101/3$ ،  $35/8$ ،  $43/3$ ،  $53/9$ ،  $57/9$  و  $62/9$  درجه که به ترتیب به انعکاس‌های صفحات  $(111)$ ،  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$ ،  $(422)$ ،  $(511)$  و  $(440)$  اختصاص دارد که مربوط به پیک‌های شاخص نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است. این پیک‌ها مطابق با الگوی استاندارد XRD نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS no. 89-4319) با ساختار مکعب وجه مرکزی  $(\text{fcc})$  است. در الگوی XRD نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ، موقعیت پیک مشخصه فاز  $\text{TiO}_2$  در  $2\theta = 25/37$  درجه قرار دارد. وجود پیک مشخصه فاز  $\text{TiO}_2$  در الگوهای XRD نانو چندسازه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ، نشان‌دهنده قرار گرفتن کریستال‌های فاز  $\text{TiO}_2$  در ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  و تولید موفقیت‌آمیز آن است. افزون بر این، نتایج برای نمونه  $\text{CMCD-}$

منبع	F Value	Prob>F
A	۲۷/۹۲	<./۰۰۰۴
B	۸/۶۸	./۰۱۴۶
C	۵۹/۸۵	<./۰۰۰۱
D	۲۸۹/۳۶	<./۰۰۰۱
AC	۸/۳۶	./۰۱۶۱
AD	۷/۰۹	./۳۳۱۸
BC	۴۴/۴۰	<./۰۰۰۱
CD	۲/۶۱	./۱۳۷۴
A2	۷/۹۵	./۰۰۹۵
B2	۲۹/۲۱	./۰۰۰۲
C2	۷/۳۱	./۰۳۵۱
D2	۸۵/۱۵	<./۰۰۰۱

شکل (الف-ت) ۴ تاثیر مقدار کاتالیست، زمان تابش نور UV، دما و نسبت روغن به اتانول بر کاهش مقدار PCBs در فرایند تخریب سونوفتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. استفاده از مقدار بهینه کاتالیست افزون بر افزایش کارایی بازده باعث کاهش هزینه فرایند می‌شود. همانطور که در شکل (الف) مشخص است با افزایش مقدار کاتالیست افزایش شدیدی در مقدار حذف مشاهده و ۱۲ میلی‌گرم در میلی‌لیتر به عنوان مقدار بهینه کاتالیست تعیین شد. در این یافته از این واقعیت پشتیبانی می‌شود که افزایش مقدار کاتالیست باعث افزایش تعداد فوتون‌های جذب شده و سایت‌های فعال در دسترس بیشتر بر روی سطح فتوکاتالیست و در نتیجه باعث افزایش تولید تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید می‌شود و بنابراین، تجزیه ترکیبات PCB در مقادیر بالاتر کاتالیست کارایی بالایی در واکنش‌های سونوفتوکاتالیستی داراست. این نتایج با مطالعات گزارش شده در حذف آلاینده‌های آلی متفاوت، مطابقت دارد [۴ و ۹].

با توجه به اینکه مقدار بهینه کاتالیست در فرایند کاتالیستی به نوع کاتالیست، ترکیب هدف و شرایط واکنش بستگی دارد و استفاده از حداقل دوز کاتالیست که بازده حذف قابل توجهی داشته باعث کاهش هزینه فرایند می‌شود، ۷ میلی‌گرم در میلی‌لیتر به عنوان مقدار بهینه تعیین شد. افزایش مقدار کاتالیست بیشتر از مقدار بهینه موجب افزایش کدورت محلول و عدم توزیع یکنواخت شدت نور شده و بنابراین نرخ واکنش حذف با افزایش مقدار فتوکاتالیست کاهش می‌یابد. همچنین نتایج تجربی نشان داد که کارایی فرایند فتوکاتالیستی در دماهای پایین‌تر نسبت به دماهای بالاتر، به دلیل گرمازا بودن فرایند، بیشتر است. از آنجا که افزایش

وابسته با عنوان مربع رگرسیون ( $R^2$ ) محاسبه شد. در مطالعه حاضر، مقدار ارزش تعیین شده این ضریب برای متغیر وابسته ۰/۹۸۱۵ به دست آمد که نشان می‌دهد این معادلات رگرسیونی از نظر آماری معنی‌دار هستند و فقط چهار درصد از کل آنالیز واریانس‌های به دست آمده از نظر مدل معنی‌دار نبوده و قابل تشریح نیست. مقدار ضریب رگرسیونی پیش‌بینی شده  $Pred.R^2=0/۸۶۰۴$  دارای ارتباط منطقی و قابل قبولی با مقدار تجربی تعیین شده برای ضریب  $Adj.R^2=0/۹۵۵۶$  است. ضریب رگرسیونی پیش‌بینی شده و تطابق یافته حاصل در این مدل‌سازی بسیار بالا است و نشان می‌دهد که مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها بسیار متناسب است و به خوبی می‌تواند پاسخ مورد نظر (حذف ترکیبات PCB) را پیش‌بینی کند. به موازات این نتایج مقدار نسبتاً کم ضریب واریانس (CV) در حد ۴/۵۳ درصد برای متغیرهای وابسته نشان دهنده دقت اندازه‌گیری‌ها و قابلیت اطمینان آزمایش‌ها انجام شده هستند. نکویی برازش مدل با استفاده از آنالیز واریانس ارزیابی شد. کم بودن مقادیر CV، SD و PRESS بیانگر نکویی مدل‌های برازش یافته بر داده‌های تجربی است.

جدول ۲: نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس برای حذف ترکیبات PCB

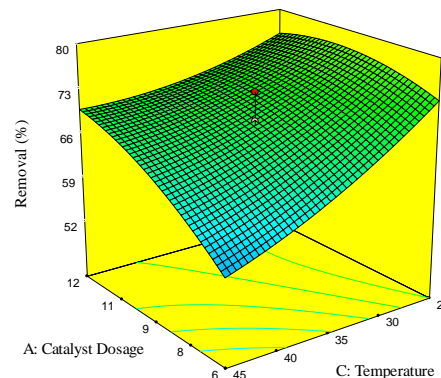
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	Prob>F
مدل	۵۷۵۶/۳۷	۱۴	۴۱۷/۱۷	۳۷/۷۲	<./۰۰۰۱
باقیمانده‌ها	۱۰۹/۰۱	۱۰	۱۰/۹۰	-	-
عدم برازش	۲۹/۲۵	۷	۱۱/۳۲	۷/۱۴	./۵۰۴۵
خطای خالص	۲۹/۷۷	۳	۹/۹۲	-	-
مجموع	۵۸۶۵/۳۹	۲۴	-	-	-

ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف PCBs با استفاده از روش سونوفتوکاتالیستی در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به مقدار p-value، از میان متغیرهای مستقل در این مطالعه، متغیرهای A، B، C، D، AC، BC، A<sup>2</sup>، B<sup>2</sup>، C<sup>2</sup> و D<sup>2</sup> معنی‌دار بوده و متغیرهای AD، CD معنی‌دار نبود ( $p\text{-value} > 0/05$ ).

جدول ۳: ضرایب رگرسیون چندگانه مدل برای حذف ترکیبات PCB

به مولکول برانگیخته آسکارل را فراهم می‌کند. با توجه به گروه‌های سیکلودکسترین و کاهش حلالیت اکسیژن و در نهایت منجر به کاهش بازده فرایند تخریب سونوفتوکاتالیستی می‌شود. بنابراین، دمای ۲۵ سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد. Soares و همکارانش (۲۰۰۷) اثر دما را بر تخریب فتوکاتالیستی رودامین B با استفاده از کاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید بررسی کردند. نتایج نشان داد که وا جذب محصولات تشکیل شده، واکنش را در دماهای پایین تر محدود می‌کند زیرا کندتر از تخریب بر سطح و جذب واکنش دهنده‌ها است [۱۳]. در شکل (ب) با افزایش مقدار کاتالیست و افزایش نسبت روغن به اتانول، کارایی فرایند حذف PCBs افزایش یافت به نحوی که فرایند کاهش PCBs از ۴۴ درصد حذف PCBs در مقدار نسبت روغن به اتانول ۱:۲ میلی لیتر و مقدار کاتالیست ۶ میلی‌گرم بر میلی لیتر به ۷۶ درصد حذف PCBs در مقدار نسبت روغن به اتانول ۱:۵ میلی لیتر و مقدار کاتالیست ۱۲ میلی‌گرم بر میلی لیتر رسید.

به مولکول برانگیخته آسکارل را فراهم می‌کند. با توجه به گروه‌های هیدروکسیل موجود در اتانول احتمال می‌رود توان اهدا کنندگی بالایی برای یون  $H^+$  داشته باشد و موجب تسهیل بیشتر در فرایند فتوکاتالیستی شود [۱۴]. در شکل (پ) با کاهش زمان دما بازده حذف افزایش یافت. بازده حذف از ۳۸ درصد در زمان برابر ۳۵ دقیقه و دمای ۴۵ سانتی‌گراد، به ۶۰ درصد در زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۲۵ سانتی‌گراد رسید. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، بازده حذف PCBs نیز کاهش می‌یابد. دلیل افزایش در حذف سریع PCBs در زمان‌های اولیه تابش فرایند سونوفتوکاتالیستی می‌تواند به این دلیل توضیح داده شود که در زمان‌های پایین تر مکان‌های فعال زیاد و خالی بیشتری در دسترس آلاینده بوده و امکان تماس آلاینده با مکان‌های خالی موجود در فتوکاتالیست بیشتر است و با گذشت زمان، این مکان‌های خالی با آلاینده اشغال شده و سبب کاهش بازده حذف می‌شود [۱۵]. کوتاه بودن زمان فاکتوری است که از نظر هزینه و انرژی تأثیر قابل توجه‌ای بر عملکرد فرایند دارد. بنابراین انتخاب زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه معقول به نظر می‌رسد. همچنین، زمان تماس کافی برای تولید رادیکال فعال هیدروکسیل و ایجاد فرصت کافی برای واکنش و حمله رادیکال هیدروکسیل به مولکول‌های PCBs را فراهم می‌نماید. در شکل (ت) نیز همانند نمودارهای قبلی مقدار دما بین ۴۵ تا ۲۵ و نسبت روغن به اتانول بین ۱:۲ تا ۱:۵ میلی لیتر متغیر بود. که در این نمودار مشاهده می‌شود که با کاهش دما و افزایش نسبت روغن به اتانول بازده حذف از ۴۵ درصد به ۸۳ درصد افزایش می‌یابد.



مشخصه‌های مطلوب برای انتخاب حلال شامل سمیت کم، توان حل کنندگی بالا، سازگاری با ترکیب و واکنش پذیری پایین است. بر اساس این معیار، اتانول به عنوان یک حلال ایده‌آل و مناسب به منظور افزایش کارایی تخریب بیشتر این فرایند انتخاب شد. این حلال به دلایلی همچون در دسترس بودن، ثبات بالا، هزینه کم، اشتعال پذیری و سمیت کم و عدم واکنش پذیری با محصولات کلرزدایی برای استفاده در فعالیت فتوکاتالیستی حلالی مطلوب نسبت به سایر حلال‌ها به نظر می‌رسد. استفاده از اتانول دو کار اساسی را در فرایند تخریب فتوکاتالیستی انجام می‌دهد: ۱- روغن آسکارل را در خودش حل می‌کند. ۲- اتانول به عنوان حلال واسطه عمل کرده و الکترون‌های لازم برای اهدای الکترون

شکل الف: تاثیر مقدار کاتالیست و دما بر مقدار حذف

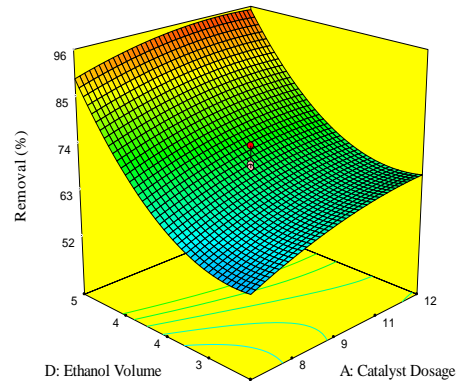
اساس نتایج، ۹۸ درصد با ارزش مطلوبیت ۱ به دست آمد. در نهایت برای تایید اعتبار پاسخ پیش‌بینی شده، در شرایط پیشنهادی مدل سه مرتبه آزمایش تکرار شد. بر اساس نتایج تجربی، شرایط بهینه برای حداکثر تخریب سونوفتوکاتالیستی PCBs در مقدار کاتالیست ۷/۷۴ میلی‌گرم، حرارت ۲۵ سانتی‌گراد، زمان تابش ۱۵ دقیقه و نسبت حجم روغن به اتانول ۱:۵ به دست آمد که با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل همخوانی دارد. افزون بر این آزمایش‌های مقایسه‌ای نشان داد که مقدار تخریب PCB در روغن ترانسفورماتور با استفاده از روش سونوفتوکاتالیستی بیشتر از روش فتوکاتالیستی بود. در فرایند تخریب سونوفتوکاتالیستی بازده حذف ترکیبات PCB در به‌طور قابل توجهی ۹۸ درصد به دست آمد در حالی که مقدار تخریب در روش فتوکاتالیستی حدود ۸۰ درصد تحت شرایط مشابه حاصل شد که نشان می‌دهد ترکیب امواج فراصوت با فتوکاتالیست روش موثری برای برای معدنی‌سازی کامل PCBs است. در توجیه این اثر سینرژتیکی می‌توان به مکانیسم تخریب با این فرایند پرداخت که عملکرد رادیکال‌ها را بهتر مشخص می‌کند. امواج فراصوت از طریق ایجاد شکاف در ساختار نیم‌رسانای کاتالیست می‌تواند در فعالیت تیتانیم دی‌اکسید و ایجاد الکترون حفره تاثیر داشته باشد و از طرف دیگر سبب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر شود و بدین سبب فعالیت کاتالیستی تیتانیم دی‌اکسید را افزایش می‌دهد.

جدول ۴: شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط مدل برای تخریب سونوفتوکاتالیستی ترکیبات PCB

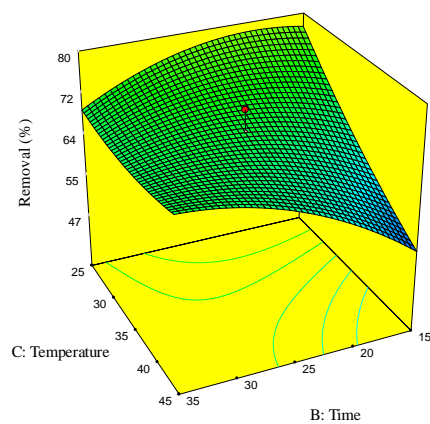
تعداد آزمایش	مختبرها		حذف PCBs (%)		مقدار مطلوبیت
	حجم اتانول (mL)	دما (°C)	زمان (min)	دوز کاتالیست (mg/mL)	
۱	۵	۲۵	۱۵/۳۸	۷/۷۴	۹۸
۲	۵	۴۵	۲۷/۵۵	۱۲	۹۴
۳	۴/۹۸	۴۳	۳۰/۲۷	۱۰	۹۶/۵

### ۳-۳- باز یابی فتوکاتالیست

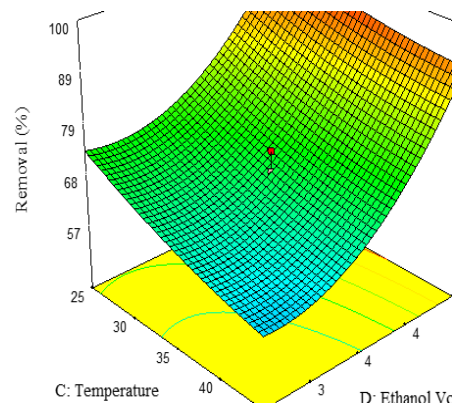
همانطور که مشهود است، تکنیک‌های بازیابی نانو فتوکاتالیست‌ها به‌منظور استفاده چندین باره یکی از ویژگی‌های اساسی و مهم این نانو مواد است، زیرا باعث کاهش اثرات زیست محیطی و هزینه مواد و همچنین صرفه جویی در زمان می‌شود. برای کسب



شکل ب: تاثیر مقدار کاتالیست و نسبت روغن به اتانول بر مقدار حذف



شکل پ: تاثیر دما و زمان بر مقدار حذف



شکل ت: تاثیر نسبت روغن به اتانول و دما بر مقدار حذف

شکل ۴: تاثیر متقابل پارامترهای مقدار کاتالیست، دما، نسبت روغن به اتانول و زمان بر مقدار تخریب سونوفتوکاتالیستی PCBs

در این مطالعه، به منظور بهینه‌سازی فرایند سونوفتوکاتالیستی از بهینه‌سازی عددی استفاده شد. در جدول ۴ مقادیر بهینه پیش-بینی شده در مدل حذف ترکیبات PCB با استفاده از روش سونوفتوکاتالیستی نمایش داده شده است. همچنین بر اساس جدول شماره ۴، مقدار بازده تخریب سونوفتوکاتالیستی PCBs

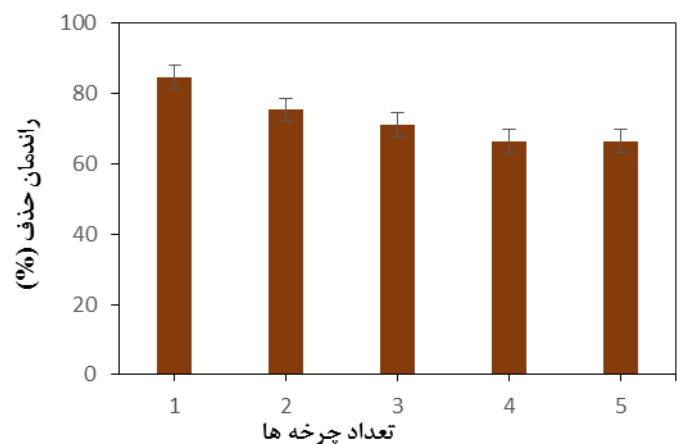


افزون بر این، pH محلول پیش و پس از فرایند سونوفتوکاتالیستی اندازه گیری شد و مقدار pH قبل از فرایند حدود ۵/۶ و بعد از فرایند حذف به ۳/۸ رسید که نشان از معدنی سازی موفقیت آمیز PCBs در فرایند مذکور است. افزون بر این نتایج نشان داد PCBs که تعداد کلر کمتری دارند مانند دو، سه و چهار کلرها زودتر از PCBs که تعداد کلر بیشتری دارند مانند پنج، شش و هفت کلرها حذف شدند که علت آن را می توان به دلیل ممانعت فضایی کمتر اتمهای کلر بر مکانهای متفاوت حلقه بی فنیلی نسبت داد. بر اساس نتایج به دست آمده، گروههای عاملی سیکلودکستین توانایی بالایی در تسخیر مولکولهای PCB در حفرات آگریزشان دارند. در واقع این گروههای عاملی نقشی مانند کانال برای اتصال آلایندههای مذکور بر سطح نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@TiO_2$  ایفا می کنند و بنابراین با دارا بودن قابلیت جذب انتخابی عالی شان باعث حذف بیشتر این آلایندهها از روغن ترانسفورماتور می شوند.

## مراجع

- [1] UNEP (United Nations Environment Programme), 2004. Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with Polychlorinated biphenyls (PCB), Polychlorinated terphenyls (PCT), and Polybrominated biphenyls (PBB). UNEP/CHW/OEWG/3/INF/7/Add1. 2004, Third session (Geneva): 26-30 April.
- [2] M. Delnavaz, B. Ayati, H. Ganjidoost, & S. S. Sanjabi, Optimization and Prediction of Photocatalytic Process of Nano Titania Immobilized on Concrete Surface for Treating Phenolic Water. journal of iran water resources research, 28, 75-87, 2014.
- [3] A. Nakajima, H. Obata, Y. Kameshima, & K. Okada, Photocatalytic destruction of gaseous toluene by sulfated  $TiO_2$  powder. Catalysis Communications, 6, 716-730, 2005.
- [4] P. Velusamy, S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi, & N. Kannan, Modification of the photocatalytic activity of  $TiO_2$  by  $\beta$ -Cyclodextrin in decoloration of ethyl violet dye. Journal of advanced research, 5, 19-25, 2014.

اطلاعات بیشتر از عملکرد بازیابی فتوکاتالیست سنتز شده  $CMCD-Fe_3O_4@TiO_2$ ، آزمایشات بازیابی تحت شرایط بهینه و در ۵ چرخه متوالی بررسی شد. براساس نتایج به دست آمده اتانول به عنوان یک حلال کارآمد جهت بازیابی مولکولهای PCB انتخاب شد. شکل ۵ نمودار کارایی تخریب PCB توسط فتوکاتالیست را در مقابل تعداد چرخهها را نشان می دهد. طبق نتایج بدست آمده بازده حذف مولکولهای PCB طی ۵ مرحله تکرار فرایند چرخه بازیابی با استفاده از  $Fe_3O_4@TiO_2$  -CMCD به ۶۶ درصد رسید. کاهش بازده حذف ترکیبات PCB در پایان هر چرخه بازیابی، به علت تجمع مولکولهای PCB در حفرات  $\beta$ -سیکلودکستین بر سطوح نانوذرات  $Fe_3O_4@TiO_2$  است که کارایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی را تحت تاثیر قرار می دهند. دلیل این روند کاملا مشخص است، در مرحله اول تمام جایگاههای فعال بر جاذب و کاتالیست اشغال نشده و در دسترس هستند بنابراین مقدار بیشتری از مولکولهای PCB را جذب می کنند، در حالی که در مراحل بعدی مقدار زیادی از جایگاههای فعال اشغال شده و مقدار جایگاههای فعال در دسترس کاهش یافته که در نهایت موجب کاهش بازده حذف می شود. نتایج به دست آمده مشخص می کند که چرخه های متوالی نشانه پایداری و عدم تخریب ساختار نانوجندسازهای سنتز شده، طی چندین مرحله استفاده را نشان می دهد.



شکل ۵: درصد بازیابی PCBs توسط نانوجندساز  $CMCD-Fe_3O_4@TiO_2$  در فرایند تخریب فتوکاتالیستی

## ۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد در بین پارامترهای مورد مطالعه، دما و نسبت روغن به اتانول بیشترین تاثیر را در سرعت حذف PCBs داشتند.

and adsorption studies. Journal of hazardous materials, 185, 1177-1186, 2011.

[5] O. Tunc Dede, Z. Aksu, & A. Rehorek, Sonochemical Degradation of CI Reactive Orange 107. Environmental Engineering Science, 2, 158-171, 2019.

[6] G.B. Daware, & P.R. Gogate, Sonochemical Degradation of 3-Methylpyridine (3MP) intensified using combination with various oxidants. Ultrasonics Sonochemistry, 10, 110-120, 2020.

[7] M. Lin, H. Huang, Z. Liu, Y. Liu, J. Ge, & Y. Fang, Growth–dissolution–regrowth transitions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as building blocks for 3D magnetic nanoparticle clusters under hydrothermal conditions. Langmuir, 29, 15433-15441, 2013.

[8] M. Lirong, S. Jianjun, Z. Ming, & H. Jie, Synthesis of magnetic sonophotocatalyst and its enhanced biodegradability of organophosphate pesticide. Bulletin Korean Chemical Society, 12, 3521-3526, 2014.

[9] A. Badruddoza, G.S.S. Hazel, K. Hidajat, & M. Uddin, Synthesis of carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nano-adsorbent for removal of methylene blue. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 85, 85-95, 2010.

[10] Cleanup P. Method 3665A Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup. 1996.

[11] M. Fauzian & A. Taufik, Photocatalytic performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ag nanocomposites for photocatalytic activity under visible light irradiation, AIP Conference Proceedings. 2017.

[12] M. Amini, & H. Younesi, Biosorption of Cd (II), Ni (II) and Pb (II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters. Journal of clean–soil, air, water, 37, 776-786, 2009.

[13] ET. Soares, MA. Lansarin, & CC. Moro, A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. Braz. Journal of chemical engineering, 24, 29-36, 2007.

[14] C. Xu, & T. Etcheverry, Hydro-liquefaction of woody biomass in sub-and super-critical ethanol with iron-based catalysts. Journal of fuel, 3, 335-345, 2008.

[15] A. Badruddoza, A. Tay, P. Tan, K. Hidajat, & M. Uddin, Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis



# The study of the effect of magnetic nanocomposite functionalized with carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin for sonophotocatalytic degradation of polychlorinated biphenyls from transformer oil

S. Khammar, N. Bahramifar\*, H. Younesi

Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Nour, Mazandaran, Iran

**Abstract:** In this study, efficiency of sonophotocatalytic process by CMCD-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> in order to remove of PCB compounds from transformer oil were investigated by applying the response surface methodology (RSM) in the central composite design (CCD). Then, the effect of important parameters such as catalyst dosage, time, temperature and oil to ethanol ratio were investigated to optimize the maximum PCBs removal. The concentration and types of PCBs congeners in the contaminated oil were determined using a gas chromatography equipped with electron capture detector (ECD) and mass spectrometer (MS). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to examine the physical and chemical properties of synthesized photocatalyst. Based on the statistical results, the removal efficiency of PCBs was achieved 98 % in the optimum conditions of catalyst dose of 7.74 mg/mL, temperature of 25 °C, exposure time of 15 min and ratio of oil to ethanol 1: 5. Among the parameters studied, temperature and ethanol ( $p < 0.0001$ ) had the greatest effect on PCBs removal rate. The experimental results suggests that the use of CM- $\beta$ -CD-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> in the presence of ultrasound waves possess a high efficiency in the removal of PCB compounds and can also be used an ideal and promising method on an industrial scale for purification of PCB compounds from contaminated transformer oil.

**Keywords:** PCB compounds, Transformer oil, Sonophotocatalytic process, RSM