

## تخریب الکتروکاتالیستی ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در سطح الکتروکربن سرامیک اصلاح شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره

فاطمه جعفری<sup>۱</sup>، نوید نصیری‌زاده<sup>۲\*</sup>، محمد میرجلیلی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۱۹۶۷-۸۹۱۶۸

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۱۹۶۷-۸۹۱۶۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۶/۴

### چکیده

در این پژوهش الکترودهای کربن سرامیک حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره برای تجزیه ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ به روش سونوالکتروشیمی پیشنهاد شده است. علاوه بر آن، یک نانوحسگر الکتروشیمیایی بر پایه الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا جهت اندازه‌گیری آنی ترکیب ماده رنگزا معرفی گردید. با توجه به خصوصیات ویژه اکسید گرافن و نانو اورچین طلا، نانوحسگر طراحی شده ویژگی‌هایی نظیر مساحت سطحی بالا، تسریع انتقال الکترون و ثبات بالا را بخود اختصاص داده است. نتایج اندازه‌گیری ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در محدوده غلظتی  $900 - 25 \mu\text{M}$  با حد تشخیص  $8 \mu\text{M}$  حاکی از مطلوب بودن پاسخ نانوحسگر نسبت به ماده رنگزا می‌باشد. در فرآیند تخریب عوامل مختلف مؤثر بر فرآیند شامل مقدار اختلاف پتانسیل، مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، نانولوله‌های کربنی چنددیواره و pH محلول با روش آماری سطح پاسخ بهینه‌سازی شدند. در شرایط بهینه شامل  $\text{pH } 8.0$  اختلاف پتانسیل  $0.90 \text{ V}$  بر سطح الکتروکربن سرامیک حاوی  $2.0 \%$  دی‌اکسید تیتانیم،  $3.89 \%$  نانولوله کربنی چنددیواره طی مدت زمان  $120$  دقیقه اعمال فرآیند سونوالکتروشیمی  $96 \%$  از  $1.0 \text{ mM}$  غلظت ماده رنگزای تخریب گردیده و  $88 \%$  از  $\text{TOC}$  اولیه محلول ( $121.33 \text{ ppm}$ ) نیز کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: سونوالکتروشیمی، حسگر، نانو اورچین طلا، اندازه‌گیری برخط.

## Electrocatalytic Degradation of Reactive Blue 222 Dye at Carbon Ceramic Electrode modified with Titanium Dioxide Nanoparticles and Multiwall Carbon Nanotube

F. Jafari, N. Nasirizadeh\*, M. Mirjalili

Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

Received: 27-11-2018

Accepted: 13-02-2019

Available online: 26-08-2019

### Abstract

In this research, we are proposing carbon-ceramic electrodes containing  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and MWCNT for the degradation of Reactive Blue 222 dyes by sonoelectrochemistry. In addition, an electrochemical nanosensor based on glass carbon electrode modified with graphene oxide and gold nanourchins was introduced to online determination of dye. Due to the special characteristics of nanoadditive, the proposed nanosensor has unique features such as high surface area, accelerated electron transfer and high stability. The results of determination the Reactive Blue 222 dye in a concentration range of  $25-900 \mu\text{M}$  with a detection limit  $8 \mu\text{M}$  depict a good performance of the sensor for determined dye. The degradation process were optimized various factors affecting including the amount of potential difference, the amount of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, MWCNT and the solution pH by the statistical response surface method. At optimal conditions, including  $\text{pH } 0.8$ , potential difference  $0.90 \text{ V}$  on carbon ceramic electrode containing  $0.2 \text{ wt}\%$   $\text{TiO}_2$  and  $3.89 \text{ wt}\%$  multiwall carbon nanotube during  $120 \text{ min}$  applying sonoelectrochemical degradation,  $96\%$  of  $1.0 \text{ mM}$  Reactive Blue 222 was degraded and  $88\%$  of initial  $\text{TOC}$  value ( $121.33 \text{ ppm}$ ) was reduced. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 155-168©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Sonoelectrochemistry, Sensor, Gold Nanourchins, On-line Determination.

## ۱- مقدمه

الکترودها تولید می‌شود [۲۱، ۲۰]. برای مثال یانگ و همکارانش فرآیند تخریب ماده رنگزای متیلن آبی از پساب نساجی را به روش الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای کربنی پوشش داده شده با نانوذرات بررسی نمودند. نتایج آنها مبین آن بود که الکترودهای پوشش داده شده با نانوذرات؛ رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری نسبت به الکترودهای خام آزاد کرده است [۱۷]. همچنین الکترودهای گرافیتی اصلاح شده با پالادیم برای تخریب ماده رنگزای آکریلین نارنجی به کار برده شده است. نتایج آنها نشان داد که روند تخریب ماده رنگزا به استفاده از الکترودهای اصلاح شده سریع‌تر از الکترودهای گرافیتی بوده و میزان COD محلول تا ۹۸ درصد کاهش یافته است [۲۲]. علاوه بر این، فرآیند تخریب ماده رنگزای اسیدی نارنجی ۷ با استفاده از الکترودهای سرب اصلاح شده با نانوذرات کبالت، سربیم و نئودیمیم مورد بررسی قرار گرفته است. این الکترودها قادر به حذف کامل ماده رنگزا از محلول‌های آبی بوده و میزان TOC را تا ۹۳٪ کاهش می‌دهد [۲۳].

در این پژوهش در ابتدا برای کنترل برخط غلظت ماده رنگزا در طی فرآیند سونوالکتروشیمیایی یک نانوحسگر بر پایه الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا ساخته شد. در ادامه با تکیه بر این ادعا که حضور نانوذرات در الکترودهای نانوکامپوزیت کربن سرامیکی موجب بهبود تولید و جذب رادیکال‌های هیدروکسیل در تصفیه پساب می‌باشد، یک الکترودهای کربن سرامیکی حاوی نانولوله کربنی چند دیواره = دی‌اکسید تیتانیم ساخته شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد مورد استفاده

ماده رنگزای استفاده شده، راکتیو آبی ۲۲۲ با جرم مولکولی  $1323,006 \text{ g/mol}$  و درجه خلوص ۹۷٪ ( $>$  طول موج جذب بیشینه  $596 \text{ nm}$ ) تهیه شده از شرکت Dyestuffs است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ مشاهده می‌شود. به منظور تنظیم pH محلول از اسید فسفریک  $1,0 \text{ M}$  و هیدروکسید سدیم  $1,0 \text{ M}$  خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد. همچنین تری‌متوکسی سیلان پتاسیم، متانل و اسید کلریدریک نیز از Merck Co تهیه گردیدند. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (دی‌اکسید تیتانیم، آنتاز/روتایل [۷۵/۲۵]) با قطر تقریبی  $20-40 \text{ nm}$  و نانولوله‌های کربنی چنددیواره با قطر تقریبی  $50-30 \text{ nm}$  تهیه شده از شرکت US Research Nano استفاده شدند. همچنین از نانواورچین طلا (gold nanourchins)، با قطر  $70 \text{ nm}$  خریداری شده از شرکت (St. Louis, MO, USA) استفاده گردید.

پساب تولید شده در صنعت نساجی به طور قابل توجهی بار آلودگی آب‌های سطحی را افزایش و به نحوی آسیب‌های جدی به محیط زیست وارد می‌کند [۱]. در تولید کالاهای نساجی، فرآیندهایی از جمله آماده کردن، پاک کردن، رنگرزی و یا تکمیل محصول لازم می‌باشد که در این موارد فاضلاب تولید شده نه تنها ناشی از ناخالصی‌های الیاف و پارچه‌ی خام است، بلکه از مواد شیمیایی باقی‌مانده مورد استفاده در این فرآیندهای صورت گرفته نیز می‌باشد [۲، ۳]. در این بین بخش رنگرزی بالاترین میزان آلاینده‌ی رنگی را به خود اختصاص داده است. تصفیه این نوع فاضلاب‌ها به دلیل داشتن مواد کمکی، مواد سمی، مواد غیرزیستی و همچنین ساختار پیچیده مواد رنگزای مصرفی بسیار مشکل می‌باشد [۴]. لذا به تازگی برای تصفیه پساب‌های نساجی، روش‌های مختلف و اثر بخشی از جمله الکتروشیمی [۵]، انعقاد الکتریکی [۶]، الکتروفتون [۷]، فوتوکاتالیست [۸]، سونوکاتالیست [۹] و سونوالکتروشیمی [۱۰] پیشنهاد شده است.

انتخاب بهترین روش جهت حذف آلاینده‌های آلی منوط بر کاهش زمان، سادگی، بازدهی بالا، سازگار بودن روش با محیط‌زیست و مقرون به صرفه بودن آن می‌باشد [۱۱]. مساله قابل توجه این است که هیچ یک از شیوه‌های قابل استفاده به تنهایی توانایی رسیدن به بالاترین بازده را ندارند، مگر اینکه چندین روش به صورت ترکیبی مورد استفاده قرار گیرند. سونوالکتروشیمیایی یک فرآیند ترکیبی (الکتروشیمی و فراصوت) مورد استفاده برپایه شیوه الکتروشیمیایی جهت تصفیه آلاینده‌های آلی می‌باشد [۱۲-۱۴].

فرآیند سونوالکتروشیمی به عنوان فرآیندی ترکیبی از فراصوت و الکتروشیمی شناخته شده است. علاوه بر ویژگی‌های مطلوب این روش مانند عملکرد مناسب در دمای محیط و عدم استفاده از مواد شیمیایی مضر، مزیت اصلی آن هم‌افزایی مثبت سازوکارهای فیزیکی (بهبود انتقال جرم و کاهش ضخامت لایه انتشار توسط فراصوت) و شیمیایی (بهبود تولید رادیکال هیدروکسیل توسط الکتروشیمی) است [۱۵، ۱۶]. رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان قوی‌ترین اکسنده در طی فرآیند سونوالکتروشیمیایی در محلول ایجاد می‌شوند، که با ادغام روش‌های تابش فرابنفش، تابش پرتو الکترونی یا افزودن موادی مانند ازن، هیدروژن پروکسید و کاتالیست‌هایی از قبیل  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{MnO}_2$  و  $\text{NiO}$  نرخ تولید آن افزایش می‌یابد [۱۷، ۱۸]. به تازگی، بسیاری از پژوهش‌ها بر اصلاح و یا ساخت الکترودها با نانومواد در فرآیندهای الکتروشیمیایی تمرکز داشته‌اند. الکترودهای ساخته شده از نانوذرات به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل کمک می‌کنند [۱۹]. نانوذرات موجود در الکترودها به دلیل دارا بودن مساحت سطحی بزرگ، ظرفیت جذب رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهند در نتیجه، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری توسط

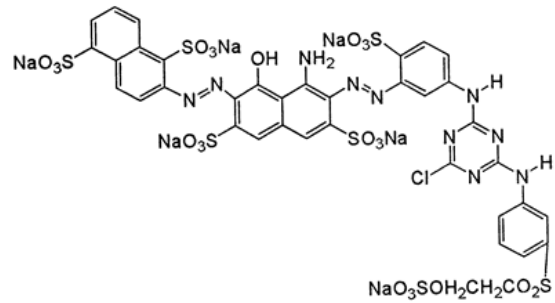
پلاتین صفحه‌ای به عنوان الکتروکد کمی (شرکت آذرالکتروکد ارومیه) و یک الکتروکد کالومل اشباع شده به عنوان الکتروکد مرجع ساخت شرکت آذرالکتروکد ارومیه استفاده گردید. جهت انجام فرآیند فراصوت با فرکانس پایین (۳۵ کیلوهرتز) از حمام فراصوت با نام E Euronda S.P.A مدل 4D ساخت شرکت Vicenza با متوسط توان الکتریکی خروجی مبدل  $150 \text{ W cm}^2$  استفاده شد.

در ادامه برای مشاهده نانوآورچین طلا از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss-EM10C-80 kV ساخت کشور آلمان استفاده گردید. همچنین جهت به دست آوردن اطلاعات ریخت‌شناسی از ساختار سطحی الکتروکد و بررسی نانوذرآت از میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) مدل TESCAN MIRA3 ساخت کشور چک استفاده شده است. همچنین جهت شناسایی محصولات تولید شده بعد از عملیات تخریب در پساب از دستگاه GC/MS مدل 6890N-5973 Mass selective detector ساخت کشور آمریکا استفاده گردید.

#### ۲-۴- ساخت نانو حس گر و اندازه‌گیری برخط ماده رنگزا

در این مطالعه غلظت ماده رنگزا در محلول به صورت آنی به روش ولتامتری پالس تفاضلی در سطح یک نانوحس گر الکتروشیمیایی بر پایه الکتروکد کربن شیشه اصلاح شده تعیین شده است. قبل از اصلاح سطح الکتروکد با اکسید گرافن و نانوآورچین طلا، ابتدا سطح الکتروکد کربن شیشه‌ای با پودر آلومینا  $0.5 \mu\text{m}$  بر روی سطح پارچه‌ای صاف پولیش داده تا زمانی که سطح الکتروکد صیقلی گردد. در ادامه برای اطمینان از حذف ذرات باقی‌مانده آلومینا از سطح الکتروکد جلا داده شده، الکتروکد را به مدت ۵ دقیقه درون آب مقطر و داخل حمام فراصوت قرار داده و سپس با آب مقطر دوبار تقطیر شده شستشوی ملایمی داده شد. علاوه بر آن، محلول‌های اکسید گرافن و نانو آورچین طلا قبل از استفاده به مدت ۵ دقیقه جهت بهتر پخش شدن، در حمام فراصوت قرار داده شدند.  $2.0 \mu\text{l}$  از محلول اکسید گرافن ( $1.0 \text{ mg/ml}$ ) دیسپرس شده را با دقت بر روی الکتروکد کربن شیشه برهنه قرار داده شد و جهت خشک شدن در محیط مرطوبی جداگانه نگاه‌داری شد. سپس الکتروکد اصلاح شده با آب مقطر شستشو و در محیط خشک گردید. در ادامه  $2 \mu\text{l}$  میکرولیتر از محلول نانو آورچین طلا بر روی الکتروکد اصلاح شده با اکسید گرافن قرار داده و در محیط مرطوب قرار داده شد، تا خشک گردد. در نهایت الکتروکد اصلاح شده را با آب مقطر شستشو داده و در محیط خشک گردید.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی از صفحات اکسید گرافن و نانو آورچین طلا استفاده شده برای اصلاح الکتروکد در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود صفحات اکسید گرافن با شکلی صحیح و بدون تجمع بر روی سطح الکتروکد قرار گرفته‌اند، همچنین نانوآورچین طلا بدون تجمع در سطح نانوحس گر مشاهده می‌شوند.



شکل ۱: شمایی از ساختار ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲.

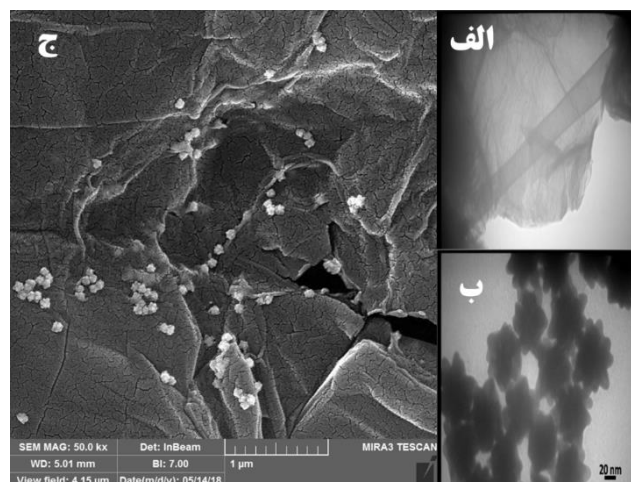
#### ۲-۲- سنتز اکسید گرافن

اکسید گرافن با استفاده از روش استادن می‌یر<sup>۱</sup> با کمی تغییرات ساده تهیه شد [۲۴]. به طور خلاصه،  $0.235 \text{ gr}$  پودر گرافیت به محلول اسید سولفوریک و اسید فسفریک (۱:۳) اضافه نموده و به آرامی به هم خورد. سپس  $1.32 \text{ gr}$  پرمنگنات پتاسیم را کم کم به آن افزوده و مخلوط را به مدت ۶ ساعت بروی هم‌زن قرار داده شد، تا رنگ آن سبز تیره شود. برای حذف مقادیر اضافه پرمنگنات پتاسیم  $0.675 \text{ ml}$  پروکسید هیدروژن را به مخلوط اضافه و ۱۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت برای جداسازی مخلوط به آن  $10 \text{ ml}$  اسید هیدروکلریدریک و  $30 \text{ ml}$  آب دیونیزه شده اضافه کرده و در نهایت محلول حاصل را در دستگاه سانتریفیوژ  $5430 \text{ R}$  با  $5000$  دور بر دقیقه به مدت ۷ دقیقه قرار داده شد. سپس محلول اکسید گرافن به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای  $90^\circ \text{C}$  قرار داده شد تا خشک گردد.

#### ۳-۲- تجهیزات

تمام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی صورت پذیرفت. به منظور اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در محلول‌های آبی از روش ولتامتری پالس تفاضلی ( differential pulsed voltammetry) استفاده گردید. ضمن اینکه سل سه الکترودی شامل الکتروکد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانوآورچین طلا به عنوان الکتروکد کار، الکتروکد تیغه‌ای پلاتینی به عنوان الکتروکد کمی و الکتروکد  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  به عنوان الکتروکد مرجع (خریداری شده از شرکت آذرالکتروکد ارومیه) متصل شده به دستگاه M101 Autolab (Eco Chem, Utrecht, هلند) و برنامه نرم‌افزاری Nova 2.1 جهت اندازه‌گیری استفاده گردید. از سوی دیگر برای انجام آزمایش‌های تخریب ماده رنگزا از دستگاه تخریب سه الکترودی Electro Analyzer System مدل ۵۰۰ ساخته شده در مرکز تحقیقات سما ایران که شامل یک الکتروکد نانوکامپوزیت کربن سرامیکی ساخته شده حاوی نانوذرآت دی اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چند دیواره به‌عنوان الکتروکد کار (جهت کولومتری با پتانسیل ثابت یا CPC) و یک الکتروکد

1- Staudenmaier



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) صفحات اکسید گرافن، (ب) نانو اورچین طلا و (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانو اورچین طلا.

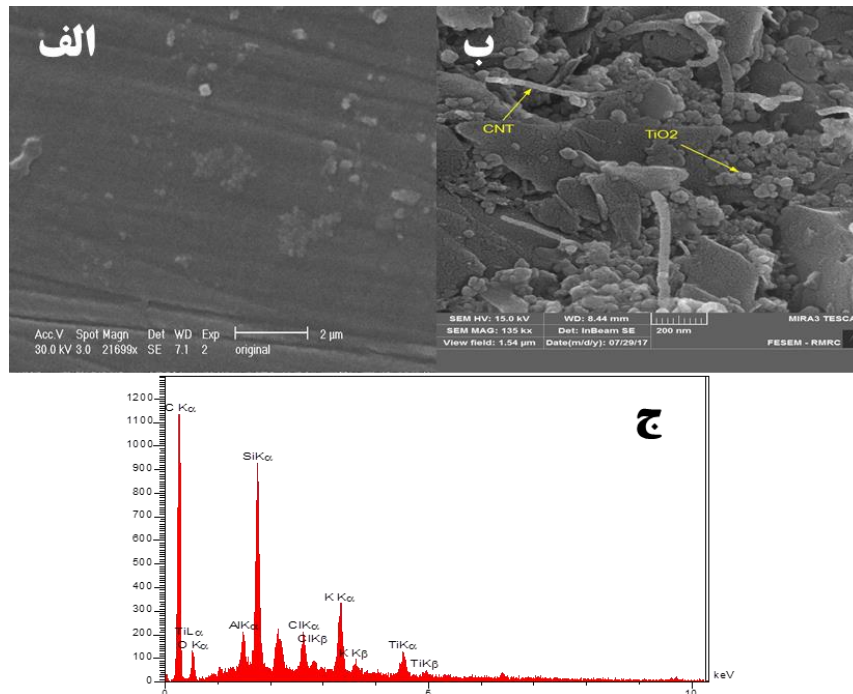
مغناطیسی با سرعت ملایم قرار داده شد. بعد از گذشت ۹۰ دقیقه، به تدریج محلول شیری رنگی حاصل شد، که دلیل این تغییر رنگ محلول، تشکیل ژل حاوی شبکه سه‌بعدی سیلان است [۲۵]. برای تهیه خمیر کربنی چند قطره از ژل حاصل به مخلوط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (۲،۰ Wt%)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (Wt% ۳،۸۹) و ۰،۱ gr گرافیت اضافه گردید. نانوکامپوزیت تهیه شده درون قالب الکتروود استوانه‌ای شکل با قطر ۵ میلی‌متر و طول ۱۰ سانتی‌متر منتقل و تحت فشار هیدرولیکی با فشاری بالاتر از ۱۰۰۰۰ psi قرار داده شد و دمای مناسب قرار گرفت، تا به طور کامل خشک گردد.

ریخت‌شناسی الکتروود کربن سرامیکی عریان و الکتروود کربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره ساخته شده به روش سل ژل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج عنصری EDX مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ الف نشان می‌دهد که سطح الکتروود کربن سرامیکی عریان تقریباً هموار بوده و عاری از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی است. در حالی که در شکل ۳ ب حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی در سطح مشاهده می‌شود که باعث شده‌اند خلل و فرجی در سطح الکتروود ایجاد گردد، در نتیجه مساحت سطحی موثر الکتروود افزایش یافته است. همچنین نمودار EXD در شکل ۳ ج تایید کننده حضور عنصر تیتانیوم، سیلیسیم (موجود در ژل سیلانی) و پیک شدید کربن در سطح الکتروود کربن سرامیکی تهیه شده می‌باشد.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی ماده رنگزا راکتیو آبی ۲۲۲ در سطح نانوحسگر فوق در دامنه پتانسیل ۰،۴۵ V تا ۰،۷ V و سرعت روبش پتانسیل ۵ mV/s نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام شد. به منظور تایید عملکرد حسگر پیشنهادی، رفتار الکتروشیمیایی آن به دو روش ولتامتری چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. آزمون ولتامتری چرخه‌ای در محلول ماده رنگزای حاوی ۱،۰ mM راکتیو آبی ۲۲۲ در حضور بافر فسفات ۰،۱ M با pH=۷ در محدوده پتانسیل (۰،۴۵ V - ۰،۸ V) و سرعت روبش پتانسیل ۲۰ mV/s انجام شد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس بر روی حسگر تهیه شده نیز در محلول ۵،۰ mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  حاوی ۱،۰ M KCl در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۰،۰۱ Hz و پتانسیل ۰،۲۷۷ ترسیم شد.

## ۲-۵ آماده‌سازی کامپوزیت به منظور ساخت الکتروود کربن سرامیکی

به منظور تهیه نانوکامپوزیت کربن سرامیک جهت ساخت الکتروودهای کار، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، نانولوله‌های کربنی چند دیواره و گرافیت استفاده گردید. این الکتروودها طی دو مرحله به روش سل-ژل تهیه شدند. برای تهیه سل، ابتدا محلولی حاوی ۰،۸ ml پتاسیم تری‌متوکسی سیلان و ۳،۶ ml متانل تهیه گردید، سپس ۰،۴ ml آب مقطر به محلول اضافه شد. در ادامه جهت تنظیم pH چند قطره اسید کلریدریک به محلول اضافه و سپس مخلوط حاصل روی هم‌زن



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سطح الکتروکربن سرامیکی عریان (بدون حضور نانوذرات)، (ب) سطح الکتروکربن سرامیکی تهیه شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (ج) نمودار EXD سطح الکتروکربن سرامیکی تهیه شده.

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای عریان (نمودار a)، الکتروکربن اصلاح شده با اکسید گرافن (نمودار b) و الکتروکربن اصلاح شده با اکسید گرافن و اورچین طلا (نمودار c) در محلول بافر فسفات ۰.۱ M با  $\text{pH} = 7.0$  در حضور ۱.۰ mM راکتیو آبی ۲۲۲ در شکل ۴ الف نشان داده شده است. به اثبات رسیده که تغییرات در مقدار پتانسیل و حداکثر جریان اکسایش بر سطح الکترودهای مختلف از لحاظ تئوری مربوط به مقاومت در برابر انتقال الکترون می‌باشد [۲۶]. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود یک پیک اکسایشی در پتانسیل (۰.۶۵ V) وجود دارد، که مربوط به اکسایش ماده رنگزا می‌باشد. شدت پایین این پیک (۵۰۰ nA) نشان‌دهنده آن است که الکتروکربن، از حساسیت پایینی جهت اندازه‌گیری میزان اکسایش ماده رنگزا برخوردار می‌باشد. ضمن اینکه با اصلاح سطح الکتروکربن با اکسید گرافن جریان اکسایش ماده رنگزا به کمتر از ۱۵۰ nA کاهش یافته است. علت این امر دارا بودن بار سطحی منفی اکسید گرافن و ماده رنگزای راکتیو در محیط بافری است، که مانع حضور ماده رنگزا در سطح الکتروکربن اصلاح شده با اکسید گرافن می‌گردد، بنابراین جریان اکسایش نسبت به الکتروکربن برهنه کاهش یافته است. از سوی دیگر در بسیاری از گزارش‌ها اکسید گرافن به عنوان یک نیمه رسانا معرفی شده است که باعث می‌شود جریان اکسایش و یا کاهش در سطح الکترودها کاسته شود [۲۷، ۲۸]. در نهایت جریان اکسایش ماده رنگزای راکتیو در الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا به بیش از ۷۰۰ nA افزایش یافته است (منحنی c).

## ۲-۶- تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ به روش سونو-الکتروشیمی

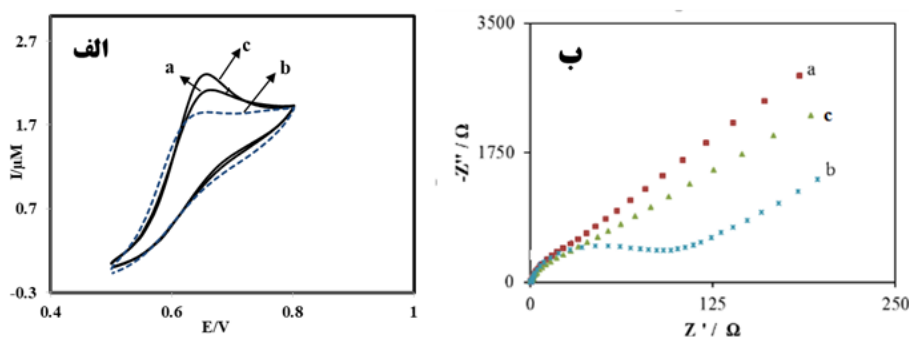
فرآیند تخریب سونوالکتروشیمیایی راکتیو آبی ۲۲۲ به این شرح انجام شد، ۵۰ ml از محلول ۰.۱ M بافر فسفات با  $\text{pH} = 7.5$  حاوی ۰.۱ mM ماده رنگزای به حمام سونوالکتروشیمیایی منتقل شد. محلول در تماس با الکتروکربن سرامیکی ساخته شده حاوی نانو ذرات به عنوان الکتروکربن کار و دو الکتروکربن دیگر (الکتروکربن کمی و الکتروکربن مرجع) قرار گرفت. اختلاف پتانسیل ۰.۹ V نسبت به الکتروکربن مرجع و به مدت ۱۲۰ دقیقه توسط الکتروکربن کار به محلول اعمال گردید. در نهایت غلظت ماده رنگزای قبل ( $C_0$ ) و بعد از فرآیند تخریب سونوالکتروشیمیایی (C) به روش ولتامتری پالس تفاضلی (۴-۲) تعیین شد. درصد رنگبری طبق رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$\% \text{تخریب ماده رنگزا} = 100(1 - C/C_0) \quad (1)$$

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشخصات الکتروشیمیایی نانوحس گر پیشنهادی برای تعیین غلظت ماده رنگزا

رفتار تجزیه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا با استفاده از ابزارهای تحلیلی ولتامتری چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. این شیوه‌ها ابزار قدرتمندی جهت مطالعه مراحل ساخت نانوحس گر می‌باشند.



شکل ۴: رفتار الکتروشیمیایی الکتروده کربن شیشه‌ای عریان و اصلاح شده در طی مراحل مختلف ساخت نانوحسگر (الف) ولتامتوگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای مختلف در محلول حاوی  $1.0 \text{ mM}$  راکتیو آبی  $222$  در بافر فسفات  $0.1 \text{ M}$  با  $\text{pH}=7$  و سرعت روبش  $20 \text{ mV/s}$ ، (ب) نمودارهای نایکوئیست الکترودهای مختلف در محلول  $5.0 \text{ mM}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  حاوی  $0.1 \text{ M}$   $\text{KCl}$ ؛ (ا) الکتروده کربن شیشه‌ای عریان، (ب) الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و (ج) الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا.

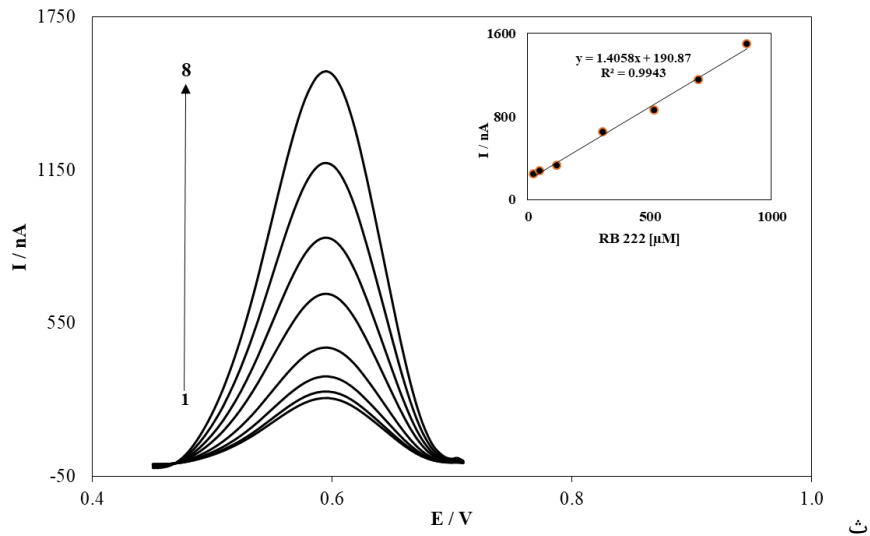
اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا می‌باشد، در این نمودار قطر نیم‌دایره در مقایسه با منحنی b کاهش یافته است، دلیل این امر را می‌توان رسانایی بالای نانو اورچین طلا و افزایش انتقال الکترون بیان نمود، که سبب کاهش مقاومت به میزان  $16,14 \Omega$  در الکتروده شده است. در نهایت با بررسی نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای و امیدانس الکتروشیمیایی می‌توان دریافت که این تغییرات مربوط به نوع الکتروده، الکترولیت و فرآیند اصلاح سطحی می‌باشد. همچنین شباهت میان نتایج ولتامگرام‌های چرخه‌ای و نمودارهای امیدانس الکتروشیمیایی نشان‌دهنده روند صحیح ساخت حسگر برای اندازه‌گیری ماده رنگزای راکتیو می‌باشد.

### ۳-۲- اندازه‌گیری الکتروشیمیایی ماده رنگزای راکتیو آبی $222$

رفتار الکتروشیمیایی الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا (نانوحسگر پیشنهادی) نسبت به غلظت‌های مختلف ماده رنگزای راکتیو آبی  $222$  در محیط بافر فسفات با  $\text{pH}=7$  با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی نانوحسگر در حضور غلظت‌های متفاوت ماده رنگزا در محدوده  $25 \mu\text{M}$  تا  $900 \mu\text{M}$  را با ۸ تکرار نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده نمود که سیگنال تجزیه‌ای الکتروده همراه با افزایش غلظت ماده رنگزا به صورت خطی افزایش یافته است. همچنین تغییرات جریان اکسایش ماده رنگزای راکتیو آبی  $222$  در سطح نانوحسگر به ازای غلظت‌های مختلف ماده رنگزا بصورت نمودار درجه‌بندی در ضمیمه‌ای شکل آورده شده است. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد در محدوده غلظتی  $25 \mu\text{M}$  تا  $900 \mu\text{M}$  رابطه خطی مابین جریان ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی و غلظت ماده رنگزا برقرار بوده است.

در حقیقت می‌توان چنین تفسیر نمود که نیروی جاذبه بین بارهای منفی صفحات اکسید گرافن و نانو اورچین طلا با بار جزئی مثبت، موجب شده نانو اورچین طلا بر سطح الکتروده تثبیت شود و لذا به واسطه آن جریان اکسایش ماده رنگزا در سطح الکتروده اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا نسبت به سایر الکترودهای مورد بررسی افزایش یافته است [۲۹، ۳۰]. بنابراین از الکتروده اصلاح شده با اکسید گرافن و نانو اورچین طلا به دلیل افزایش حساسیت جهت اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزای راکتیو آبی  $222$  در قسمت‌های بعدی این پژوهش استفاده گردید.

علاوه بر نتایج بالا، برای تایید اثربخشی اصلاح الکتروده کربن شیشه‌ای با نانوذرات مذکور، منحنی نایکوئیست الکترودهای مختلف در محلول  $5.0 \text{ mM}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  حاوی  $0.1 \text{ M}$   $\text{KCl}$  در شکل ۴ ب آورده شده است. نمودارهای نایکوئیست شامل یک قسمت خطی و یک قسمت نیم‌دایره می‌باشد. قسمت خطی در فرکانس‌های بالا بیان‌کننده میزان مقاومت انتقال الکترون و بخش خطی در فرکانس‌های پایین نشان‌دهنده فرآیند انتشار است، قطر نیم‌دایره با مقادیر مقاومت در برابر انتقال الکترون برابر است [۳۱] که این خود بیان‌کننده تغییرات هر لایه بر سطح الکتروده کربن شیشه‌ای است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مقاومت انتقال الکترون در نمودارها وابسته به تغییرات هر لایه بر سطح الکتروده کربن شیشه‌ای است. با توجه به شکل، منحنی (a) که مربوط به الکتروده کربن شیشه‌ای برهنه است مقاومتی از خود نشان نداده و نمودار آن بصورت خطی است. از طرفی با افزودن اکسید گرافن بر سطح الکتروده کربن شیشه‌ای (منحنی b) مقاومت در برابر انتقال بار این الکتروده به مقدار  $46,91 \Omega$  افزایش یافته است، که دلیل این امر ماهیت نیمه‌رسانایی گرافن اکسید می‌باشد، که موجب افزایش مقاومت در برابر انتقال بار شده است [۲۷]. در نهایت منحنی نایکوئیست c متعلق به الکتروده



شکل ۵: ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی الکتروکربن شیشه اصلاح شده با اکسید گرافن و نانولوله کربنی چنددیواره در حضور بافر فسفات ۰.۱ M با pH ۷ حاوی غلظت‌های متفاوتی از ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در محدوده پتانسیل (۰.۷ V - ۰.۴۵ V). ضمیمه شکل نمودار درجه‌بندی تغییرات جریان اکسایش ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در غلظت‌های مختلف (۲۵  $\mu\text{M}$  تا ۹۰۰).

۲۲۲ با روش ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از نانو حسگر طراحی شده در قسمت (۲-۴) تعیین و سپس مقدار رنگبری با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد.

تحلیل آماری واریانس به منظور بررسی معنادار بودن و مناسب بودن مدل ارایه شده به دست آمده استفاده شد. با بهره‌گیری از نتایج طرح مرکب مرکزی و تجزیه رگرسیون این داده‌ها، ضرایب مدل استخراج شده برای مقدار رنگبری با توجه به متغیرهای اختلاف پتانسیل اعمالی (A)، مقدار نانولوله‌های کربنی چنددیواره (B)، مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (C) و pH محلول (D) بر حسب مقادیر کد شده در جدول ۲ آورده شده است. مقدار p-value < 0/0001 در جدول ANOVA نشان دهنده مناسب بودن مدل پیشنهادی از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد. آزمون F نیز برای ارزیابی اهمیت آماری تمامی عبارت‌های موجود در رابطه چندجمله‌ای با سطح اطمینان ۹۵٪ استفاده شد. مقدار F به دست آمده از این روش بیان‌کننده نسبت میانگین مربع‌های مربوط به رگرسیون مدل و خطاها است، که برابر با ۸,۳۴ می‌باشد. این مقدار بیانگر این مطلب است که فاکتورها به مقدار کافی تغییرات داده‌ها را از مقدار میانگین آنها نشان می‌دهند و تاثیرات مقیاس‌داری که در مدل تخمین زده شده، صحیح و واقعی می‌باشند. به عبارت دیگر اختلاف در آزمایش‌ها به حد کافی بالا بوده و تاثیر خطاها خیلی پایین‌تر می‌باشد. در نتیجه بازه‌های انتخاب شده بسیار مناسب هستند.

مقادیر F گزارش شده برای هر پارامتر و تحلیل واریانس داده‌ها نشان می‌دهد که پارامترهای کدبندی شده A، C، D و B پارامترهای

حد تشخیص نانو حسگر با استفاده از رابطه  $C_m = 3S_{bl}/m$  ارزیابی شد، که در این معادله m حساسیت یا شیب نمودار درجه‌بندی و  $S_{bl}$  انحراف استاندارد شاهد می‌باشد [۳۲]. لازم بذکر است که حد تشخیص نانوحسگر نیز برابر  $8 \mu\text{M}$  محاسبه شد. از سوی دیگر برای اندازه‌گیری ماده رنگزا با غلظت  $50 \mu\text{M}$  جریان متوسط برابر  $7 \text{ nA}$   $\pm 276$  و انحراف استاندارد نسبی معادل ۲,۵٪ به دست آمد. در واقع این ارقام بیانگر آن است این نانوحسگر می‌تواند برای اندازه‌گیری مستقیم و برخط ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در محدوده وسیع غلظتی استفاده شود. بنابراین در قسمت‌های بعدی این کار به منظور تعیین مقادیر کم ماده رنگزا پس از اعمال فرآیند تخریب از این نانوحسگر استفاده شد.

### ۳-۳- بهینه‌سازی فرآیند تخریب ماده رنگزا به روش سونوالکتروشیمیایی

شرایط تخریب سونوالکتروشیمیایی ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در سطح الکتروکربن سرامیک ساخته شده با تغییر pH محلول، اختلاف پتانسیل اعمالی، مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و مقدار نانولوله‌های کربنی چنددیواره بر حسب درصد وزنی- وزنی (w-w%) به کمک روش آماری سطح پاسخ بهینه‌سازی شد. با معرفی این چهار پارامتر به نرم‌افزار Design Expert 8.1، ۳۰ آزمون برای بهینه‌سازی شرایط تخریب طراحی شد (جدول ۱). فرآیند تخریب سونوالکتروشیمیایی با رعایت شرایط طرح شده به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. پس از انجام فرآیند تخریب غلظت ماده رنگزای راکتیو آبی

تاثیر چهار متغیر مستقل یاد شده را می‌دهد. مدل نهایی برای پیش‌بینی مقدار رنگبری در رابطه ۱ آمده است.

$$\text{Deg (\%)} = 23 + 10.04A + 4.04B - 9.62C + 7.7D - 3.43AB - 11.68AC - 2.68AD + 7.18CD + 10.13A^2 + 6.51B^2 + 11.26C^2 + 4.26D^2 \quad (1)$$

تاثیرگذار بر رنگبری از محلول‌های حاوی ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۲۲ می‌باشند. نتایج اعلام می‌دارد که متغیر ولتار اعمالی تاثیرگذارترین عامل بر رنگبری بوده و مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، pH محلول و نانولوله کربنی چنددیواره در رتبه بعدی جای دارند.

آنالیز داده‌ها یک رابطه نیمه‌تجربی برای پیش‌بینی پاسخ تحت

جدول ۱: ماتریس طراحی مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی شرایط تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۲۲ به کمک الکتروود کربن سرامیکی.

آزمون	A: اختلاف پتانسیل (V)	B: MWCNT %wt	C: Nano-TiO <sub>2</sub> %wt	D: pH	تخریب ماده رنگزا (%)
۱	۰٫۹	۴	۴	۴	۳۰
۲	۰٫۹	۲	۲	۴	۸۵
۳	۰٫۸	۳	۵	۶	۶۷
۴	۰٫۸	۳	۳	۶	۲۳
۵	۰٫۸	۳	۳	۲	۲۱
۶	۰٫۹	۴	۴	۸	۴۷
۷	۰٫۷	۲	۴	۸	۵۱
۸	۰٫۶	۳	۳	۶	۴۱
۹	۰٫۸	۳	۳	۶	۲۳
۱۰	۰٫۸	۳	۱	۶	۷۱
۱۱	۰٫۹	۲	۴	۸	۴۰
۱۲	۰٫۸	۵	۳	۶	۵۴
۱۳	۰٫۸	۳	۳	۶	۲۳
۱۴	۰٫۸	۳	۳	۶	۲۳
۱۵	۰٫۹	۲	۴	۴	۳۶
۱۶	۰٫۹	۴	۲	۸	۹۶
۱۷	۰٫۷	۴	۲	۸	۴۱
۱۸	۰٫۸	۳	۳	۶	۲۳
۱۹	۱	۳	۳	۶	۸۸
۲۰	۰٫۸	۳	۳	۶	۲۳
۲۱	۰٫۷	۲	۴	۴	۱۲
۲۲	۰٫۷	۴	۲	۴	۶۵
۲۳	۰٫۷	۲	۲	۴	۳۸
۲۴	۰٫۷	۴	۴	۸	۸۰
۲۵	۰٫۷	۴	۴	۴	۳۰
۲۶	۰٫۹	۲	۲	۸	۸۸
۲۷	۰٫۷	۲	۲	۸	۴۷
۲۸	۰٫۸	۳	۳	۱۰	۶۱
۲۹	۰٫۸	۱	۳	۶	۴۶
۳۰	۰٫۹	۴	۲	۴	۸۹



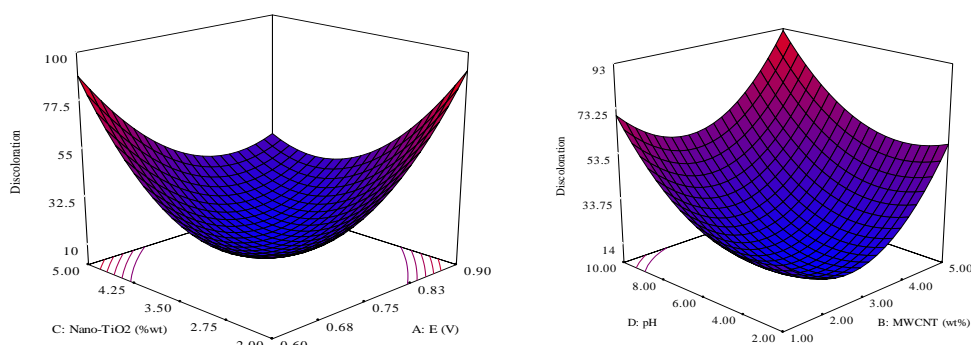
جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس داده‌های حاصل از مدل‌سازی رنگبری از محلول‌های حاوی ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۲۲ با استفاده از الکترودهای پیشنهادی.

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	احتمال مقدار F < p
مدل	۱۵۷۶۴٫۷۸	۱۴	۱۱۲۲٫۰۶	۸٫۳۴	۰٫۰۰۰۱
A - ولتاژ اعمالی	۲۴۲۰٫۰۴	۱	۲۴۲۰٫۰۴	۱۷٫۹۳	۰٫۰۰۰۷
B- نانولوله کربنی چنددیواره	۳۹۲٫۰۴	۱	۳۹۲٫۰۴	۸٫۹۰	۰٫۰۱۰۹
C - نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم	۲۲۲۳٫۳۸	۱	۲۲۲۳٫۳۸	۱۶٫۴۷	۰٫۰۰۱
D-pH	۱۴۲۶٫۰۴	۱	۱۴۲۶٫۰۴	۱۰٫۵۶	۰٫۰۰۵۴
AB	۱۸۹٫۰۶	۱	۱۸۹٫۰۶	۱٫۴۰	۰٫۲۵۵۱
AC	۲۱۸۵٫۵۶	۱	۲۱۸۵٫۵۶	۱۶٫۱۹	۰٫۰۰۱۱
AD	۱۱۵٫۵۶	۱	۱۱۵٫۵۶	۰٫۸۶	۰٫۳۶۹۵
BC	۱۴٫۰۶	۱	۱۴٫۰۶	۰٫۱	۰٫۷۵۱۳
BD	۱٫۵۶	۱	۱٫۵۶	۰٫۰۱	۰٫۹۱۵۸
CD	۸۲۶٫۵۶	۱	۸۲۶٫۵۶	۶٫۱۲	۰٫۰۲۵۸
A <sup>2</sup>	۲۸۱۷٫۶۵	۱	۲۸۱۷٫۶۵	۲۰٫۸۷	۰٫۰۰۰۴
B <sup>2</sup>	۱۱۶۲٫۵۷	۱	۱۱۶۲٫۵۷	۸٫۶۱	۰٫۰۱۰۳
C <sup>2</sup>	۳۴۷۷٫۸۶	۱	۳۴۷۷٫۸۶	۲۵٫۷۶	۰٫۰۰۰۱
D <sup>2</sup>	۴۹۷٫۸۶	۱	۴۹۷٫۸۶	۳٫۶۹	۰٫۰۷۴۰
Residual	۲۰۲۵٫۰۸	۱۵	۱۳۵٫۰۱	-	-
Lack of Fit	۲۰۲۵٫۰۸	۱۰	۲۰۲٫۵۱	۲٫۲۶	-
Pure Error	۱۰٫۳۵	۵	۰	-	-
Cor Total	۱۷۷۸۹٫۸۶	۲۹	-	-	-

رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه درصد تخریب ماده رنگزای بالاتری حاصل گردد [۳۳]. از سوی دیگر در این محدوده از pH تجزیه مولکول ماده رنگزا و اکسایش الکترونی بر سطح آند، بستگی به امواج فراصوت دارد. بر این اساس، اعمال امواج فراصوت به محلول رنگی موجب رشد و انفجار برخی میکرو حباب‌های تشکیل شده می‌شود، که این امر باعث ایجاد فشار و حرارت بالا در محلول گردیده در نتیجه تولید رادیکال‌های آزاد و تخریب حرارتی مولکول‌های ماده رنگزا را به همراه دارد [۳۴]. رضایی طوسی و همکارانش در بررسی روند تخریب ماده رنگزای بازیک آبی ۴۷ با روش سونوالکتروشیمی در حضور پروکسید هیدروژن، به این امر اشاره داشتند که در محیط قلیایی بازده تخریب افزایش یافته است [۱۲]. سالازار و همکارانش نیز بیان نمودند که فرآیند تخریب ماده رنگزای دیسپرس زرد ۳ به روش الکتروشیمیایی در محیط قلیایی سریع‌تر انجام می‌گیرد [۳۵].

برای درک بهتر تاثیر متقابل متغیرهای مستقل بر تخریب ماده رنگزا با استفاده از شیوه سونوالکتروشیمیایی نمودار سه بعدی سطح پاسخ ارائه شده است (شکل ۶). اثرات هم‌زمان pH در بازه (۲٫۰-۱۰٫۰) (شکل ۶ الف) و مقدار نانولوله‌های کربنی چنددیواره در محدوده Wt% (۰-۵،۰) (شکل ۶ ب) در مقدار ثابت اختلاف پتانسیل V و مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم Wt% ۲٫۰ بر بازده تخریب ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفته است.

در این نمودار ملاحظه می‌گردد با افزایش pH میزان تخریب ماده رنگزا افزایش یافته است. بیشترین درصد تخریب ماده رنگزا در محیط قلیایی به دست آمد، زیرا با افزایش میزان pH تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول افزایش می‌یابد. علت این امر را چنین می‌توان تفسیر نمود که آنیون اصلی OH<sup>-</sup> در pHهای قلیایی با از دست دادن یک الکترون به رادیکال هیدروکسیل بر سطح الکتروکود تبدیل می‌شوند. همچنین آنیون‌های بیشتری توسط امواج فراصوت به اطراف آند منتقل شده، که این امر خود موجب افزایش تعداد



(الف)

(ب)

شکل ۶: نمودارهای سه‌بعدی تاثیر چهار عامل اختلاف پتانسیل، pH و مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره بر تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ (الف) تاثیر مقدار نانولوله‌های کربنی چنددیواره بر pH بر درصد تخریب ماده رنگزا با ثابت بودن اختلاف پتانسیل و مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و (ب) - تاثیر مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اختلاف پتانسیل بر درصد تخریب ماده رنگزا با ثابت بودن مقدار pH و مقدار نانولوله‌های کربنی چنددیواره.

افزایش شدت جریان اعمالی به محلول الکترولیت موجب ایجاد رادیکال‌های آزاد بیشتر در محلول خواهد شد، این رادیکال‌های آزاد به ساختار ماده رنگزا حمله کرده و مولکول ماده رنگزا از سست‌ترین محل شکسته خواهد شد.

از سوی دیگر، همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، نیروی لازم جهت اکسایش مولکول ماده رنگزا پیرامون اختلاف پتانسیل ۰.۹ V تامین خواهد شد، به عبارتی در این نقطه از اختلاف پتانسیل است که مولکول ماده رنگزا تحریک شده و به سمت الکتروکود آند حرکت خواهد کرد، سپس در سطح الکتروکود کاتود از دست داده و اکسید می‌شود، از طرفی امواج فراصوت انتقال یون‌های OH<sup>-</sup> را به سطح آند افزایش داده، از این رو رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید و در نهایت اکسایش مولکول ماده رنگزا تسریع می‌شود [۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساخت الکتروکود روند رنگبری افزایش می‌یابد. دلیل این امر را چنین می‌توان تفسیر نمود که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل دارا بودن خصوصیات منحصر بفردی چون فعالیت زیاد کاتالیستی، ثبات بالا منجر به افزایش سرعت واکنش تخریب ماده رنگزا در فرآیند سونوالکتروشیمیایی می‌شوند [۹]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بواسطه افزایش مساحت سطحی مخصوص الکتروکود و نیز فعالیت کاتالیستی موجب افزایش نرخ تولید رادیکال هیدروکسیل در سطح الکتروکود و در نتیجه بهبود بازده تخریب می‌شوند [۱۴]. در مطالعه انجام شده بر روی تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ با استفاده از روش سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محلول، نویسنده‌ها پیشنهاد نمودند که روند تشکیل حباب‌ها در فرآیند سونوالکتروشیمی پیرامون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تقویت شده و در نتیجه تشکیل حباب‌ها افزایش می‌یابد. افزایش نرخ تشکیل

علاوه بر آن مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی در بازه (۰،۵-۱) Wt% روند تخریب ماده رنگزا بهبود می‌یابد. همان‌طور که انتظار می‌رود هر چه مقدار نانولوله‌های کربنی در ساخت الکتروکود کربن‌سرامیکی بیشتر باشد، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری ایجاد می‌گردد. در واقع نانولوله‌های کربنی با دارا بودن ویژگی‌های متنوع به ویژه هدایت الکتریکی، موجب تسریع انتقال بار الکتریکی از الکتروکود به محلول می‌شود، در نتیجه بواسطه نیروی الکتریکی بالاتر رادیکال هیدروکسیل بیشتری در محلول تولید می‌شود [۳۶]. همچنین نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن ساختار متخلخل موجب می‌شود انتقال جرم بیشتری در محلول صورت گرفته، در نهایت سرعت واکنش تخریب ماده رنگزا در فرآیند الکتروشیمیایی افزایش یابد [۳۷]. جعفرزاده و همکارانش در فرآیند تخریب مواد رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵، راکتیو زرد ۸۴ و راکتیو آبی ۶۹ با استفاده از الکتروکودهای خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی اشاره داشتند که مقدار جریان عبوری از الکتروکودها به واسطه افزودن نانولوله کربنی در ساختار الکتروکود به بیش از ۴۰۰ mA افزایش یافته است [۳۸].

شکل ۶ ب تاثیر ولتاژ اعمالی در بازه ۰.۶۰-۱.۰ V و مقدار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روند تخریب ماده رنگزا را نشان می‌دهد. در محدوده اعمال ولتاژ ۰.۶۰-۰.۸۰ بازده تخریب ماده رنگزا افزایش می‌یابد. در حقیقت می‌توان دریافت که با اعمال نیروی الکتریکی بیشتر، تعداد رادیکال هیدروکسیل آزاد بیشتری در سطح الکتروکود تولید خواهد شد. به عبارت دیگر با افزایش پتانسیل ورودی، مقدار رادیکال‌های آزاد نیز افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی توسط راج کومار و همکارانش در بررسی فرآیند تخریب الکتروشیمیایی ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ گزارش شده است [۳۹].

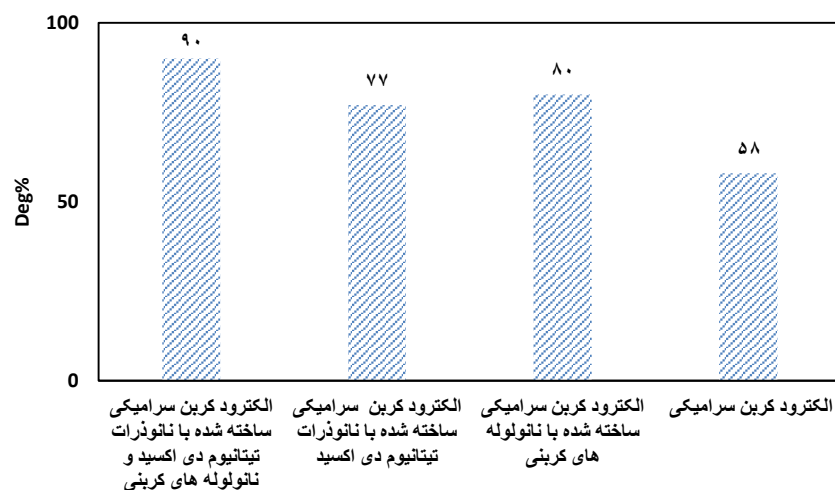
رادیکال‌های هیدروکسیل و حتی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بر سطح الکتروکربن بیشتر شود، در نتیجه، بازده تخریب ماده رنگزا افزایش می‌یابد [۲۶، ۱۷]. در ادامه همان‌طور که ملاحظه می‌شود بازده تخریب ماده رنگزا در سطح الکتروکربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نیز نسبت به الکتروکربن سرامیکی بیشتر می‌باشد. علت این امر را می‌توان به خصوصیات بالقوه دی‌اکسید تیتانیوم از جمله مساحت سطح بالا، افزایش نرخ تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و خاصیت کاتالیزوری نانوذرات تیتانیوم نسبت داد [۱۴]. چرا که در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار الکتروکربن روند تشکیل حباب افزایش یافته، بنابراین رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید شده، بازده تخریب ماده رنگزا افزایش می‌یابد.

همان‌طور که انتظار می‌رود بازده تخریب ماده رنگزا در سطح الکتروکربن سرامیکی حاوی نانولوله‌های کربنی چند از الکتروکربن سرامیکی بیشتر می‌باشد. در واقع با افزودن نانولوله‌های کربنی به ساختار الکتروکربن سرامیکی انتظار می‌رود (۱) هدایت الکتریکی، (۲) نرخ انتقال الکترون و (۳) مساحت سطحی افزایش یابد، که به موجب آن نرخ تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بر روی سطح الکتروکربن بهبود یابد. به نظر می‌رسد که بالاترین بازده تخریب ماده رنگزا در سطح الکتروکربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره ناشی از تاثیر هم‌افزایی حضور هر دو نوع نانوذره بر سطح الکتروکربن باشد. ترکیب این نانوذرات موجب بهبود خواص الکتروکربن مذکور به ویژه افزایش مساحت سطح الکتروکربن می‌گردد. همچنین نانولوله‌های کربنی به عنوان حامل کاتالیزور در الکتروکربن عمل کرده، موجب افزایش فعالیت کاتالیزوری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌شوند، که منجر به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد.

حباب و انفجار آن‌ها منجر به ایجاد حرارت بسیار بالای منطقه‌ای در محلول، شکست مولکول‌های آب رادیکال‌های H و OH و ایجاد رادیکال‌های فعال پیرامون نانوذرات می‌گردد [۱۳]. براساس مدل‌سازی آماری به کمک روش سطح پاسخ تخمین زده شد که بیشترین بازده تخریب ماده رنگزا در pH=8 بر سطح الکتروکربن سرامیک ساخته شده با ۲ Wt% نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و ۳,۸۹ نانولوله کربنی چنددیواره در هنگام اعمال اختلاف پتانسیل ۰,۹ V به دست آید. در ادامه آزمایشی برای بررسی صحت این پیش‌بینی صورت گرفته است.

### ۴-۳- مقایسه میزان تخریب ماده رنگزا با استفاده از الکتروکربن سرامیکی ساخته شده

عملکرد الکتروکربن‌های نانوکامپوزیت کربن سرامیکی ساخته شده حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره و دیگر الکتروکربن‌ها شامل الکتروکربن سرامیکی، الکتروکربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و الکتروکربن سرامیکی حاوی نانولوله‌های کربنی چنددیواره جهت تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در شرایط بهینه ذکر شده مقایسه گردید. نتایج حاکی از آن است که الکتروکربن سرامیکی ساخته شده بدون حضور نانوذرات دارای کمترین درصد تخریب ماده رنگزا با روش سونوالکتروشیمیایی (۵۸٪) است. این در حالی است که بیشترین بازده تخریب ماده رنگزا در سطح الکتروکربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (۹۶٪) حاصل شده است. این تفاوت فاحش ناشی از تاثیر حضور هم‌زمان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چند دیواره در ساختار الکتروکربن سرامیکی می‌باشد. چرا که وجود نانوذرات در ساختار الکتروکربن سبب شده جذب



شکل ۷: مقایسه عملکرد الکتروکربن سرامیکی ساخته شده در حضور و عدم حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چند دیواره در تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ (غلظت اولیه ماده رنگزا ۰,۱ mM، pH=8,۰، اختلاف پتانسیل ۰,۹۰V و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه).

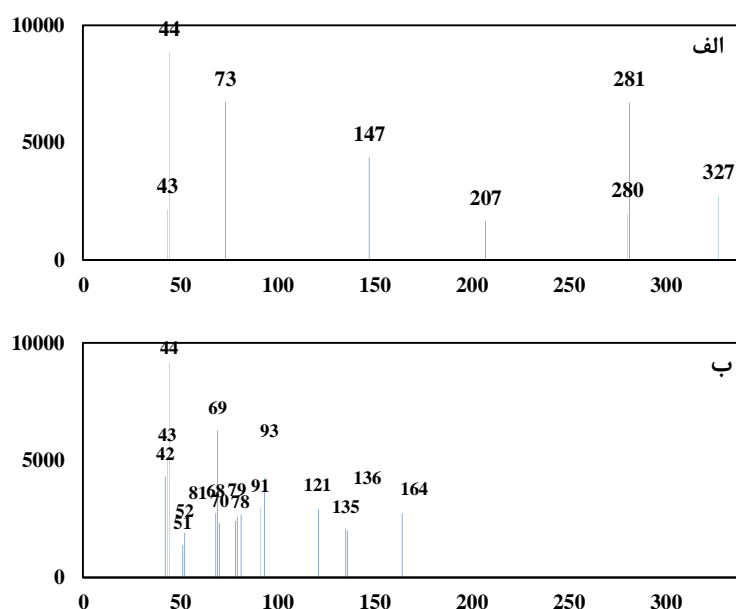
نانوکامپوزیت کربن سرامیکی موجب نفوذ سریع رادیکال‌های هیدروکسیل و واکنش مستقیم آن‌ها با آلاینده‌های آلی در محلول خواهد شد.

### ۳-۶- شناسایی محصولات جانبی پس از تخریب ماده رنگزا

در این پژوهش مسیر تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ طی فرآیند سونوالکتروشیمیایی با استفاده از الکتروکامپوزیت کربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره، از طریق شناسایی مواد واسطه تولید شده در محلول با استفاده از روش GC/MS پیشنهاد گردید. گونه‌های آلی موجود در محلول‌های رنگی پس از اعمال فرآیند تخریب به روش سونوالکتروشیمیایی در حضور الکترودهای کربن سرامیک ساخته شده به روش استخراج با حلال آلی دی‌کلرومتاناز محلول آبی جداسازی شد و برای شناسایی گونه‌های آلی با روش گروماتوگرافی گازی مورد استفاده قرار گرفت. گروماتوگرام‌هایی GC/MS در طی مدت زمان ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه در شکل ۸ نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل‌ها نشان می‌دهد که در طول فرآیند سونوالکتروشیمیایی، ساختار مولکولی ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در اثر برخی واکنش‌ها نظیر امواج فراصوت، رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده در اثر شکست مولکول آب و تبادل الکترون بین سطح الکتروکود دست‌خوش تغییرات شده و به مولکول‌های کوچک‌تر تقسیم می‌شود و با طولانی‌تر شدن زمان فرآیند تخریب، این مولکول‌های کوچک‌تر نیز به گونه‌های کوچک‌تر تجزیه خواهند شد.

### ۳-۵- بررسی آزمون شیمیایی TOC

به منظور بررسی کارایی الکتروکامپوزیت پیشنهادی در حذف ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲، کیفیت محلول‌های رنگی پس از فرآیند تخریب سونوالکتروشیمیایی در حضور الکتروکامپوزیت کربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی چند دیواره، با استفاده از آنالیز شیمیایی میزان کربن آلی کل بررسی شد. این معیار بیان‌کننده کارایی روش در بهبود کیفیت آب می‌باشد. نتایج این بررسی نشان داد که میزان کربن آلی کل پس از انجام فرآیند سونوالکتروشیمیایی به کمک الکتروکامپوزیت کربن سرامیکی حاوی نانوذره دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله کربنی چنددیواره به میزان ۸۸٪ کاهش یافته است. این در حالی است که این مقدار با استفاده از الکتروکامپوزیت کربن سرامیکی ساخته شده بدون حضور نانوذرات در شرایط مشابه ۴۰٪ کاهش یافته است. خاطر نشان می‌شود که مقدار کربن آلی کل محلول ماده رنگزا قبل از انجام فرآیند سونوالکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای کربن سرامیکی ۱۲۱٫۳۳ ppm بوده است. الکترودهای نانوکامپوزیت کربن سرامیکی دارای جایگاه‌های فعال بیشتری نسبت به الکتروکامپوزیت کربن سرامیکی می‌باشد و همین امر موجب جذب بالای رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت به الکتروکامپوزیت کربن سرامیکی شده است. وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ساختار الکتروکود، موجب می‌شوند رادیکال‌های هیدروکسیل فعال و یا اکسیژن فعال بیشتری بر سطح الکتروکود تولید یا جذب شوند. در ادامه حضور امواج فراصوت با انتشار سریع رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد در محلول رنگی و همچنین تسریع انتقال جرم بر روی سطح الکتروکود



شکل ۸: طیف کروماتوگرام به دست آمده از آنالیز GC/MS بعد از فرآیند تخریب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ به روش سونوالکتروشیمی در سطح الکتروکود کربن سرامیک حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره بعد از الف) ۸۰ دقیقه و ب) ۱۲۰ دقیقه.

## ۴- نتیجه گیری

به ذکر است که حضور اکسید گرافن و نانواورچین طلا بر سطح الکتروکربن شیشه‌ای موجب افزایش مساحت سطح و انتقال سریع الکترون گردیده که باعث حساسیت بالا نانوحسگر گردیده است. علاوه بر این در فرآیند تخریب رابطه بین تخریب ماده رنگزا و چهار متغیر مستقل از جمله pH، مقادیر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، مقدار نانولوله‌های کربنی و اختلاف پتانسیل ورودی به روش آماری سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت با انجام فرآیند تخریب به روش سونوالکتروشیمیایی در شرایط بهینه، میانگین درصد تخریب ۹۶٪ به دست آمد. همچنین نتایج حاصل از کاهش TOC که برابر با ۸۸٪ می‌باشد، دلالت بر آن دارد که الکترودهای کربن سرامیکی ساخته شده در کانی‌سازی ترکیب رنگی و اجزا سازنده آن بسیار کارآمد بوده است.

در این مطالعه ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ به روش سونوالکتروشیمیایی با استفاده از یک الکتروکربن سرامیکی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی چنددیواره تخریب شد. این الکتروکربن سرامیکی به روش سل ژل ساخته شده است. علاوه بر این، غلظت ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۲۲ در محلول به روش الکتروشیمی و با استفاده از یک حسگر جدید بر پایه الکتروکربن شیشه اصلاح شده با اکسید گرافن و نانواورچین طلا به صورت آنالین و برخط تعیین گردید. نتایج نشان داد که پاسخ تجزیه‌ای حسگر ساخته شده نسبت به ماده رنگزای مورد مطالعه در محدوده‌ی گسترده  $25 \mu\text{M}$  تا  $900 \mu\text{M}$  با حد تشخیص  $8 \mu\text{M}$  خطی است و این حسگر می‌تواند برای شناسایی سریع مقادیر کم ماده رنگزا در محلول به کار برده شود. لازم

## ۵- مراجع

1. T. Esfandiyari, N. Nasirizadeh, M. Ehrampoosh, M. Tabatabaee, Characterization and absorption studies of cationic dye on multi walled carbon nanotube- carbon ceramic composite. *J. Ind. Eng. Chem.* 46(2017), 35-43.
2. B. Bethi, S. H. Sonawane, G. S. Rohit, C. R. Holkar, D. V. Pinjari, B. A. Bhanvase, A. B. Pandit, Investigation of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst performance for decolorization in the presence of hydrodynamic cavitation as hybrid AOP. *Ultrason. Sonochem.* 28 (2016), 150-160.
3. A. Torabinejad, N. Nasirizadeh, M. E. Yazdanshenas, H. Tayebi, Synthesis of conductive polymer-coated mesoporous MCM-41 for removal of textile dye from aqueous media. *J. Nanostruc. Chem.* 7 (2017), 217-229.
4. M. A. Shirgholami, M. Mirjalili, N. Nasirizadeh, Preparation of A MWCNT-graphite composite based on sol gel method for dye removal. *Oriental J. Chem.* 33 (2017), 1-10.
5. M. A. Radi, N. Nasirizadeh, M. Rohani-Moghadam, M. Dehghani, The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49. *Ultrason. Sonochem.* 27(2015), 609-615.
6. S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouicage, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chem. Enl. Proc.* 8 (2010), 49-56.
7. S. Khoufi, F. Aloui, S. Sayadi, Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water. Res.* 40 (2006) 2007-2016.
8. Ch.Wang, M. Cao, P. Wang, Y. Ao, J. Hou, J. Qian, Preparation of graphene-carbon nanotube-  $\text{TiO}_2$  composites with enhanced photocatalytic activity for the removal of dye and Cr (VI). *Appl. Cata.* 473 (2014) 83-89.
9. س. صفا، ن. نصیری‌زاده، م. دهقانی، م. قانعیان، حذف رنگ راکتیو آبی از محیط‌های آبی با استفاده از فرآیند سونوشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید. *مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران.* ۱۵۲(۱۳۹۶)، ۱۶۱-۱۴۷.
10. M. A. Radi, N. Nasirizadeh, M. Mirjalili, M. Rohani Moghadam, Ultrasound-assisted electrochemical decolorization of anthraquinone dye C.I Reactive Blue 49, its optimization and synergic effect: a comparative study. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* (2018) 1-10.
11. S. Jafari, M. Dehghani, N. Nasirizadeh, H. R. Akrami, Voltammetric determination of Basic Red 13 during its sonoelectrocatalysis degradation. *Microchim. Acta.* 184 (2017), 4459-4468.
۱۲. ع. رضایی طوسی، ن. نصیری‌زاده، م. ح. احرام‌پوش، بهینه‌سازی شرایط تخریب رنگ بازیگ بلو ۴۷ بدون استفاده از عوامل اکسنده با استفاده از تکنیک فراصوت-الکتروشیمی و روش آماری CCD. *مجله علمی پژوهشی طلوع بهداشت.* ۱۶(۱۳۹۶)، ۳۰-۲۰.
۱۳. ن. نصیری‌زاده، م. دهقانی، س. جعفری، تخریب رنگ بازیگ قرمز ۱۳ با فرآیند ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$ . *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* ۱۰(۱۳۹۵)، ۱۴۴-۱۳۷.
۱۴. ع. اعتمادی‌فر، م. دهقانی، س. جعفری، ن. نصیری‌زاده، بررسی عملکرد فرآیند سونوالکتروشیمی در تخریب رنگ بازیگ زرد ۲۸ در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم. *مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی.* ۹-۲۲، ۴۲(۱۳۹۶).
15. J. R. Steter, Willyam, R. P. Barros, M. V. Lanza, A. J. Motheo, Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation Chemosphere. *Ultrason. Sonochem.* 117 (2014) 200-207.
16. M. Siddique, R. Farooq, Z. Mehmood Khan, Z. Khan, S. F. Shaukat, Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. *Ultrason. Sonochem.* 53 (2011) 190-196.
17. B. Yang, J. Zuo, X. Tang, F. Liu, X. Yu, X. Tang, H. Jiang, L. Gan, Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode. *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1310-1317.
18. B. Thokchom, A. B. Pandit, P. Qiu, B. Park, J. Choi, J. Khim, A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation. *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 210-234.
19. A. Yaqub, H. Ajab, Applications of sonoelectrochemistry in

- wastewater treatment system. *Rev. Chem. Eng.* 29 (2013), 123–130.
- 20.M. Rivera, M. Pazos, M. A. Sanroman, Improvement of dye electrochemical treatment by combination with ultrasound technique. *J. Chem. Tech. Biotech.* 84 (2009), 1118–1124.
- 21.S. Vajnhandl, A. Majcen, L. Marechal, Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dye. *Dyes Pigm.* 15 (2005), 89-101.
- 22.H.C. C. Kumar, R. Shilpa, V. R. Rai, S. Ananda, Electrochemical degradation of acridine orange dye at pd/graphite modified electrode in aqueous solution. *Int. J. Appl. Chem.* 13(2017), 219-234.
- 23.Q. Qiao, S. Singh, S.L. Lo, Y. Li, J. Jin, L. Wang, Electrochemical oxidation of acid orange 7 dye with Ce, Nd, and co-modified PbO<sub>2</sub> electrodes: Preparation, characterization, optimization, and mineralization. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 84 (2018), 110-122.
- 24.H. L. Poh, F. Sanek, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* 4 (2012), 3515–3522.
- 25.N. Nasirizadeh, M. Dehghani, M. E. Yazdanshenas, Preparation of hydrophobic and conductive cotton fabrics using multi-wall carbon nanotubes by the sol–gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73 (2015), 14-21.
- 26.S. Jafari, M. Dehghani, N. Nasirizadeh, M. Azimzadeh, An azithromycin electrochemical sensor based on an aniline MIP film electropolymerized on a gold nano urchins/graphene oxide modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.* 829 (2018) 27-34.
- 27.Z. Aghili, N. Nasirizadeh, A. Divsalar, S. Shoeibi, P. Yaghmaei, A highly sensitive miR-195 nanobiosensor for early detection of Parkinson's disease. *Artif. Cell. Nanomed. B.* 7 (2017), 1-9.
- 28.Z. Aghili, N. Nasirizadeh, A. Divsalar, S. Shoeibi, P. Yaghmaei, A nanobiosensor composed of exfoliated graphene oxide and gold nano-urchins, for detection of GMO products. *Biosen. Bioelectron.* 95 (2017), 72-80.
- 29.F. Aghaei, S. M. Seifati, N. Nasirizadeh, Development of a DNA biosensor for detection of phenylketonuria based on screen-printed gold electrode and hematoxylin. *Anal. Method.* 9 (2017), 966-973.
- 30.S. Hajhosseini, N. Nasirizadeh, M. S. Hejazi, P. Yaghmai, A sensitive DNA biosensor fabricated from gold nanoparticles and graphene oxide on a glassy carbon electrode. *Mater. Sci. Eng. C.* 61 (2016), 506–515.
- 31.A. Asadzadeh-Firouzabadi, H. R. Zare, N. Nasirizadeh, Electrochemical biosensor for detection of target dna sequence and single-base mismatch related to helicobacter pylori using chlorogenic acid as hybridization indicator. *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) B43-B48.
- 32.D. A. Skoog, D. M. West, Principles of instrumental analysis, saunders philadelphia, 1980, 500 – 534
- 33.Y. Liu, X. He, Y. Fu, D. D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* 284 (2016), 1317–1327.
- 34.C. A. Martinez-Huitle, M. A. Rodrigo MA, I. Sirés, O. Scialdone, Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.* 115 (2015), 13362–13407.
- 35.R. Salazar, M. S. Ureta-Zanartu, C. Gonzalez-Vargas, C. do Nascimento Brito, C. A. Martinez-Huitle, Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway, *Chemosphere*, 198 (2018), 21-29.
- 36.S. Jafari, M. Dehghani, N. Nasirizadeh, Developing a highly sensitive electrochemical sensor using thiourea-imprinted polymers based on an MWCNT modified carbon ceramic electrode. *J. Electroanal. Chem.* 802 (2017), 139–146.
- 37.B. Habibi, M. Abazari, M. H. Pournaghi-Azar, Simultaneous determination of codeine and caffeine using single-walled carbon nanotubes modified carbon-ceramic electrode. *Colloid. Surface. B.* 114 (2014), 89-95.
- 38.N. Djafarzadeh, M. Safarpour, A. Khataee, Electrochemical degradation of three reactive dyes using carbon paper cathode modified with carbon nanotubes and their simultaneous determination by partial least square method. *Korean J. Chem. Eng.* 31(2014), 785-793.
- 39.D. Rajkumar, B. J. Song, J. G. Kim, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes Pigm.* 72(2007), 1-7.