

حذف ماده رنگزای کاتیونی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی و الکترودهای کربنی اصلاح شده با اکسیدگرافن احیا شده به روش الکتروفنتون ناهمگن

عبداله غلامی آکردي^۱، سیده‌هژیر بهرامی^{۲*}، مختار آرامی^۳، نوید نورمحمدی^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱/۲۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰

چکیده

در این پژوهش، حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی با استفاده از روش الکتروفنتون ناهمگن مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور از الکترودهای کربنی اصلاح شده با اکسیدگرافن احیاشده، استفاده شد. اکسید گرافن ابتدا به روش هامر تولید شد و سپس توسط احیاکننده‌های شیمیایی به اکسید گرافن احیاشده تبدیل گردید. به منظور تولید یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} که منجر به تولید ذرات فعالی مانند رادیکال هیدروکسیل و آب اکسیژنه می‌شود، از نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 استفاده شد. از Na_2SO_4 به عنوان الکترولیت برای افزایش جریان درون محلول استفاده شد. همچنین عوامل تاثیرگذار بر روی فرآیند الکتروفنتون مانند pH، جریان محلول (میلی آمپر)، مقدار نانوذرات مغناطیسی (mg/l) و غلظت ماده رنگزا (mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایشات رنگبری نشان داد که الکترودهای اصلاح شده، قابلیت بالایی در حذف مواد رنگزای کاتیونی در pH های اسیدی و قلیایی دارد. به طوری که قادر به حذف ماده رنگزا با بازده ۹۹٪ در pH اسیدی و بازده ۹۸٪ در pH قلیایی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه است. مقدار بهینه برای pH، غلظت ماده رنگزا، جریان و مقدار نانوذرات مغناطیسی به ترتیب ۳، ۱۰ mg/l، ۰.۰۶ آمپر و ۰.۰۸ گرم به دست آمد. همچنین برای نشان دادن موفقیت آمیز بودن اصلاح الکترودهای کربنی در بالا بردن انتقال الکترونی بین محلول و الکترودها از آزمون ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: ماده رنگزای کاتیونی، نانوذرات مغناطیسی، اکسیدگرافن احیاشده، الکتروفنتون ناهمگن.

Discoloration of Cationic Dye by Using Reduced Graphene Oxide Modified Carbon Electrode and Magnetite Nanoparticles Within Heterogeneous Electro-fenton Process

A. Gholami Akerdi, S. H. Bahrami*, M. Arami, N. Noormohammadi

Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 4413-15875, Tehran, Iran

Received: 10-11-2019

Accepted: 14-04-2020

Available online: 08-02-2021

Abstract

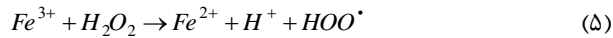
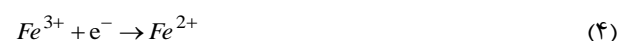
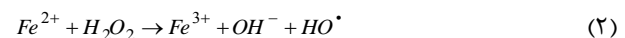
In the present research, heterogeneous electro-fenton operation was employed to remove methylene blue (MB) as a cationic dye. To reach the purpose, we used a reduced graphene oxide (rGO) modified carbon electrode. At first, GO was synthesized using modified Hummer's method, and then rGO nanoparticles were obtained by reducing GO using reducing agents such as hydrazine and ammonia. In order to produce Fe^{+2} and Fe^{+3} , magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) have been synthesized. Na_2SO_4 salt was used as an electrolyte to enhance electrical current. And also, some effective parameters such as pH, electrical current, Fe_3O_4 value and pollutant concentration were studied. The dye removal results showed that the modified electrode has a high potential for cationic dye removal in acidic and alkaline pH so that it can remove MB 99 and 98% in acidic and alkaline pH, respectively. Optimum conditions for dye concentration, magnetic amount, current intensity and pH were 10 mg/L, 0.08 g, 0.06 A and 3, respectively. Furthermore, cyclic voltammetry and dye removal tests were done. The two comparative tests were carried out in order to exhibit more electron transfer capability of the modified electrode than the bare electrode. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 1-11©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Cationic dye, Magnetic nanoparticles, Reduced graphene oxide, Heterogeneous electro-fenton.

۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائلی که امروزه، سلامت محیط‌زیست را به خطر انداخته است، آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی است [۱، ۲]. صنعت نساجی یکی از مهم‌ترین صنایعی است که نقش زیادی در آلوده کردن این منابع از راه وارد کردن انواع مواد رنگزا، سطح فعال‌ها، اسیدها و دیگر مواد پرکاربرد، دارد. فرآیندهایی از قبیل رنگرزی، مرسریزاسیون، شست‌وشو، سفیگری، تقطیر و غیره روزانه حجم بسیار زیادی از پساب‌های آلوده را وارد محیط‌های آبی می‌کند [۳، ۴]. مواد رنگزا ساختار بسیار پیچیده‌ای دارند و سالانه حدود ۷۰۰۰۰۰-۲۸۰۰۰۰ تن توسط کارخانجات تولید می‌شود که حدود ۲۸۰۰۰۰ تن از آن وارد پساب می‌شود [۵]. به علاوه، مواد رنگزا ترکیبات بسیار پایدار و مقاوم در برابر فرآیند تخریب هستند. بنابراین می‌توانند زندگی انسان‌ها و آبزیان و درکل محیط‌زیست را به مخاطره بیندازند [۶، ۷]. برای کاهش ورود پساب‌های رنگی به منابع آبی، دولت‌ها و سازمان‌ها مانند the international standards (ISO 14001, October 1996) قوانین سختگیرانه‌ای را وضع کردند [۸، ۹].

در فرآیندهای اکسایش پیشرفته، روش الکتروفنتون به دلیل حذف موثر مواد رنگزا، غیرسمی بودن مواد به کار رفته، قابلیت معدنی‌سازی کامل مواد آلاینده در زمان کوتاه، شرایط واکنش ملایم و سادگی عمیات توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱۰، ۱۱]. در این فرآیند، رادیکال هیدروکسیل (OH^*) با یک فرآیند کاتالیزوری بین فلز (مانند Fe^{+2} و Fe^{+3}) و آب اکسیژنه، تولید می‌شود [۱۲، ۱۳]. در روش‌های فنتون قدیمی آب اکسیژنه به صورت دستی به محلول اضافه می‌شد. روش فنتون قدیمی با واکنش Fe^{+2} و آب اکسیژنه برای تولید OH^* و Fe^{+3} شروع می‌شود (واکنش ۲). در ادامه با واکنش Fe^{+3} با آب اکسیژنه، Fe^{+2} دوباره تولید می‌شود (واکنش ۵) [۱۴، ۱۵]. اما برخلاف روش‌های قدیمی، در روش الکتروفنتون، آب اکسیژنه با احیا الکتروشیمیایی O_2 به صورت پیوسته و درجا تولید می‌شود (واکنش ۱). بنابراین می‌توان گفت که مزیت دیگر الکترون فنتون، عدم نیاز به نگهداری مواد خطرناکی مانند آب اکسیژنه می‌باشد. احیا الکتروشیمیایی هم‌زمان و پیوسته Fe^{+3} به Fe^{+2} و تشکیل مداوم آب اکسیژنه در کاتد موجب جلوگیری از تکرار اضافه کردن مواد به محلول و افزایش میزان حذف آلاینده‌ها شده است [۱۶، ۱۷].



الکتروفنتون به دو روش مختلف همگن و ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش فنتون همگن با مشکلاتی از قبیل تشکیل لجن آهن، محدودیت pH و هزینه اضافی برای جداسازی آهن در پایان فرآیند، مواجه است [۱۸]. اما در روش فنتون ناهمگن از آهن‌های کم محلول مانند نانوذرات فرومگناطیس که می‌تواند جایگزین مناسبی برای فنتون نوع اول باشد، استفاده می‌شود [۱۹]. در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به دلیل ارزان بودن، فراوانی، پایداری بالا، دارا بودن ماهیت زیست‌سازگاری و مساحت سطحی بالا به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰]. به علاوه، این نانوذرات به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی، جدا می‌شوند که موجب صرفه‌جویی در وقت و هزینه می‌شود. ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) نوعی اکسید آهن است که دارای ساختمان spinel می‌باشد و یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} به طور فراوان در ساختمان Fe^{+2} اکتاهدرال آن قرار دارند. این بدین معناست که یون‌های Fe^{+2} می‌توانند به طور برگشت‌پذیر در درون ساختار مگنتیت، اکسید شوند و سپس کاهش یابند. از این گذشته، فنتون ناهمگن در محدوده وسیعی از pH موثر بوده و ذرات فعال OH^* توسط آب اکسیژنه مستقل از pH محلول تولید می‌شوند [۲۱].

انتخاب جنس کاتد و آند یک گام مهم در فرآیند الکتروفنتون است، به دلیل اینکه تولید آب اکسیژنه وابستگی زیادی به ماهیت الکتروود دارد. در سال‌های اخیر، به منظور افزایش میزان رنگبری در فرآیندها الکتروشیمیایی از انواع مختلفی از الکتروود مانند استیل ضدزنگ، پلاتین، ترکیبات تیتانیوم، الماس، سرامیک و کربن استفاده شده است [۲۲]. الکتروودهای کربنی مانند کربن، گرافیت، کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و BDD قابلیت زیادی در تولید کارآمد آب اکسیژنه از راه احیا الکتروشیمیایی ملکول اکسیژن (موجود در هوا) در کاتد نشان داده‌اند [۲۳، ۲۴]. همچنین ذرات اکسیدکننده بسیار فعال OH^* در آند تشکیل می‌شوند (واکنش ۶) [۲۵].



بنابراین جنس الکتروود نقش مهمی را در تولید ذرات اکسیدکننده و بازده فرآیند الکتروفنتون دارد. الکتروود کربنی به دلیل ارزان بودن، بازده بالا و رسانایی الکتریکی بالا به میزان زیادی در فرآیندهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. آقای سودو^۱ و همکارانش گزارش کرده‌اند که الکتروودهای کربنی در مقایسه با الکتروودهای نیکل، سرب، استیل ضدزنگ و مس کاتد بهتری هستند. نوع الکتروود می‌تواند روی اکسایش مستقیم و غیرمستقیم ترکیبات

1- Sudoh

فراهم شده بود. ماده رنگزای متیلن آبی با وزن ملکولی ۳۱۹,۸۵ گرم بر مول و طول موج جذب بیشینه ۶۶۵ نانومتر از شرکت سیبا خریداری شد. نانو لوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شده در این مقاله از شرکت نوترینو با درجه خلوص بالاتر از ۹۵٪، طول حدود ۲۰ میکرومتر و قطر خارجی ۳۰ الی ۵۰ نانومتر تهیه گردید. در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب دیونیزه شده و آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- سنتز اکسیدگرافن احیاشده

نانوذرات اکسید گرافن با روش اصلاح شده هامر سنتز شد. ابتدا ۳ گرم پودر گرافیت به مخلوطی از اسیدسولفوریک (۳۶۰ میلی‌لیتر) و اسید فسفریک (۴۰ میلی‌لیتر) اضافه شد. سپس ۱۸ گرم پتاسیم پرمنگنات به محلول اضافه شد. دمای محلول به دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و در طول یک شب به طور مداوم هم زده شد. سپس ۳ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به ترکیب اضافه شد و سپس این محلول از یک صافی نایلونی عبور داده شد. سر انجام ذرات جامد به دست آمده دو بار با آب دیونیزه شستشو داده شد. ذرات به دست آمده اکسید گرافیت نام دارد که در صورت پخش شدن با دستگاه فراصوت، محلول اکسید گرافن با رنگ قهوه‌ای به دست می‌آید. در ادامه ۲۰۰ میلی‌گرم اکسید گرافن، درون ۲۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته شد و توسط دستگاه فراصوت پخش شد. برای احیا و تبدیل آن به اکسیدگرافن احیاشده، ۱۰۰ میکرولیتر هیدرازین و ۵۰۰ میکرولیتر به دیسپرس قهوه‌ای رنگ اکسیدگرافن اضافه و یک شب هم زده شد. در نهایت تبدیل به یک محلول سیاه رنگ می‌شود که با صاف کردن آن، ذرات اکسیدگرافن احیاشده به دست می‌آید [۳۱].

۲-۳- آماده‌سازی و اصلاح الکتروده کربنی با اکسیدگرافن احیاشده و نانولوله‌های کربنی

در ابتدا، سطح الکتروده کربنی با ابعاد $3 \times 5 \times 110 \text{ mm}^3$ با کاغذ سنباده صاف و یک‌دست شد. سپس در درون محلول‌های سود ۱۰٪، اسید نیتریک و استن، هر کدام به مدت ۵ دقیقه به طور جداگانه غوطه‌ور شد تا آماده‌سازی شیمیایی سطوح انجام شود. سپس اکسید گرافن احیاشده و سطح فعال کاتیونی با نسبت ۲ به ۱ در آب دیسپرس شدند. مرحله ترسیب با استفاده از منبع تغذیه (ESCORT power supply, 3060 TD Dual Tracking, Taiwan) و جریان مستقیم با اعمال ولتاژی معادل ۱۷ ولت به محلول بالا به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. با این کار الکتروده گرافیتی کاند، با نانو ذرات اکسیدگرافن احیاشده، اصلاح شد. برای بیرون کشیدن سطح فعال‌های اضافی از سطح الکتروده اصلاح شده، الکتروده درون محلول بی‌کربنات (۰,۰۱ مولار) قرار داده شد. در انتها، الکتروده اصلاح شده با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک گردید. برای

اثر بگذارد [۲۶، ۲۷]. برای افزایش رسانایی الکتریکی الکترودها می‌توان آن‌ها را با مواد مختلفی مانند پلیمر، نانوذرات، اکسید آهن و مواد کربنی اصلاح نمود. اکسیدگرافن احیاشده به عنوان یکی از اعضا خانواده کربن، توجهات زیادی را به دلیل خصوصیات برجسته‌ای مانند مساحت سطحی بالا، رسانایی الکتریکی خوب، پایداری شیمیایی بالا و برهم‌کنش الکترونی خوب در فصل مشترک الکتروده محلول، در زمینه‌هایی از قبیل حسگر، کاتالیزور، نانومواد، ابرخازن‌ها و غیره به خود جلب کرده‌است [۲۸، ۲۹].

امروزه روش اکسایش الکتروکاتالیزوری با سرعت فزاینده‌ای به منظور تخریب ترکیبات آلی موجود در پساب‌های صنعتی به کار برده می‌شود. طی چنین فرآیندی، ترکیبات آلی به مواد معدنی مانند آب و دی‌اکسید کربن و برخی ترکیبات دیگر تبدیل می‌شوند. اکسایش الکتروشیمیایی به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم صورت می‌گیرد. در روش اکسایش مستقیم، ترکیبات آلی به طور مستقیم با الکتروده تبادل الکترونی انجام می‌دهند و ساختار آنها دگرگون می‌شود. در روش غیرمستقیم، ترکیبات آلی از طریق واکنش با مواد اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسیل که در طی فرآیند الکتروشیمیایی ایجاد می‌شود، تخریب می‌شوند [۳۰]. سازوکار تخریب ترکیبات در واکنش‌های ۱-۸ به نمایش گذاشته شده است.



در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدگرافن احیاشده به روش هامر تولید شد. سپس با روش الکتروشیمیایی بر روی الکتروده کربنی ترسیب داده شد. در ادامه برای انجام فرآیند الکتروفنتون، نانوذرات مغناطیسی ناهمگن Fe_3O_4 بر پایه روش الکتروشیمیایی در محلول آبی با به‌کارگیری الکتروده کربنی اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی به عنوان کاتد و یک الکتروده آهن به عنوان آنده، تولید شد. سرانجام الکتروده کربنی اصلاح شده با اکسیدگرافن احیاشده برای حذف ماده رنگزای متیلن آبی، به کار برده شد. به علاوه، عوامل تاثیرگذار بر فرآیند الکتروفنتون مانند pH، غلظت ماده رنگزا، غلظت نانوذرات Fe_3O_4 و جریان الکتریکی مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

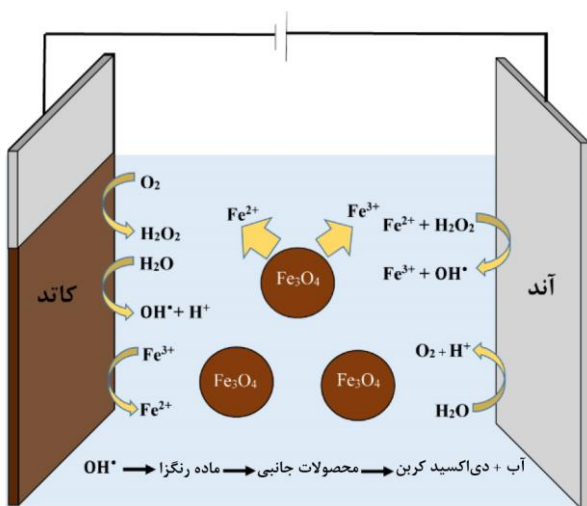
پودر گرافیت مورد استفاده از شرکت سراج تهیه شد. اسید سولفوریک ۹۸٪، اسید فسفریک ۹۶٪، اسید کلریدریک ۳۰٪، استن و اتانل از شرکت مرک خریداری شده بودند. نمک Na_2SO_4 ، پتاسیم پرمنگنات، پراکسید هیدروژن و سطح فعال کاتیونی CTAB از شرکت لوباشیمی

$$\frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 = (\%) \text{ میزان حذف رنگزا} \quad (9)$$

در رابطه ۹، A_0 جذب ماده رنگزا در زمان صفر، A_t میزان جذب ماده رنگزا بعد از گذشت زمان t می‌باشد. از سوی دیگر با استفاده از میدان مغناطیسی نانو ذرات اکسید آهن باقی‌مانده در محلول نیز برای استفاده مجدد به آسانی جدا می‌شوند.

۲-۶- آزمون‌های شناسایی

ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده و الکترودهای اصلاح شده، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) JSM-6700F, JEOL, Japan) بررسی شد. طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نانوذرات برای شناسایی گروه‌های عاملی، با استفاده از دستگاه (Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR Spectrometer) در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ، استفاده شد. طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات با استفاده از دستگاه (Equinox 3000) با ولتاژ مولد ۴۰ کیلو ولت و جریان مولد ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده ۱۰-۱۱۰، بررسی شد. ویژگی مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج (VSM) ساخت شرکت مغناطیس کوپر مرکز رشد دانشگاه کاشان، بررسی شد.



شکل ۱: طرح‌واره فرآیند الکتروفتون.

اصلاح الکترودهای CNT با ولتاژ ۱۷،۵ ولت در ۱۵ دقیقه، استفاده شد. در ضمن نسبت CNT به CTAB نسبت ۲ به ۱ در نظر گرفته شد.

۲-۴- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

الکترودهای کربنی با ابعاد $4 \times 3 \times 180$ میلی‌متر به عنوان کاتد و الکتروده آهن به عنوان آنود در فرآیند الکتروشیمیایی سنتز، مورد مصرف قرار می‌گیرد. با استفاده از کاتد اصلاح شده و آنود آهن در محیط آبی (آب مقطر) فرآیند الکتروشیمی با ولتاژ ثابت (V) ۲۵ در مدت ۶ ساعت انجام می‌شود. پس از اتمام فرآیند، محلول به مدت ۶ ساعت در معرض میدان مغناطیسی قرار گرفته تا جداسازی نانوذرات مغناطیس اکسید آهن Fe_3O_4 تولید شده به طور کامل صورت گیرد. شستشوی این نانو ذرات جهت خالص سازی طی چندین مرحله با آب مقطر و آب دیونیزه انجام می‌شود. به این صورت که ابتدا ۳ تا ۵ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شده و در مرحله بعد پس از شستشوی اولیه با آب دیونیزه، با استفاده از حمام فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه نانو ذرات همراه آب دیونیزه هم زده شده و به صورت محلول دیسپرس در می‌آیند. پس از جداسازی این ذرات با استفاده از آهن‌ربا ۵ مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شده و سپس در آن با دمای 120°C خشک می‌شود.

۲-۵- فرآیند رنگبری

همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، فرآیند رنگبری الکتروفتون درون یک ظرف شیشه‌ای به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر که حاوی ماده رنگزای متیلن آبی، نانوذرات مغناطیس Fe_3O_4 و ۰،۰۵ مول از نمک Na_2SO_4 با pH خاص، انجام شده است. تنظیم pH با استفاده از اسید سولفوریک ۰،۱ مولار و سود ۰،۱ مولار تنظیم می‌شد. از الکتروده کربنی به عنوان آنود و الکتروده کربنی اصلاح شده با rGO به عنوان کاتد که در فاصله ۳ سانتی‌متری از هم ثابت شده بودند، استفاده شد. برای انجام فرآیند الکتروفتون، کاتد و آنود به منبع تغذیه متصل شد. هوادهی از طریق سنگ هوادهی که در زیر ظرف شیشه‌ای قرار داشت، صورت گرفت. از ماده رنگزای متیلن آبی در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، از نانوذرات Fe_3O_4 با مقادیر ۰،۰۲، ۰،۰۴، ۰،۰۶، ۰،۰۸ و ۰،۱ گرم، از مقادیر جریان الکتریکی ۰،۰۲، ۰،۰۶، ۰،۱، ۰،۱۴ و ۰،۱۸ آمپر در pH‌های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ استفاده شد. فرآیند رنگبری الکتروفتون به مدت ۲ ساعت انجام شد. نانوذرات موجود در نمونه‌ها با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی به مدت نیم ساعت جدا می‌شوند و سپس، میزان حذف ماده رنگزا، با اندازه‌گیری جذب نمونه‌های گرفته شده در خلال فرآیند رنگبری، در طول موج بیشینه جذب (۶۶۵ نانومتر) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (UNICO 2100) ساخت چین، و قرار دادن در رابطه ۹ محاسبه شد.

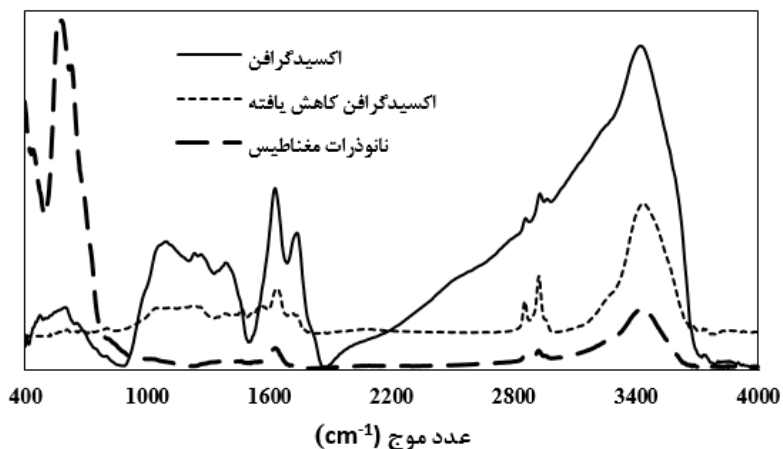
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج شناسایی

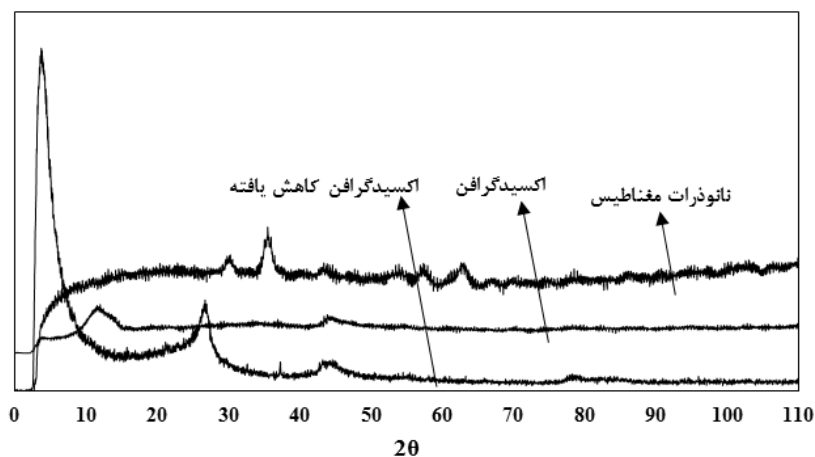
شکل ۲، طیف FT-IR نانوذرات اکسیدگرافن، اکسیدگرافن احیاشده و نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. در شکل ۲(آ) پیک پهن موجود در محدوده $2400-3600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به OH- اسید کربوکسیلیک است. پیک‌های جذبی در 1625 و 1733 cm^{-1} می‌تواند به ترتیب مربوط به $C=O$ و $C=C$ کششی باشد. سیگنال‌های موجود در 1383 و 1083 cm^{-1} به ترتیب متعلق به C-O-C (اپوکسی) و C-O کششی است [۳۲]. در شکل ۲(ب) که مربوط به rGO است، پیک‌های مختص گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، بسیار ضعیف یا حذف شده‌اند. در شکل ۳(ج) (نانوذرات Fe_3O_4) پیک تیز در 567 cm^{-1} می‌تواند به Fe-O نسبت داده شود. همچنین پیک موجود در 444 cm^{-1} نشانگر ارتعاشات

کاتیون‌های اکتاهدرال و تتراهدرال در ساختار نانوذرات مغناطیس است [۳۳].

شکل شماره ۳، طیف پراش پرتو ایکس (XRD) اکسیدگرافن احیا شده، اکسیدگرافن و نانوذرات مغناطیس را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به نانوذرات مغناطیس، وجود پیک‌هایی در 35.4 ، 43.1 و 56.9 که به ترتیب متعلق به طرح‌های (220) ، (311) ، (400) و (422) می‌باشند، تشکیل این نانوذرات را ثابت می‌کند. همان‌گونه که در شکل ۳(GO) مشخص است، پیک موجود در $2\theta = 11.7^\circ$ مربوط به طرح بلوری (002) است [۳۴، ۳۵]. همچنین در شکل ۳ (rGO) پیک موجود در 26.9 درجه تایید کننده ساختار اکسیدگرافن احیاشده است [۳۶].



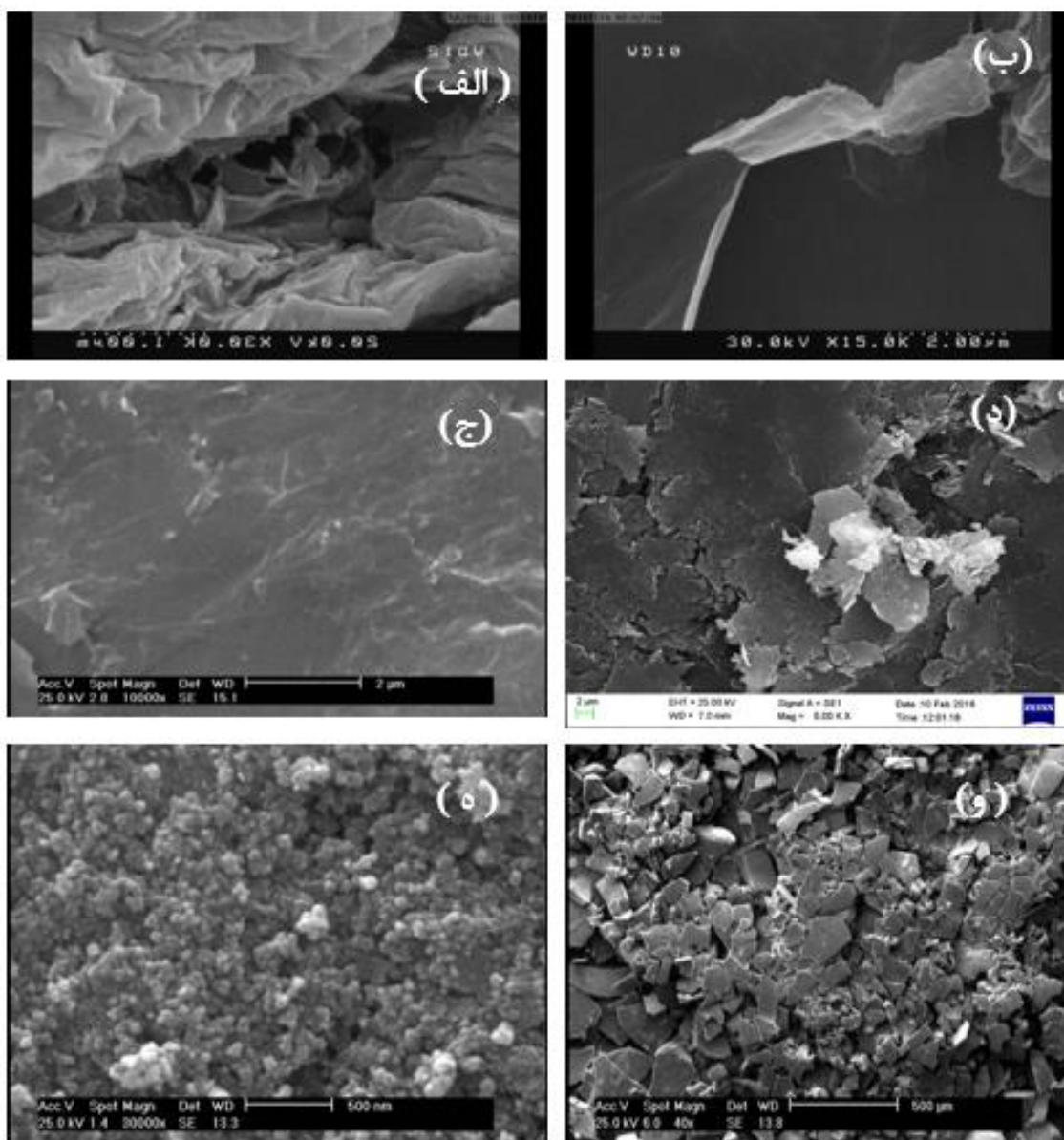
شکل ۲: طیف زیر قرمز نانوذرات.



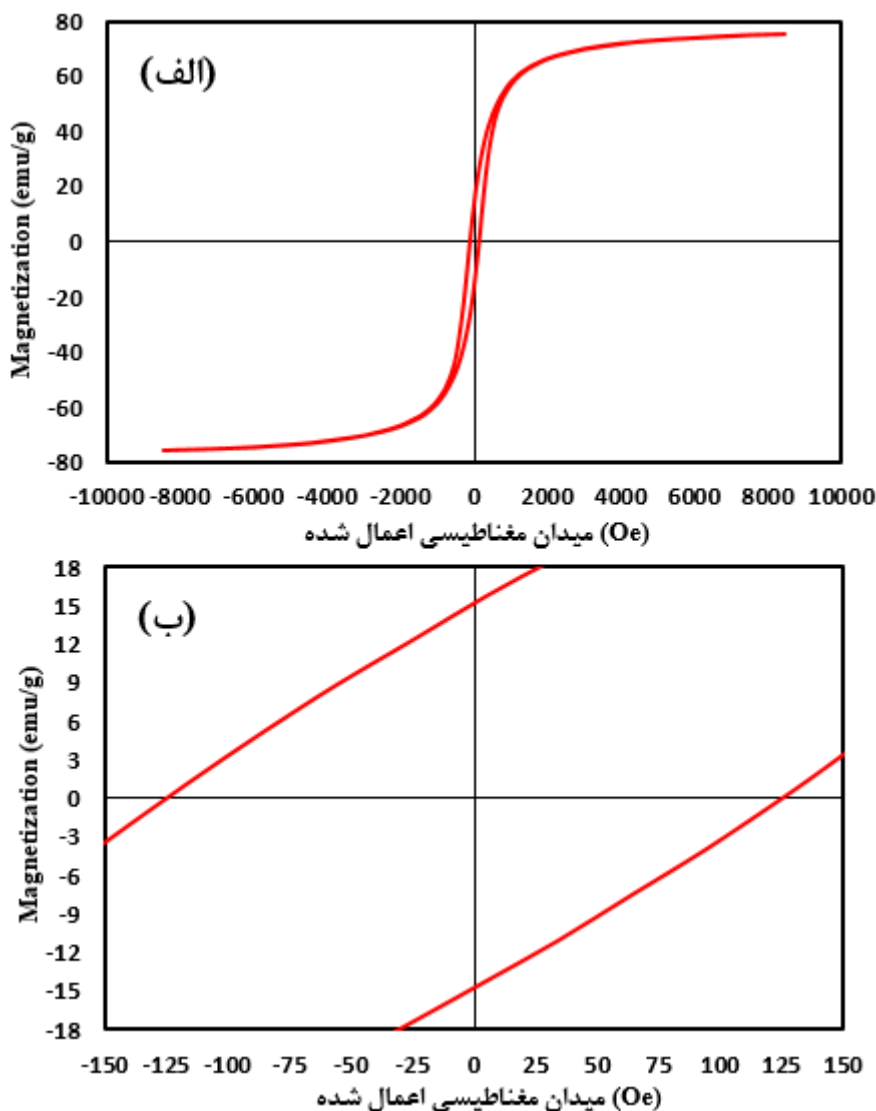
شکل ۳: طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات.

اعمال شده (H) و میزان مغناطیس شدن را نشان می‌دهد. افزایش شدیدی در شیب منحنی مغناطیس با افزایش میدان مغناطیسی از صفر تا ۸۰۰۰ (Oe)، مشاهده می‌شود. به خوبی مشخص است که در نقطه ۸۰۰۰ (Oe) و ۷۵ (emu/g) اشباع در مغناطیس شدن رخ می‌دهد [۳۷، ۳۸]. شکل ۵ (ب) مربوط به حلقه هیستریزس است که اطلاعاتی در مورد مقادیر مغناطیس باقی‌مانده و وادارندگی به ما می‌دهد که به ترتیب دارای مقادیر ۱۵ Oe و ۱۲۵ emu/g هستند. شکل ۵ بیانگر این مطلب است که نانوذرات مغناطیس دارای خواص فرومغناطیس هستند.

ریخت‌شناسی نانوذرات اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاشده و نانوذرات مغناطیس در تصاویر الکترونی شکل ۴ نشان داده شده است. تصاویر به خوبی نشان می‌دهد که سنتز این نانوذرات موفقیت‌آمیز بوده است. همچنین تصاویر ۴ (ج) و (د) نشان می‌دهد که نانوذرات GO و rGO به خوبی روی الکتروود کربنی ترسیب داده شده‌اند. ضمناً تصاویر نانوذرات مغناطیس با بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۴ (ه) و (و) نشان داده شده است. خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 توسط دستگاه مغناطیس‌سنج مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵، ارتباط بین میدان مغناطیسی



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی: (الف) نانوذرات اکسیدگرافن، (ب) نانوذرات اکسیدگرافن احیاشده، (ج) الکتروود کربنی اصلاح نشده، (د) الکتروود کربنی اصلاح شده با rGO، (ه) و (و) نانوذرات مغناطیس.



شکل ۵: نمودار (الف) VSM و (ب) حلقه هیستریزس نانوذرات مغناطیس.

H₂O تبدیل می‌شود، بنابراین قابلیت اکسیدکنندگی آن کاهش می‌یابد. برخی از پژوهش‌ها نشان دادند که در pHهای کمتر از ۳ به دلیل واکنش Fe³⁺ با آب اکسیژنه، بازتولید یون Fe²⁺ کاهش می‌یابد. در pHهای پایین، آب اکسیژنه با به دست آوردن یک پروتون به H₃O²⁺ که یک الکترون‌پذیر است، تبدیل می‌شود [۴۰]. در نتیجه، نرخ برهم‌کنش H₂O₂ و Fe²⁺ بسیار کاهش می‌یابد و منجر به کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود. از طرف دیگر همان‌گونه که در شکل ۶ (الف) مشاهده می‌شود در pHهای قلیایی (۹ و ۱۱) با افزایش بازده رنگبری در فرآیند الکتروفنتون مواجه هستیم که به دلیل ساختار ویژه Fe₃O₄ می‌باشد. ریگو و همکارانش نیز در بررسی تخریب ماده رنگزا به روش الکتروفنتون، اشاره کردند که با افزایش pH، قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل کاهش می‌یابد [۴۱].

۲-۳- بررسی عوامل تاثیرگذار در فرآیند الکتروفنتون

۲-۳-۱- اثر pH

ثابت شده است که pH تاثیر بسیار زیادی بر فرآیندهای اکسایش پیشرفته به ویژه الکتروشیمیایی دارد. در این قسمت، آزمایش‌ها در محدوده ۱۱-۳ انجام شد. بر مبنای مشاهدات، بیشترین میزان رنگبری متیلن آبی در pH=۳ (۹۹٪) به دست آمد. در pHهای بالاتر از ۳، بازده رنگبری کاهش می‌یابد. چون میزان تولید رادیکال هیدروکسیل که در نتیجه کاهش نرخ کاتالیز شدن آب اکسیژنه است، کاهش می‌یابد [۳۹]. به علاوه، در pHهای بالاتر از ۳ میزان تولید یون‌های نامحلول Fe³⁺ کاهش یافته و به جای آن یون‌های هیدروکسید Fe³⁺ که فعالیت کمتری دارند، تولید می‌شوند که در نتیجه غلظت یون‌های Fe²⁺ کاهش می‌یابد. نتایج شکل ۷ نشان می‌دهد که در pHهای بالای ۳، آب اکسیژنه ناپایدار است و به O₂ و

که با افزایش غلظت ماده رنگزا، درصد رنگبری کاهش یافته است. با افزایش غلظت ماده رنگزا از ۱۰ به ۵۰ mg/l، درصد رنگبری از ۹۹,۷۹ به ۹۴,۷۳ کاهش یافته است. با افزایش غلظت ماده رنگزا، هنگامی که سایر عوامل تاثیرگذار ثابت باشند، مقدار اکسیدکننده‌ها ثابت می‌ماند. به عبارت دیگر نسبت اکسیدکننده‌ها به ملکول‌های ماده رنگزا در حال کاهش می‌باشد. بنابراین، این میزان رادیکال‌های هیدروکسیل قادر نخواهند بود که به راحتی در غلظت‌های بالاتر ماده رنگزا، فرآیند تخریب را انجام دهند.

۳-۲-۴- اثر نانوذرات مغناطیس (Fe₃O₄)

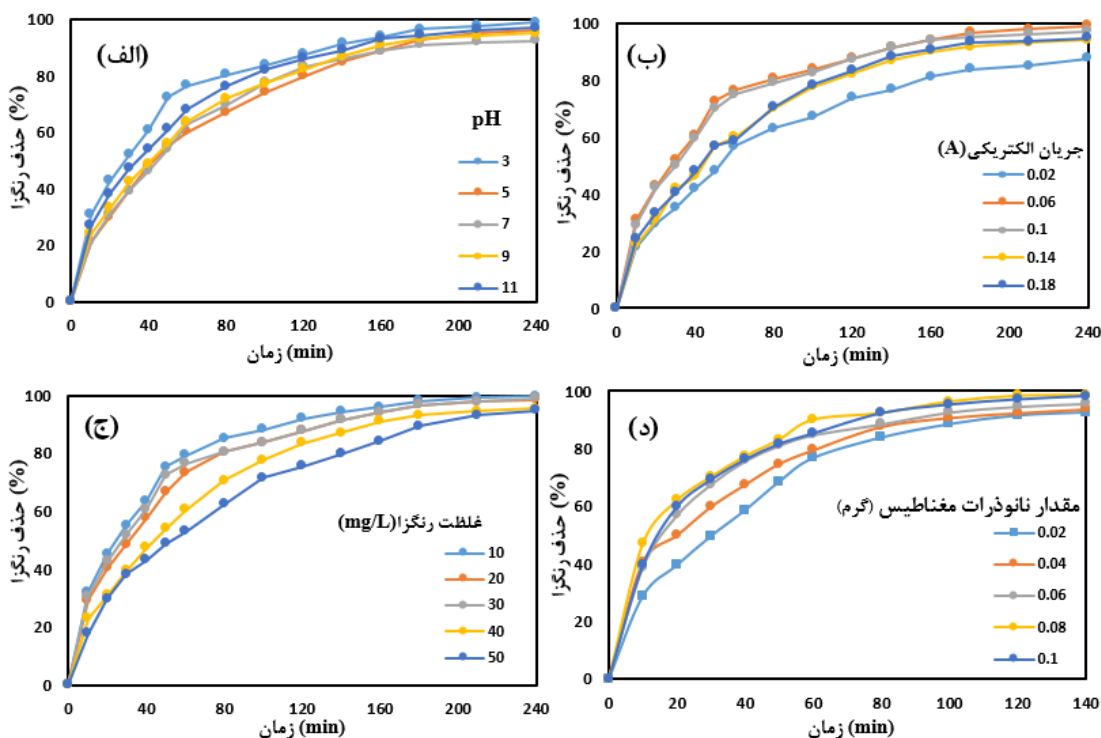
با افزودن نانوذرات مغناطیس به محلول رنگبری به عنوان کتالیزور، عملیات فنتون آغاز می‌شود. برای بررسی اثر نانوذرات مغناطیس، از مقادیر ۰,۰۲، ۰,۰۴، ۰,۰۶، ۰,۰۸ و ۰,۱ گرم در pH=۳ استفاده شد. با توجه به شکل ۶ (د) می‌توان گفت که افزایش نانوذرات مغناطیس باعث افزایش بازده رنگبری شده است. این افزایش تا یک مقدار مشخصی ادامه دارد ولی از یک غلظت مشخص به بعد، افزایش محسوسی در بازده رنگبری مشاهده نمی‌شود. افزایش بازده رنگبری می‌تواند به دلیل افزایش یون Fe²⁺ در اثر افزایش Fe₃O₄ باشد. مقدار بهینه برای نانوذرات مغناطیس در این نمودار ۰,۰۸ به دست آمده است که در آن درصد رنگبری ۹۸,۷۱٪ بوده است و در مقدار ۰,۱ افزایش معناداری در رنگبری مشاهده نمی‌شود.

۳-۲-۳- اثر جریان الکتریکی

جریان الکتریکی یکی از مهم‌ترین عواملی است که بر میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در محلول تاثیر می‌گذارد. بر اثر جریان الکتریکی ملکول‌های اکسیژن در کاتد احیا و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند. هرچه جریان الکتریکی بیشتر باشد، منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر و همچنین تولید یون‌های Fe²⁺ و Fe³⁺ بیشتر و در نتیجه بازده رنگبری بیشتر می‌شود [۴۲]. برای پی بردن به میزان تاثیر جریان الکتریکی در این تحقیق، از محدوده جریان ۰,۰۲-۰,۰۶ آمپر استفاده شد که نتایج آن در شکل ۶ (ب) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش جریان الکتریکی، میزان رنگبری نیز افزایش می‌یابد. می‌توان اینگونه توجیه کرد که با افزایش جریان الکتریکی، مقدار H₂O₂ تولیدشده و در نتیجه مقدار اکسیدکننده رادیکال هیدروکسیل بیشتر می‌شود (واکنش‌های ۱ و ۲). نتایج به‌دست آمده در مطالعه ژانگ و همکارانش برای رنگبری محلول ماده رنگزای اسیدی نشان داد که با افزایش جریان الکتریکی، به دلیل افزایش یون‌های Fe²⁺ و H₂O₂، درصد رنگبری نیز افزایش می‌یابد [۴۳].

۳-۲-۳- اثر غلظت ماده رنگزا

ماده رنگزای متیلن آبی با غلظت‌های مختلف برای اندازه‌گیری میزان بازده الکتروفنتون، به کارگرفته شد. نتایج شماره ۶ (ج) نشان می‌دهد

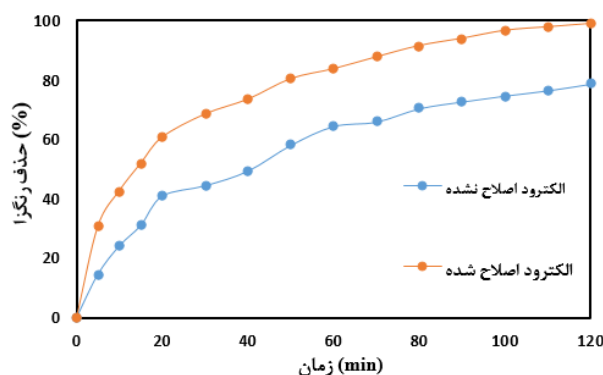


شکل ۶: تاثیر: (الف) pH، (ب) جریان الکتریکی، (ج) غلظت ماده رنگزا و (د) نانوذرات مغناطیس Fe₃O₄ بر بازده رنگبری متیلن آبی.

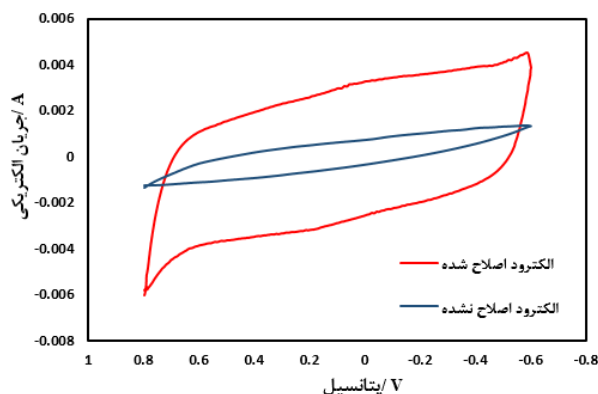
این عدم افزایش معنادار می‌تواند به علت تجمع نانوذرات مغناطیس درون محول رنگبری باشد. به علاوه، می‌توان گفت که در بالاتر از این غلظت بهینه، یون‌های Fe^{+2} و رادیکال‌های هیدروکسیل با یکدیگر برهم‌کنش دارند و Fe^{+2} به مقدار زیادی در واکنش با ماده رنگزا مصرف شده است [۴۴]. وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ برای تخریب ۴-کلروفنول از کامپوزیتی که شامل نانوذرات Fe_3O_4 بود، استفاده کردند. در این تحقیق با افزایش غلظت نانوذرات تا ۲ g/l، میزان رنگبری افزایش یافت. ولی در غلظت‌های بالاتر از ۲ g/l، میزان رنگبری کاهش یافت. یکی از دلایل این کاهش، تجمع نانوذرات بیان شد، چون موجب کاهش مساحت سطحی و در نتیجه مکان‌های فعال این نانوذرات می‌شود.

۳-۳- تاثیر اصلاح الکتروود

برای پی بردن به اثر اصلاح الکتروود بر روی بازده رنگبری، میزان رنگبری توسط الکتروود کربنی اصلاح نشده و الکتروود اصلاح شده با اکسیدگرافن احیاء شده با هم مقایسه شد. آزمایش رنگبری با ۰,۰۸ گرم



شکل ۷: مقایسه درصد رنگبری بین الکتروود کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده.



شکل ۸: نمودار ولتامتری چرخشی الکتروود اصلاح نشده و الکتروود اصلاح شده با اکسیدگرافن اصلاح شده.

1- Cyclic voltammetry

میزان رنگبری ۹۹٫۹۳٪ در شرایط $\text{pH}=3$ ، غلظت رنگزای ۱۰ میلی گرم برلیتر، جریان ۰٫۰۶ آمپر و غلظت نانوذرات ۰٫۰۸ به دست آمد. در انتها برای اثبات افزایش انتقال الکترونی بین محلول و الکترواد اصلاح شده، از آزمایش ولتامتری چرخشی استفاده شد. این آزمایش نشان داد که اصلاح الکترواد با نانوذرات اکسید گرافن احیاشده تاثیر زیادی در افزایش رسانایی الکترواد دارد.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه صنعتی امیرکبیر جهت حمایت مالی اش تقدیر و تشکر به عمل می آید.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، بازده فرآیند رنگبری به روش الکتروفنتون، توسط اصلاح الکترواد کربنی به روش الکتروشیمیایی افزایش داده شد. نانوذرات اکسیدگرافن احیاشده از روش هامر تهیه شد. نانوذرات مغناطیس که به عنوان کاتالیست واکنش فنتون ناهمگن استفاده شد، به روش الکتروشیمیایی در محیط آبی تولید شد. در ادامه عوامل تاثیر گذار بر روی فرآیند رنگبری متیلن آبی مانند pH ، غلظت ماده رنگزا، مقدار نانوذرات مغناطیس و مقدار جریان الکتریکی بررسی شد. سپس برای بررسی تاثیر اصلاح الکترواد، آزمون مقایسه رنگبری بین الکترواد اصلاح نشده و الکترواد اصلاح شده انجام شد که نشان داد اصلاح الکترواد، ۲۱٪ بازده رنگبری را افزایش داده است. بیشترین

۵- مراجع

- O. Iglesias, M. F. de Dios, T. Tavares, M. Sanromán, M. Pazos, Heterogeneous electro-Fenton treatment: preparation, characterization and performance in groundwater pesticide removal. *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015), 276-282.
- ع.غ. آکریدی، س. ه. بهرامی، م. آرامی، ا. پژوتن، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط الکترواد اصلاح شده با نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم-اکسیدگرافن و بهینه سازی به روش روبه-پاسخ. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۱۳۹۶، ۲۰۲-۱۸۷.
- A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview. *Rsc Advances*. 4 (2014), 37003-37026.
- K. Radha, V. Sridevi, K. Kalaivani, Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. *Bioresource Technol.* 100 (2009), 987-990.
- A. Sharma, B. K. Lee, Synthesis and characterization of anionic/nonionic surfactant-interceded iron-doped TiO_2 to enhance sorbent/photo-catalytic properties. *J. Solid State Chem.* 229 (2015), 1-9.
- Shamsi Kasmaei, M. K. Rofouei, M. E. Olya, S. Ahmed Kinetic and Thermodynamic Studies on the Reactivity of Hydroxyl Radicals in Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Processes Prog. Color Colorants Coat. 13 (2020), 1-10
- Seidmohammadi, Gh. Asgari, A. Dargahi, M. Leili, Y. Vaziri, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A. Mobarakian, A. Bagheri, S. B. Nazari Khanghah, A. Keshavarzpour A Comparative Study for the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Novel Activated Carbon Based Adsorbents Prog. Color Colorants Coat. 12 (2019), 133-144
- A. F. Caliman, C. Cojocaru, A. Antoniadis, I. Poullos, Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO_2 suspensions. *J. Hazard. Mater.* 144 (2007), 265-273.
- F. He, W. Hu, Y. Li, Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium. *Chemosphere*. 57 (2004), 293-301.
- W. Liu, Z. Ai, L. Zhang, Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 257-264.
- اسلامی، م. مرادی، ف. قنبری، ح. راعی شکتابی، بررسی عملکرد فرآیند الکتروفنتون برای حذف رنگ از فاضلاب واقعی نساجی براساس شاخص ADMI، نشریه علمی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۲)، ۱۸۰-۱۷۳.
- L. Xu, J. Wang, Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012), 10145-10153.
- وکیلی تجربه، ح. گنجی دوست، ب. آینی، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای آزویی اسید قرمز ۱۴ از آب به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۱ (۱۳۹۸)، ۷۵-۸۷.
- C. Zhang, M. Zhou, G. Ren, X. Yu, L. Ma, J. Yang, F. Yu, Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway. *Water Res.* 70(2015), 414-424.
- M. S. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C. Aravindakumar, M. A. Oturan, Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. *Chemosphere*. 117(2014), 447-454.
- K. Ayoub, S. Nélieu, E. D. Van Hullebusch, J. Labanowski, I. Schmitz-Afonso, A. Bermond, M. Cassir, Electro-Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution. *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011), 169-176.
- S. Song, M. Wu, Y. Liu, Q. Zhu, P. Tsiakaras, Y. Wang, Efficient and Stable Carbon-coated Nickel Foam Cathodes for the Electro-Fenton Process. *Electrochim. Acta.* 176 (2015), 811-818.
- J. Shen, Y. Li, Y. Zhu, Y. Hu, C. Li, Aerosol synthesis of Graphene- Fe_3O_4 hollow hybrid microspheres for heterogeneous Fenton and electro-Fenton reaction. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016), 2469-2476.
- B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO_2 as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176 (2010), 569-574.
- M. Wang, G. Fang, P. Liu, D. Zhou, C. Ma, D. Zhang, J. Zhan,

- Fe₃O₄@ β-CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol-4 (CP), *Applied Catalysis B: Environmental*, 188 (2016), 113-122.
21. W. Wang, Y. Liu, T. Li, M. Zhou, Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 242 (2014), 1-9.
22. E. Rosales, M. Pazos, M. Longo, M. Sanromán, Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 62-67.
23. P. Nidheesh, R. Gandhimathi, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*. 299 (2012), 1-15.
24. S. Kourdali, A. Badis, A. Boucherit, Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and monitoring of treated water toxicity using catalase. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 110 (2014), 110-120.
25. H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 145 (2007), 227-232.
26. M. Sudoh, H. Kitaguchi, K. Koide, Electrochemical production of hydrogen peroxide by reduction of oxygen. *J. Chem. Eng. Japan*. 18 (1985), 409-414.
27. A. ElMekawy, H. M. Hegab, D. Losic, C. P. Saint, D. Pant, Applications of graphene in microbial fuel cells: The gap between promise and reality. *Renewable Sustainable Energy Rev.* (2016).
28. C. M. van Genuchten, S. R. Bandaru, E. Surorova, S. E. Amrose, A. J. Gadgil, J. Peña, Formation of macroscopic surface layers on Fe (0) electrocoagulation electrodes during an extended field trial of arsenic treatment. *Chemosphere*. 153 (2016) 270-279.
29. C. Gao, Z. Guo, J.-H. Liu, X.-J. Huang, The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. *Nanoscale*. 4 (2012), 1948-1963.
30. S. Song, L. Zhan, Z. He, L. Lin, J. Tu, Z. Zhang, J. Chen, L. Xu, Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010), 614-621.
31. R. K. Upadhyay, N. Soin, G. Bhattacharya, S. Saha, A. Barman, S.S. Roy, Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Mater. Lett.* 160 (2015), 355-358.
32. Y. Cong, M. Long, Z. Cui, X. Li, Z. Dong, G. Yuan, J. Zhang, Anchoring a uniform TiO₂ layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013), 400-407.
33. K. Chen, G. H. Wang, W. B. Li, D. Wan, Q. Hu, L. L. Lu, Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chinese Chem. Lett.* 25 (2014), 1455-1460.
34. L. Hou, Q. Zhang, F. Jérôme, D. Duprez, H. Zhang, S. Royer, Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 739-749.
35. S. Valizadeh, M. Rasoulifard, M. S. Dorraji, Modified Fe₃O₄-hydroxyapatite nanocomposites as heterogeneous catalysts in three UV, Vis and Fenton like degradation systems. *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014), 358-366.
36. H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H. M. Ang, M. O. Tade, S. Wang, Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants, *ACS Appl. Mater. Interfac.* 4 (2012), 5466-5471.
37. H. A. E. A. Rahdar, H. Arabi, Preparation of super paramagnetic iron oxide nanoparticles and investigation their magnetic properties. (2016).
38. T. Harifi, M. Montazer, A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation. *Sep. Purif. Technol.* 134 (2014), 210-219.
39. J. J. Pignatello, Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992), 944-951.
40. C. Badellino, C. A. Rodrigues, R. Bertazzoli, Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006), 856-864.
41. F. E. F. Rêgo, A. M. S. Solano, I. C. da Costa Soares, D. R. da Silva, C.A.M. Huitle, M. Panizza, Application of electro-Fenton process as alternative for degradation of Novacron Blue dye. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014), 875-880.
42. X. Yu, M. Zhou, G. Ren, L. Ma, A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton. *Chem. Eng. J.* 263 (2015), 92-100.
43. H. Lin, H. Zhang, X. Wang, L. Wang, J. Wu, Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution. *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014), 533-540.
44. C. T. Wang, W. L. Chou, M. H. Chung, Y. M. Kuo, COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination*. 253 (2010), 129-134.
45. Y. Liu, L. Liu, J. Shan, J. Zhang, Electrodeposition of palladium and reduced graphene oxide nanocomposites on foam-nickel electrode for electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *J. Hazard. Mater.* 290 (2015), 1-8.
46. X. Lin, Y. Ni, S. Kokot, A novel electrochemical sensor for the analysis of β-agonists: the poly (acid chrome blue K)/graphene oxide-nafion/glassy carbon electrode. *J. Hazard. Mater.* 260 (2013), 508-517.