

Removal of Acidic Dye by Electrochemical Method Using Polymeric Nanofiber Containing Reduced Graphene Oxide Nanoparticles and Catalyst

Seyed Ali Hosseini Moradi¹, Majid Amirzadeh²

1- Department of Physics, Khatam al-Anbia Air Defense University (PBUH), P.O. Box: 178183513, Tehran, Iran

2- Department of Physics, Imam Ali University, P.O. Code: 1317893471, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 01-10-2023

Accepted: 19-12-2023

Available online: 21-01-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.4.2.7

Keywords:

Nanofibrous cathode

Polyaniline

Magnetic nanoparticles

Reduced graphene oxide

Heterogeneous electro-fenton

ABSTRACT

In this study, to remove the acidic blue 92 during the heterogeneous electro-fenton process, the electrospinning method produced a nanofiber layer and used it as the cathode. Polyaniline/nylon66 nanofiber (PANI/PA66) was produced by the electrospinning method to produce such a nanofibrous electrode. Reduced graphene oxide nanoparticles were added to the polymeric solution to improve the conductivity of the nanofibrous electrode and the dye removal percentage. Magnetic iron nanoparticles were also used as fenton catalysts (PANI/PA66/rGO/Fe₃O₄). The optimal electrospinning conditions were determined by response surface methodology. Electro fenton process for dye removal was carried out in a two-electrode system using PANI/PA 66 / rGO 6 % / Fe₃O₄ as a cathode in 120 minutes, and the highest dye removal percentage achieved was 91.78 %. Also, the effect of selecting essential parameters on the dye removal efficiency, such as pH, initial dye concentration, and Fe₃O₄ dosage, was investigated.



حذف رنگ‌زای اسیدی به روش الکتروشیمیایی با استفاده از نانوالیاف پلیمری حاوی نانو ذرات اکسیدگرافن احیاشده و کاتالیزور

سیدعلی حسینی‌مرادی^۱، مجید امیرزاده^۲

۱- مربی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیاء(ص)، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۸۱۸۳۵۱۳

۲- دانشجوی دکترا، دانشکده علوم پایه، دانشگاه افسری امام علی(ع)، تهران، ایران، کد پستی: ۱۳۱۷۸۹۳۴۷۱

چکیده

در این تحقیق به منظور حذف رنگ‌زای اسیدی آبی ۹۲ طی فرایند الکتروفنتون ناهمگن، یک لایه نانوالیافی که به روش الکتروریسی تولید شد، به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تولید چنین الکتروود نانولیفی، نانوالیاف پلی‌آنیلین/نایلون ۶۶ (PANI/PA66) با روش الکتروریسی تولید شد. به منظور بهبود رسانایی الکتروود نانولیفی و افزایش درصد حذف رنگ‌زا، نانوذرات اکسیدگرافن احیاشده به محلول پلیمری به منظور الکتروریسی اضافه شد. همچنین از نانوذرات آهن مغناطیسی به عنوان کاتالیزور فنتون (PANI/PA66/rGO/Fe₃O₄) استفاده شد. شرایط بهینه الکتروریسی با روش رویه-پاسخ (RSM) تعیین شد. فرآیند الکتروفنتون برای حذف رنگ‌زا در یک سامانه دو الکتروودی با استفاده از نانوالیاف PANI/PA 66 / rGO 6 % / Fe₃O₄ به عنوان کاتد در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد و بیشترین درصد حذف رنگ‌زا به دست آمده ۹۱٫۷۸ بود. همچنین، تأثیر برخی عوامل مهم بر بازده حذف رنگ‌زا مانند pH، غلظت اولیه رنگ‌زا و غلظت Fe₃O₄ مورد بررسی قرار گرفت.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۷/۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۲۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۱/۱

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.4.2.7

واژه‌های کلیدی:

کاتد نانولیفی

پلی‌آنیلین

اکسیدگرافن احیاشده

نانوذرات مغناطیسی

الکتروفنتون ناهمگن



۱- مقدمه

کمبود آب شیرین یکی از دغدغه‌های مهم بشر است که باعث کاهش منابع آب آشامیدنی، خطرات زیست‌محیطی و تغییرات آب و هوایی شده است. رشد جمعیت، شهرنشینی و صنایع منجر به افزایش قابل توجه حجم تخلیه فاضلاب شده است که توسعه موثر فناوری‌های مقرون به صرفه تصفیه فاضلاب را ضروری کرده است (۱، ۲). در بین صنایع، صنایع نساجی مقدار قابل توجهی از پساب‌های رنگی را که ۵۴ درصد پساب‌های نساجی را در جهان تشکیل می‌دهد، وارد محیط‌زیست می‌کنند (۳). تخلیه پساب‌های حاوی رنگ‌زا به محیط‌زیست باعث آلودگی محیط‌زیست، به خطر افتادن آبریزان و مسائل مربوط به سلامت انسان می‌شود (۴). علاوه بر این، مقررات زیست‌محیطی نیز برای اعمال محدودیت برای رهاسازی فاضلاب به محیط‌زیست تنظیم شده است. بنابراین تصفیه مناسب قبل از رهاسازی فاضلاب در محیط یک ضرورت است (۵). فناوری‌های مکرر مورد استفاده برای حذف رنگ‌زاهای مصنوعی از فاضلاب به سه فرایند عمده زیستی، فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند (۶). در میان روش‌های جدید تصفیه فاضلاب شیمیایی که در حال حاضر استفاده می‌شود، فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs) به دلیل توانایی آنها در تجزیه انواع مختلف آلاینده‌ها بدون افزودن معرف‌های شیمیایی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (۷). از موثرترین این فرایندها می‌تواند به الکتروکواولیشن، اکسایش آندی و الکتروفنتون (EF) اشاره کرد (۸). تولید مداوم الکتروشیمیایی H_2O_2 ، که منجر به حذف حمل و نقل آن، افزودن مواد شیمیایی کمتر و سازگاری بیشتر فرایند با محیط‌زیست می‌شود، مزایایی است که امروزه EF را به یک فناوری تصفیه فاضلاب بسیار کارآمد تبدیل می‌کند (۹، ۱۰). در سامانه EF، H_2O_2 به طور مداوم با کاهش مولکول‌های O_2 در کاتد تولید می‌شود (رابطه ۱). در واکنشی که به عنوان فنتون شناخته می‌شود، یون‌های Fe^{2+} به عنوان کاتالیزور با H_2O_2 تولید شده در محل واکنش می‌دهند تا رادیکال‌های هیدروکسیل عامل اکسیدکننده قوی (OH^*) را تولید کنند، با ترکیبات آلی مختلف واکنش داده و طبق رابطه ۲ آنها را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند. علاوه بر این، بازسازی یون‌های Fe^{2+} به طور مداوم با کاهش یون‌های Fe^{3+} در سطح کاتد انجام می‌شود که از تشکیل لجن Fe^{2+} جلوگیری می‌کند (رابطه ۳) (۱۱-۱۳). عواملی مانند pH محلول، مواد کاتد، دوز کاتالیزور فنتون می‌توانند بر کارایی فرایند (EF) تأثیر بگذارند (۱۴).



جنس کاتد یک عامل ضروری در فرایند الکتروفنتون است زیرا تشکیل H_2O_2 به شدت به آن بستگی دارد. بنابراین ایجاد یک کاتد مناسب از اهمیت بالایی برخوردار است. مواد مختلفی در طول سالیان متمادی به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفته یا اصلاح شده‌اند (۱۵). مواد فلزی همراه با مواد کربنی موضوع برخی از تحقیقات به‌عنوان یک ماده کاتدی بوده است (۱۶). مواد کربنی مانند نمود گرافیتی (۱۷)، گرافن (۱۸)، اسفنج کربن (۱۹)، فیبر کربن (۲۰) و نانولوله‌های کربنی (CNTs) (۲۱) انواع دیگری از مواد کربنی هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد مانند سازگاری با محیط‌زیست، رسانایی بالا و پایداری خوب به طور گسترده به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفتند. نوع دیگری از مواد کاتدی که باید در نظر گرفته شود، الکترودهای پلیمری رسانا است که امروزه مورد توجه قرار گرفته است. ویژگی‌های انحصاری این الکترودهای پلیمری، مانند سطح بالای واکنش‌دهنده‌های کوچک، هدایت یون-الکترون به دلیل پیوندهای غیرکووالانسی و فعال بودن الکتروشیمیایی، آنها را از الکترودهای فلزی متمایز می‌کند. همچنین ساختار شیمیایی این الکترودها مکان‌های کاتالیزوری خاصی ایجاد می‌کند که به تسریع واکنش‌های الکتروکاتالیستی مانند کاهش CO_2 و O_2 کمک می‌کند (۲۲، ۲۳).

پلی‌آنیلین (PANI) یک پلیمر ذاتا رسانا (ICPs) با کاربردهای متنوعی از جمله در حس‌گرها، ابرخازن‌ها، باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی و دستگاه‌های خوردگی است. PANI به دلیل سنتز ساده، خواص الکتریکی عالی، ویژگی ضد خوردگی مناسب، خواص اکسید-احیا، برگشت‌پذیری پروتونه شدن آسان، پایداری حرارتی و محیطی و قیمت مقرون به صرفه، به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است و توجه زیادی را در بین سایر پلیمرهای ذاتا رسانا به خود جلب کرده است (۲۷، ۲۸). علاوه بر این، PANI به دلیل تخلخل و مساحت سطحی بالا، حلقه‌های بنزنوئید و کینوئید و بار مثبت تولید شده در جریان پروتونه‌سازی، مکان‌های مستعد برهم‌کنش زیادی با آلاینده‌ها دارد (۲۹).

با توجه به ویژگی الکتروکاتالیستی گفته شده برای الکترودهای ICPS، خمنکو و همکارانش، کاهش اکسیژن این الکترودها را بررسی کرده‌اند. مطالعات آنها وجود فعالیت الکتروکاتالیستی به سمت کاهش اکسیژن و تولید الکترونی H_2O_2 در ICP‌های مختلف از جمله PANI را نشان داد (۳۰). علاوه بر این، مطالعه اخیر انجام شده توسط Rabl و همکارانش، به این نتیجه رسیده است که PANI که به صورت الکتروشیمیایی سنتز شده و سپس روی یک الکترو کربنی پوشانده شده است، به عنوان یک لایه هدایت‌کننده پراکسید عمل می‌کند و از واکنش‌های ناخواسته‌ای که H_2O_2 را به H_2O تبدیل می‌کند

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

پلی آنیلین (رسانایی: 30 S/cm)، پلی آمید ۶۶ و NaOH از شرکت Sigma Aldrich خریداری شد. اسید فرمیک ۹۸ درصد، کلروفرم و اسید سولفوریک ۹۶ درصد از شرکت مرک به دست آمد. اکتیدگرافن احیاشده و نانوذرات Fe_3O_4 از Sigma Aldrich خریداری شدند. رنگزای اسیدی آبی Acid blue 92، از شرکت Ciba خریداری شده است. ساختار مولکولی و برخی مشخصات ماده رنگزای آبی اسیدی ۹۲ در جدول ۱ نشان داده شده است. در تمامی مراحل آزمایشها از آب دیونیزه شده و آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- تهیه کاتدهای نانوالیاف PANI/PA66

۲-۲-۱- تهیه محلول پلیمری

در این قسمت، براساس آزمون و خطای انجام شده بر روی الکتروروسی پذیرگی محلولهای پلیمری PANI/PA66، غلظت بهینه پلی آنیلین و نایلون ۶۶ به دست آمد. از آنجایی که افزایش غلظت نایلون ۶۶ به عنوان یک پلیمر عایق باعث کاهش رسانایی نانوالیاف الکتروروسی شده می شود، از بیشترین غلظت پلی آنیلین (۸ درصد w/v) و کمترین غلظت نایلون ۶۶ (۱۵ درصد w/v) استفاده شد تا یک لایه الکتروروسی رسانا قابل قبول به دست آید.

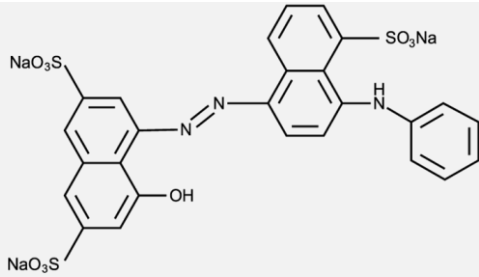
برای تهیه محلول پلیمری PANI/PA66، پلی آنیلین به حلالی متشکل از ۲۵ درصد کلروفرم و ۷۵ درصد اسید فرمیک اضافه شد. محلول به مدت ۱۵ دقیقه روی یک همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار داده شد و سپس با استفاده از حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز پراکنده شد. در مرحله بعد نایلون ۶۶ به محلول اضافه شد. یک محلول پلیمری یکنواخت با قرار دادن آن روی یک همزن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به دست آمد.

جلوگیری می کند. در نتیجه، بازده احیای O_2 به H_2O_2 به طور قابل توجهی در دراز مدت بهبود می یابد (۳۱). اخیراً مطالعات متعددی در فرایند (EF) انجام شده است که در آن از پلی آنیلین در ساختار الکتروود استفاده شده است، مانند: الکتروود فولاد ضدزنگ اصلاح شده با نانوکامپوزیت PANI/CNT (۳۲)، نمود گرافیت اصلاح شده با استفاده از نانوالیاف کربن نیتروژن-دوپ شده به دست آمده از PANI (۳۳) و الکتروود CFP/PANI/ Fe_3O_4 با ساختار سه لایه (۳۴).

در این مقاله، یک کاتد جدید EF، متشکل از نانوالیاف پلی آنیلین/نایلون ۶۶/اکتیدگرافن احیاشده/نانوذرات مغناطیسی ($PANI/PA66/rGO/Fe_3O_4$) برای اولین بار از طریق الکتروروسی، تولید شد. وجود Fe_3O_4 به عنوان کاتالیزور EF در ساختار کاتد الکتروروسی شده، به جای پخش شدن در محلول رنگبری از آلودگی ثانویه جلوگیری می کند. یکی دیگر از ویژگی های برجسته، ساختار متخلخل است که باعث افزایش سطح ویژه برای انجام واکنشها در سطح کاتد مانند تولید الکتروشیمیایی H_2O_2 توسط احیای اکسیژن، می شود. نایلون ۶۶ (PA66) برای تسهیل فرایند الکتروروسی با PANI ترکیب شده است (۳۵). پس از بهینه سازی شرایط الکتروروسی به روش رویه-پاسخ (RSM)، مقادیر مختلفی از اکتیدگرافن احیاشده و نانوذرات مغناطیسی در ساختار لایه الکتروروسی شده بهینه شده، استفاده شد و سپس تأثیر کاتد بر میزان تولید H_2O_2 در یک راکتور الکتروشیمیایی بررسی شد. غلظت Fe_3O_4 ، pH، پساب شبیه سازی شده و غلظت ماده رنگزای آبی اسیدی ۹۲ به عنوان متغیرهای تأثیرگذار بر عملکرد حذف رنگزا در فرایند EF مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱: ساختار شیمیایی و مشخصات رنگزای آبی اسیدی ۹۲.

Table 1: Chemical structure and characteristics of acid blue dye 92.

| Chemical structure | Molecular weight | Maximum absorption wavelength (nm) |
|--|------------------|------------------------------------|
|  <p>$C_{26}H_{16}N_3Na_3O_{10}S_3$</p> | 695.59 | 570 |

۳-۲- الکترورسی و طراحی آزمایش

برای ساخت نانوالیاف PANI/PA66 از روش الکترورسی استفاده شد. محلول پلیمری در یک سرنگ پلاستیکی ۱۰ میلی لیتری با یک سوزن گیج ۱۹ بارگذاری شد. از یک فویل آلومینیمی ۱۰×۱۰ سانتی متری برای جمع آوری نانوالیاف استفاده شد. الکترورسی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت انجام شد. سپس لایه نانولیفی به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. به منظور بهینه سازی متغیرهای الکترورسی برای تولید نانوالیاف PANI/PA66 با کمترین قطر از روش رویه- پاسخ (BBD) استفاده شد. روش طراحی آزمایش BBD در مقایسه با روش های مختلف طراحی آزمایش توجه زیادی را به خود جلب کرده است زیرا تعامل بین عوامل مختلف را در نظر می گیرد و در عین حال کمترین تعداد آزمایش را ارائه می دهد (۳۵). در این مطالعه از روش BBD با سه متغیر الکترورسی ولتاژ، سرعت و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده، در سه سطح مجزا (۱، ۰، ۱-) برای بهینه سازی شرایط الکترورسی برای ایجاد نانوالیاف با کمترین قطر استفاده کرد که در جدول ۲ نشان داده شده است. حروف "A"، "B" و "C" به ترتیب به ولتاژ، نرخ و فاصله نقطه تا جمع کننده اشاره دارند و مقادیر کدگذاری شده -۱، ۰ و ۱ مربوط به سطوح پایین،

متوسط و بالا هستند.

قطر متوسط ۵۰ لیف در هر لایه نانولیفی به دست آمده از هر آزمایش با استفاده از نرم افزار imagej اندازه گیری شد. سپس با توجه به شرایط بهینه الکترورسی به دست آمده، محلول های پلیمری PANI/PA66 حاوی درصد های مختلف اکسیدگرافن احیاء شده و نانوذرات مغناطیس از طریق الکترورسی همان گونه که به طور طرح واره در شکل ۱ نشان داده شده است، به نانوالیاف PANI/PA66/Fe₃O₄/rGO تبدیل شد.

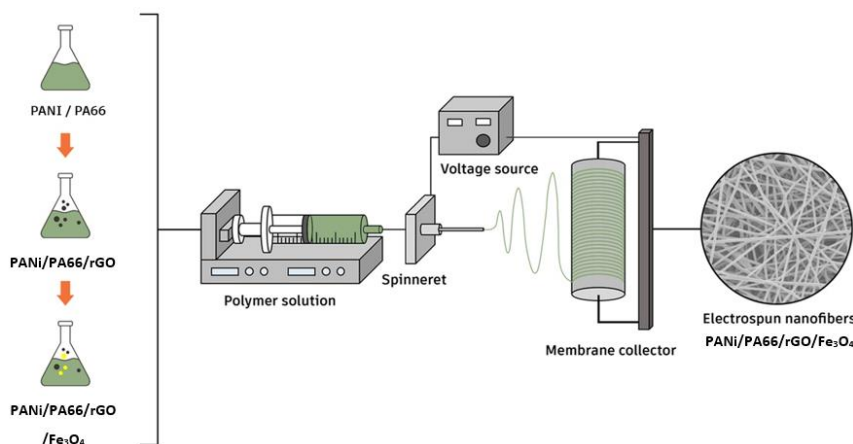
۳-۲- سیستم الکتروشیمیایی

آزمایش ها در یک راکتور دو الکترودی ۲۵۰ میلی لیتر حاوی NaCl (۰,۱ مولار) به عنوان الکترولیت انجام شد. آند گرافیتی و یک کاتد نانولیفی با سطح موثر ۲۱ سانتی متر مربع در فاصله ۱ سانتی متری در داخل راکتور قرار گرفتند. یک دستگاه منبع تغذیه دیجیتالی DC، جریان ثابت مورد نیاز برای آزمایش ها را تامین می کرد. اکسیژن به داخل راکتور با سرعت ۰,۱ لیتر در دقیقه به طور مداوم تزریق شد و pH محلول های اولیه با اسید سولفوریک ۰,۱ مولار و NaOH ۰,۱ مولار تنظیم شد.

جدول ۲: مقادیر واقعی و کدگذاری شده مشخصه های انتخاب شده.

Table 2. Actual and coded values of selected parameters.

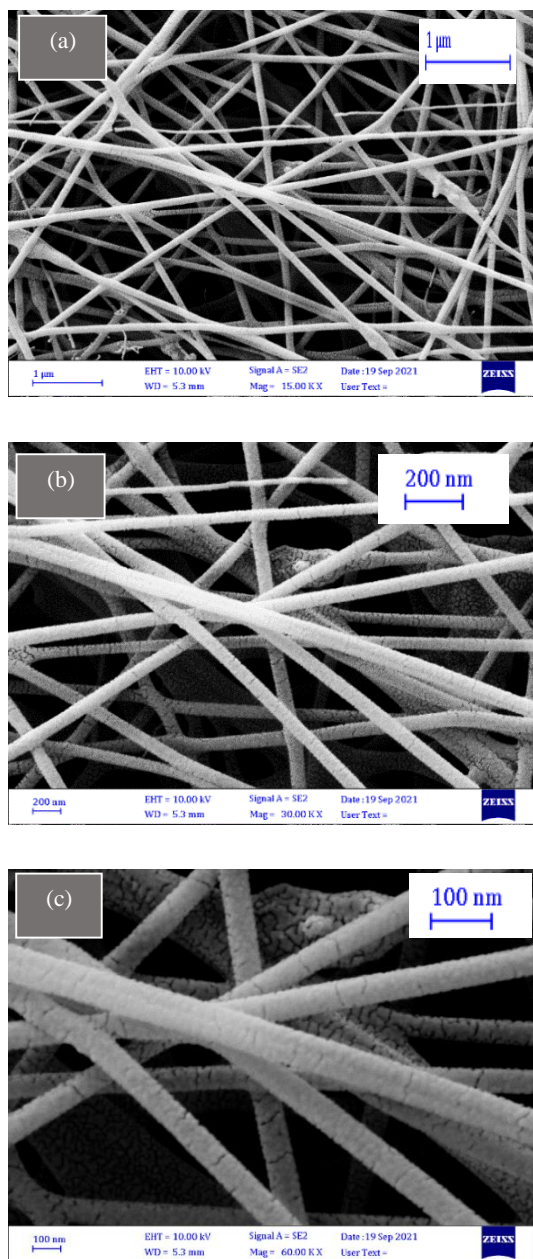
| | Coded Levels and Values | | |
|------------------------|-------------------------|-----|----|
| | -1 | 0 | 1 |
| A: Voltage (kV) | 17 | 20 | 23 |
| B: Feeding rate (ml/h) | 0.6 | 0.8 | 1 |
| C: Distance (cm) | 10 | 15 | 20 |



شکل ۱: طرح واره تهیه محلول های پلیمری و تولید نانوالیاف.

Figure 1: Schematic of preparation of polymer solutions and production of nanofibers.

استفاده از روش باکس-بنکن انجام شد. جدول ۳، تعداد ۱۷ آزمایش انجام شده و همچنین میانگین قطرهای به دست آمده از نانوالیاف را نشان می‌دهد. افزایش سطح ویژه نانوالیاف الکتروریسی شده منجر به افزایش درصد قابل دسترس آهن به عنوان کاتالیزور در ساختار نانوالیاف می‌شود و بالاترین سطح ویژه حاصل کمترین قطر به دست آمده از نانوالیاف است (۳۷).



شکل ۲: تصاویر FESEM از PANI/نایلون ۶۶.
Figure 2: FESEM images of PANI/nylon 66.

۴-۲- تعیین میزان تولید H_2O_2

به منظور تعیین غلظت بهینه rGO، کاتدهای PANI/PA66 الکتروریسی شده حاوی ۲،۱ و ۴ درصد rGO در سیستم الکتروشیمیایی شرح داده شده در بالا، در شرایط مشابه مورد استفاده قرار گرفتند. سپس غلظت H_2O_2 تولید شده در کاتدهای فوق با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis (UNICO 2100- China) بررسی شد و از اگزالات پتاسیم تیتانیم به عنوان شاخص رنگ استفاده شد (۳۶).

۵-۲- فرایند الکتروفنتون

آزمایش‌های رنگبری به روش الکتروفنتون تحت همان روبه‌هایی که در قسمت ۲-۳ در بالا توضیح داده شد، انجام شد. غلظت‌های مختلف رنگزای اسیدی آبی ۹۲ (۱۰۰-۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) که با آب مقطر تهیه شده بود و pH های مختلف (۳-۱۱) محلول رنگزا به‌عنوان متغیرهای تأثیرگذار بر بازده حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر غلظت‌های مختلف Fe_3O_4 (۰،۲-۱،۲ گرم در لیتر) به عنوان کاتالیزور فرایند الکتروفنتون بر بازده رنگبری، در ساختار نانوالیاف بررسی قرار گرفت. مدت زمان حذف ۱۲۰ دقیقه بود و نمونه برداری از راکتور هر ۲۰ دقیقه انجام می‌شد. جذب نور نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر UNICO 2100 اندازه‌گیری شد (در حداکثر طول موج جذب ماده رنگزای آبی اسیدی ۹۲ (۵۷۰ نانومتر) و مقدار رنگزایی که طی عملیات الکتروفنتون حذف می‌شود با استفاده از رابطه ۴ تعیین شد: که در آن X بازده رنگبری، A_0 جذب اولیه است، A_t جذب رنگزا پس از تخریب است.

$$R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

۶-۲- شناسایی

آزمون‌های مختلفی برای تعیین خصوصیات نانوالیاف PANI/PA66/ Fe_3O_4 /rGO مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی ریخت‌شناسی نانوالیاف، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ZEISS Sigma 300) استفاده شد. گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی نیز از طریق طیف‌سنجی فروسرخ FTIR (شرکت Thermo AVATAR) مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بهینه‌سازی کاتد الکتروریسی شده

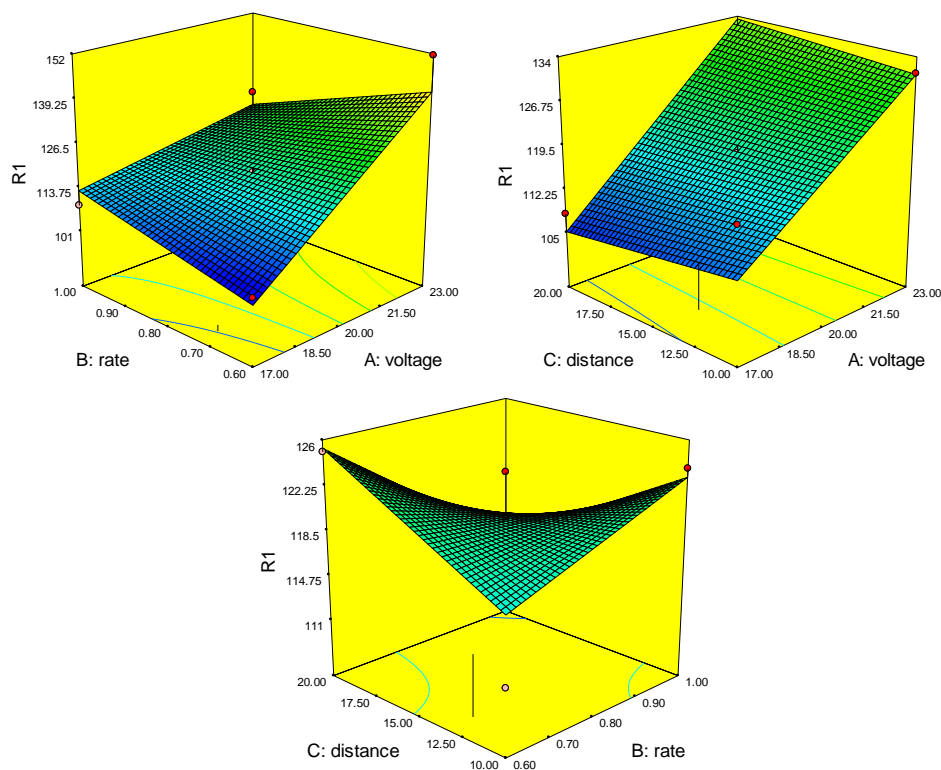
همانطور که قبلاً گفته شد، محلول‌های پلیمری PANI/PA66 برای تولید کاتد نانولیفی از طریق فرایند الکتروریسی آماده شدند. بهینه‌سازی شرایط الکتروریسی شامل ولتاژ، سرعت و فاصله با

توجه به ویژگی‌های برجسته آن از جمله سطح بالای سطح، فعالیت الکتروکاتالیستی در جهت کاهش اکسیژن و هدایت الکترونیکی فوق‌العاده بود (۳۸، ۳۹). به دنبال آن، عملکرد کاتدهای نانوالیاف پلی‌انیلین/PA66 با مقادیر مختلف rGO برای تولید H_2O_2 مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در سیستم دو الکترودی در شرایط یکسان بدون کاتالیزور آهن به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. غلظت پراکسید هیدروژن تولید شده توسط کاتدهای مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، کمترین غلظت H_2O_2 تولید شده (۴۰، ۷) میلی‌گرم در لیتر) متعلق به کاتدی است که فاقد rGO در ساختار است. کاتد متشکل از ۲ درصد rGO نتایج بیشتری (۷۳، ۲) میلی‌گرم در لیتر) نسبت به موارد ذکر شده نشان داد. با افزایش درصد rGO (۴ و ۶ درصد)، تولید H_2O_2 با بیشترین غلظت (۱۰۲، ۸) میلی‌گرم در لیتر) برای کاتد با میزان ۶ درصد rGO به دست آمد. این افزایش قابل‌توجه در غلظت H_2O_2 تولید شده به دلیل رسانایی و فعالیت الکتروکاتالیستی بالای rGO به سمت کاهش اکسیژن است. از سوی دیگر، کاهش تولید پراکسید هیدروژن به میزان ۸ درصد نسبت به ۶ درصد را می‌توان به کاهش الکتروسی‌پذیری محلول پلیمری و در نتیجه عدم یکنواختی نانولوله‌های کربنی در ساختار نانوالیاف نسبت داد (۴۰، ۴۱).

در نتیجه، نمونه شانزدهم (جدول ۳) با قطر $103,049$ (nm) و یکنواختی ایده‌آل (به دلیل داشتن کمترین انحراف استاندارد (nm)) در بین سایر نمونه‌ها به عنوان شکل کاتد بهینه انتخاب شد. که در آن ولتاژ اعمال شده روی ۱۷ کیلو ولت تنظیم شد و نرخ تغذیه محلول پلیمری روی ۰،۶ میلی‌لیتر در ساعت و فاصله نوک سوزن تا کلکتور روی ۱۵ (سانتی‌متر) تنظیم شد. با بررسی نتایج بدست آمده از شکل ۳، بدیهی است که متغیرهایی مانند نرخ تغذیه و فاصله تأثیر چندان بر قطر نانوالیاف نداشته‌اند، در حالی که تأثیر ولتاژ بر قطر قابل توجه است. اگر چه افزایش ولتاژ ممکن است باعث کشش بیشتر قطرات محلول شود، ولی ممکن است افزایش اختلاف پتانسیل باعث شتاب سریع‌تر به سمت صفحه جمع‌کننده شود، بنابراین زمان پرواز کمتری برای کشش جت قبل از ترسیب ایجاد می‌کند (۳۸). در نتیجه قطر الیاف افزایش می‌یابد و مشاهده شد که با افزایش ولتاژ از ۱۷ به ۲۳ کیلوولت، قطر نانوالیاف PANI/PA66 افزایش یافته است.

۳-۲- تعیین میزان پراکسید هیدروژن تولید شده

لایه‌های الکتروسی‌حاوی rGO با افزودن (۸، ۴، ۶، ۲) درصد وزنی rGO به نمونه بهینه به دست آمده از روش RSM تهیه شد. هدف از افزودن مقادیر مختلف rGO بهبود عملکرد کاتد الکتروسی‌سی شده با



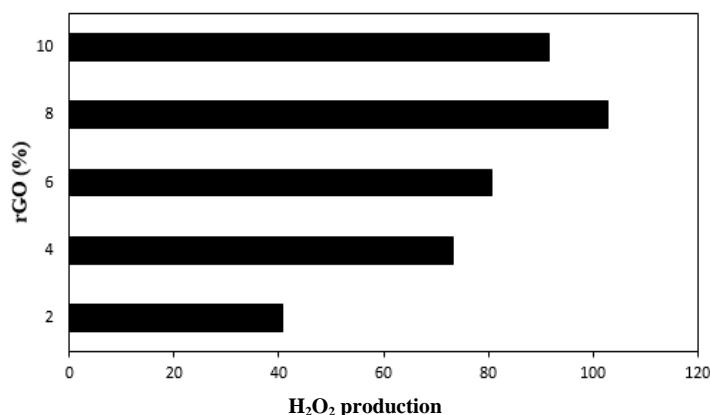
شکل ۳: نمودارهای سه‌بعدی رویه-پاسخ: تأثیر متغیرهای الکتروسی‌سی بر روی متغیر پاسخ (قطر نانوالیاف).

Figure 3: Three-dimensional process-response diagrams: the effect of electrospinning parameters on the response variable (diameter of nanofibers).

جدول ۳: شرایط آزمایش طراحی شده با طراحی Box-Behnken و پاسخ‌های مربوط به آن.

Table 3: Experimental conditions designed with Box-Behnken design and corresponding responses.

| Sample | Coded value of A | Coded value of B | Coded value of C | Response Fiber diameter (nm) |
|--------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| 1 | 1 | -1 | 0 | 151.626 |
| 2 | -1 | 0 | 1 | 108.154 |
| 3 | -1 | 1 | 0 | 108.606 |
| 4 | 1 | 1 | 0 | 127.162 |
| 5 | 0 | 1 | -1 | 123.705 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 114.441 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 116.783 |
| 8 | -1 | 0 | -1 | 117.401 |
| 9 | 1 | 0 | -1 | 131.358 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 118.440 |
| 11 | 0 | 1 | 1 | 119.326 |
| 12 | 0 | -1 | -1 | 111.563 |
| 13 | 1 | 0 | 1 | 128.344 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 113.549 |
| 15 | 0 | -1 | 1 | 125.039 |
| 16 | -1 | -1 | 0 | 103.049 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 116.321 |



شکل ۴: میزان تولید پراکسید هیدروژن با درصد‌های مختلف rGO.

Figure 4: H₂O₂ production of various percentages of rGO.

الکتروریسی به دست آمد. تصاویر FESEM از سطح کاتد نانولیفی PANI/PA66/rGO 6 % /Fe₃O₄ در شکل ۵ نشان داده شده است. برای کشف ریخت‌شناسی آن، قطر این نانوالیاف با استفاده از نرم‌افزار Image اندازه‌گیری شد. همان‌طور که نتایج به دست آمده نشان

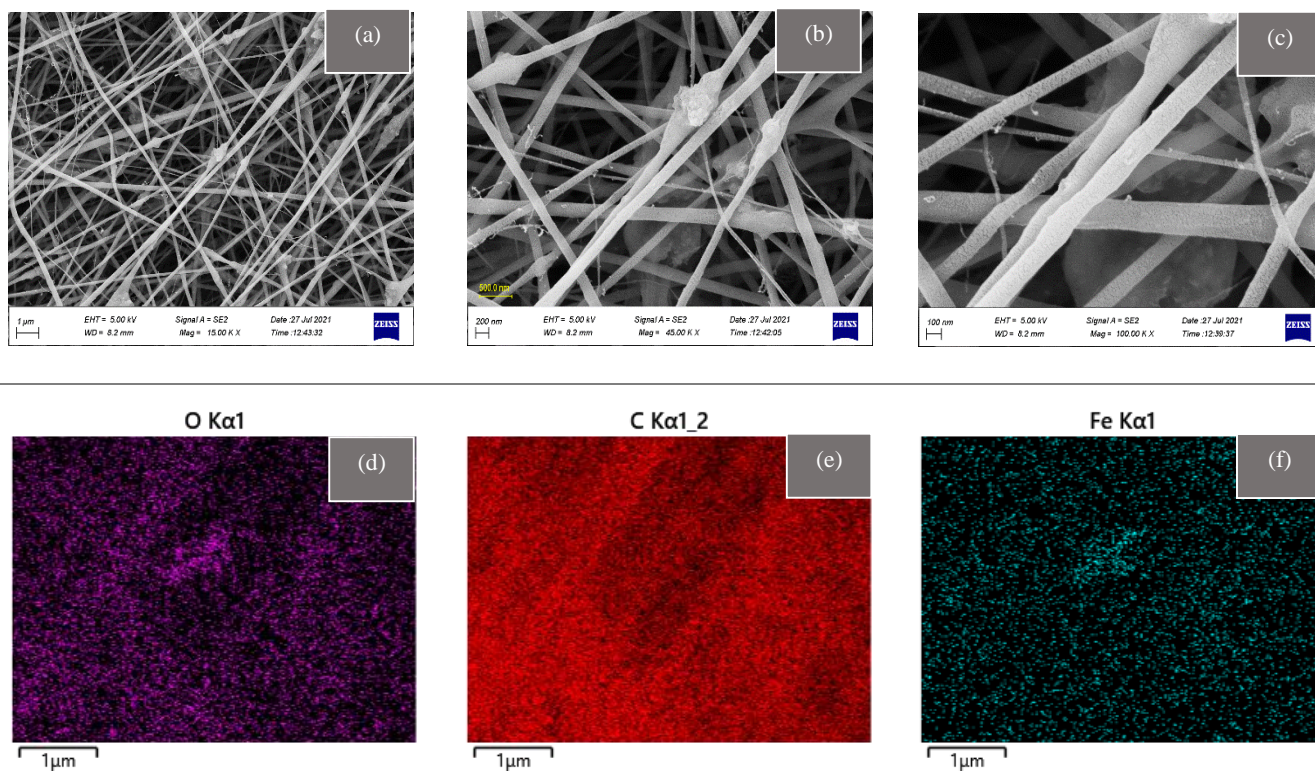
۳-۳ بررسی ساختار کاتد الکتروریسی شده همان‌طور که قبلاً گفته شد، برای تولید کاتد نانولیفی پلی‌آنیلین، محلول‌های پلیمری PANI/PA66 حاوی اکسیدگرافنی احیاشده و نانوذرات آهن در شرایط یکسان تهیه و با استفاده از فرایند

کشش C=O (آمید در نایلون) نسبت داده شد. قله‌های ۳۲۹۹ و 2930 cm^{-1} به ارتعاش کششی N-H و C-H نسبت داده می‌شود. بنابراین پیک‌های قبلی ترکیب PANI و PA66 را پیشنهاد می‌کنند. طیف زیر سرخ Fe_3O_4 نشان می‌دهد که پیک تیز در 567 cm^{-1} را می‌توان به پیوند کششی Fe-O نسبت داد. قله موجود در 444 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کاتیون‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی در شبکه Fe_3O_4 است. طیف rGO پیک قابل توجهی را نشان نمی‌دهد. پیک متوسط در 3436 cm^{-1} مربوط به کشش O-H ممکن است به دلیل وجود رطوبت در محیط اطراف نمونه باشد. طیف الکتروند $\text{PANI/PA66/Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ در فرایند تصفیه، تمام پیک‌های ذکر شده را نشان می‌دهد، که بیانگر آن است که تمام مواد ذکر شده در الکتروند حضور دارند.

می‌دهد، با افزودن اکسیدگرافن احیاشده و Fe_3O_4 ، قطر نانوالیاف از 109.049 nm به 176.84 nm افزایش یافت. افزایش قطر نانوالیاف با حضور نانوذرات و نقشه برداری EDX از نمونه‌ها که در شکل ۶ نشان داده شده است. تصاویر نشان دهنده حضور یکنواخت این نانوذرات، به ویژه Fe_3O_4 ، به عنوان کاتالیزور فنتون در ساختار نانوالیاف است.

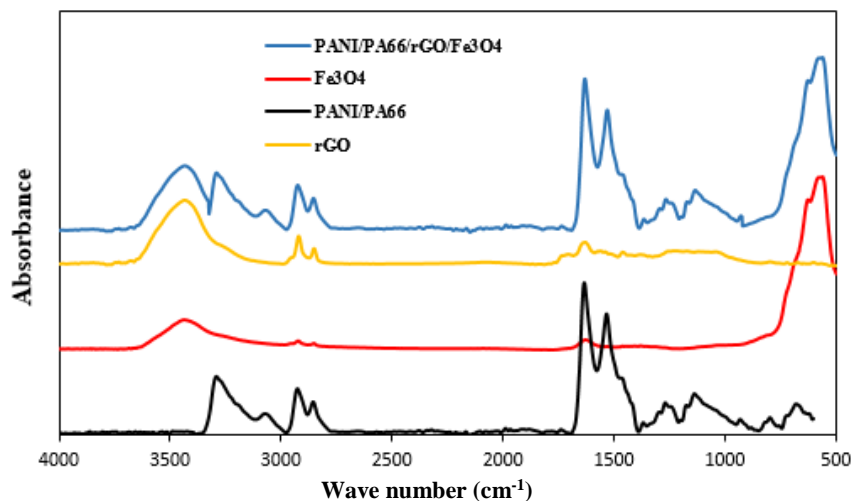
۳-۴- طیف فرسرخ

طیف فرسرخ $\text{PANI/PA66/Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ و $\text{PANI/PA66/rGO/Fe}_3\text{O}_4$ در شکل ۷ برای نمونه نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در حدود 1463 و 1535 cm^{-1} به C=C و C=N به ارتعاشات حلقه بنزنوئید و کینوئید اشاره دارند. قله تیز در 1630 cm^{-1} به



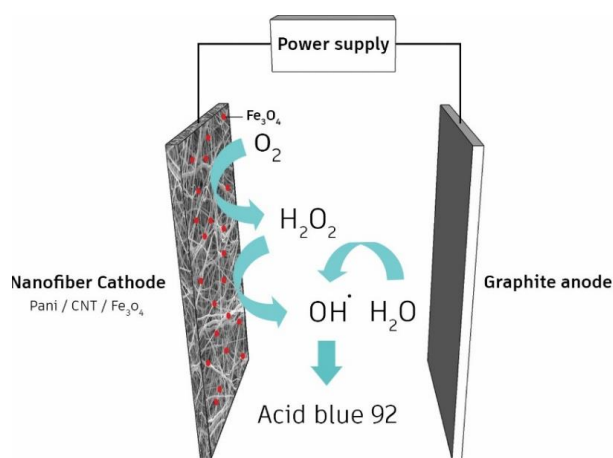
شکل ۵: تصاویر FESEM از PANI/نایلون ۶۶/ $\text{rGO/Fe}_3\text{O}_4$ و نقشه‌برداری EDX از $\text{PANI/rGO/Fe}_3\text{O}_4/\text{PA66}$ ، (۸٪ rGO و Fe_3O_4 ۱ گرم در لیتر) (d,e,f)، (a,b,c) $\text{rGO/Fe}_3\text{O}_4$ و (d) O، (e) C، (f) Fe.

Figure 5: FESEM images of PANI/Nylon 66/ $\text{rGO/Fe}_3\text{O}_4$ (a, b, and c) and EDX mapping of PANI/ $\text{rGO/Fe}_3\text{O}_4/\text{PA66}$, (8% rGO and Fe_3O_4 1g/L) (d, e, f): (O) d), C (e), and (f) Fe.



شکل ۶: طیف فرسرخ نمونه‌های موجود در الکتروود.

Figure 6: FTIR spectrum of electrode component.



شکل ۷: طرح‌واره فرایند الکتروفنتون.

Figure 7: Schematic of Electrofenton process.

در میان محصولات واسطه‌ای مختلف، محصولات آروماتیک به عنوان ترکیبات نفتیل آمین، نیتروفتیل و نفتول معمولاً به عنوان محصولات اصلی اکسیداتیو شناسایی شدند. همچنین مشخص شد که شکستن حلقه بنزن و نفتالین باعث تشکیل برخی واسطه‌های اسید فرمیک، اسید اگزالیک، اسید استیک و اسیدهای کربوکسیلیک شده است. واسطه‌ها در نهایت می‌توانند به H_2O و CO_2 تبدیل شوند.

۳-۷- تأثیر مقادیر مختلف اکسیدگرافن احیاشده (rGO)

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، اثر کاتدهای نانوالیاف حاوی rGO‌های مختلف بر بازده حذف رنگزای اسید آبی ۹۲ از طریق فرایند

۳-۵- سامانه الکتروفنتون برای فرایند رنگبری

اثر عوامل فرایند EF مانند مقدار کاتالیزور Fe_3O_4 ، غلظت اولیه ماده رنگزا و pH محلول بر کارایی رنگبری مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این روش (EF) در همان سیستم دو الکترودی انجام شد که آزمایشات تعیین غلظت H_2O_2 را انجام داد (شکل ۷). در فرایند اکسایشی، آلاینده‌های خطرناک مانند رنگزا به H_2O و CO_2 و برخی محصولات جانبی تجزیه می‌شوند. عمل اکسایش الکتروشیمیایی به دو روش مختلف اتفاق می‌افتد: (I) اکسایش مستقیم که در آن ترکیبات آلی به صورت مستقیم الکترون با الکتروود مبادله می‌کنند و به تغییر ساختار آلاینده منجر می‌شود. این اکسایش در آند انجام می‌شود. فرایند کاهش نیز در کاتد انجام می‌شود که طبق آن تبادلات الکترونی باعث از بین رفتن فام ماده رنگزا می‌شود. (II) اکسایش غیرمستقیم که در آن ترکیبات آلی تجزیه می‌شوند و سپس معدنی‌سازی ممکن است توسط عوامل اکساینده‌ای مانند رادیکال هیدروکسیل اتفاق بیافتد. پس در فرایند تخریب رنگزا رادیکال هیدروکسیل نقش مهمی را ایفا می‌کند. هر عاملی که تولید این رادیکال را افزایش دهد موجب تخریب بیشتر رنگزا خواهد شد (۴۲). در یک پژوهشی که توسط غلامی آکریدی و همکارانش (۴۲) انجام شد، طی آن تخریب رنگزای اسیدی در فرایند الکتروفنتون بررسی شد. آنها مشاهده کردند که تخریب رنگزای اسیدی در ابتدا با رادیکال هیدروکسیل شروع می‌شود. همچنین تایید کردند که در ابتدا پیوندهای $-SO_3H$ و $-N=N-$ تخریب خواهند شد. در ادامه، $-N=N-$ به $-NH_2$ و $-NO_2$ تبدیل می‌شود.

امکان‌سنجی فرایند الکترورسی انتخاب شده است. افزایش قابل توجهی در درصد حذف رنگ‌زا (۱۳,۱۸ درصد) با افزایش مقدار Fe_3O_4 و رسیدن به نقطه بهینه (۱ گرم در لیتر) به دست آمد. افزایش بیشتر در بارگذاری Fe_3O_4 باعث افزایش بازده حذف AB92 نشد. این را می‌توان به مصرف رادیکال هیدروکسیل توسط یون‌های Fe_3O_4 اضافی و عدم یکنواختی نانوذرات آهن در ساختار کاتد به دلیل سخت شدن فرایند الکترورسی با افزایش مقادیر آهن نسبت داد.

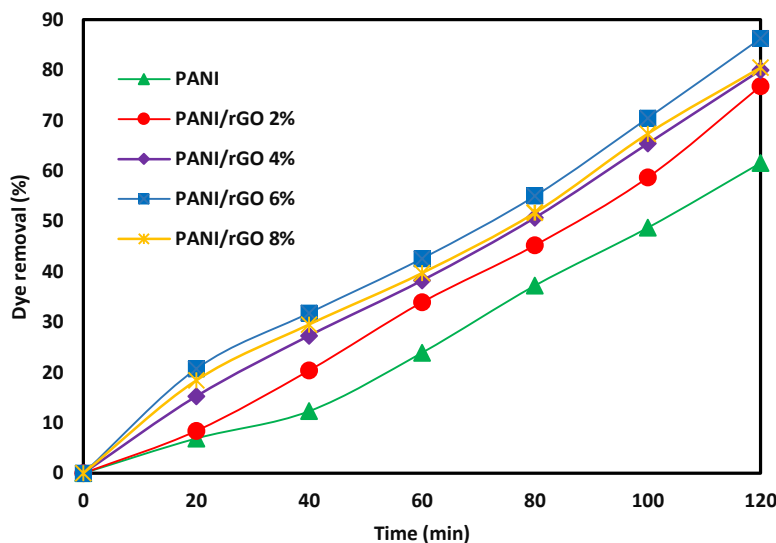


علاوه بر این، از آنجایی که نانوذرات Fe_3O_4 در ساختار گنجانده شده و بر روی سطح کاتد پراکنده شده‌اند، یک سری آزمایش در غلظت‌های مختلف Fe_3O_4 (۰,۴-۱,۲ گرم در لیتر) برای بررسی و مقایسه بازده رنگبری کاتد Fe_3O_4 / PANI/CNT8 % با کاتد PANI/CNT8 % که در آن راکتور شناور بود، انجام شد. نتایج در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که در تمام غلظت‌ها، بازده حذف رنگ در کاتد Fe_3O_4 / PANI/CNT8 % بیشتر از کاتدی است که در آن کاتالیزور فنتون در راکتور شناور است. این را می‌توان با تجمع کاتالیزور آهن شناور پس از مدتی در راکتور توضیح داد که باعث کاهش عملکرد آن در فرایند حذف رنگ‌زا می‌شود. در نتیجه، حضور یکنواخت کاتالیزور Fe_3O_4 در ساختار کاتد از مشکلات تجمع کاتالیزور و کاهش عملکرد کاتالیزور در طولانی مدت در طی فرایند فنتون جلوگیری می‌کند.

EF بررسی شد. شکل ۸ بازده حذف رنگ‌زا توسط کاتدهای نانولیفی حاوی درصد‌های مختلف rGO را با استفاده از ۰,۸ گرم در لیتر Fe_3O_4 به عنوان کاتالیزور فنتون در فرایند دو ساعته نشان می‌دهد. کمترین بازده حذف (۶۱,۵۶ درصد) Acid blue 92 متعلق به کاتدی است که هیچ rGO در ساختار ندارد. کاتد متشکل از ۲ درصد rGO کارایی بیشتری (۷۶,۸ درصد) نسبت به کاتد ذکر شده نشان داد. با افزایش درصد rGO (۴,۶ و ۸ درصد)، بازده حذف رنگ‌زا، افزایش قابل توجهی با بیشترین مقدار (۸۶,۲۳ درصد) برای کاتد با ۶ درصد rGO به دست آمد. بالاترین درصد حذف رنگ PANI/PA 66/6 % در rGO در مطابقت با نتایج به دست آمده از مقدار H_2O_2 تولید شده است. افزایش قابل توجه در بازده کاتدهای حاوی ۲ تا ۶ درصد rGO به دلیل رسانایی بالای rGO و در نتیجه بهبود عملکرد کاتدها در فرایند حذف رنگ‌زا است.

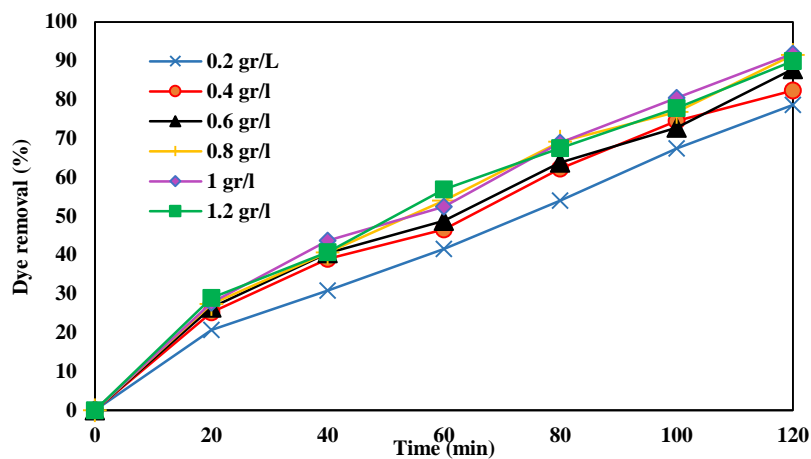
۳-۸-۳- تاثیر مقدار Fe_3O_4

یک سامانه حذف رنگ که از ذرات Fe_3O_4 استفاده می‌کند، افزایش قابل توجهی را در بازده حذف رنگ‌زا در مقایسه با مواردی که از هیچ استفاده نمی‌کنند، تجربه می‌کند. این به دلیل سازوکار فنتون است که رادیکال‌های OH را از طریق واکنش بین Fe^{2+} و H_2O_2 در سطح کاتد تشکیل می‌دهد (رابطه ۵). شکل ۱۰ اثرات حضور مقادیر مختلف Fe_3O_4 به عنوان کاتالیزور EF را در ساختار کاتد بهینه PANI/PA 66/CNT 6 % در سیستم حذف رنگ نشان می‌دهد. محدوده غلظت Fe_3O_4 بین ۰,۴ تا ۱,۲ گرم در لیتر به دلیل



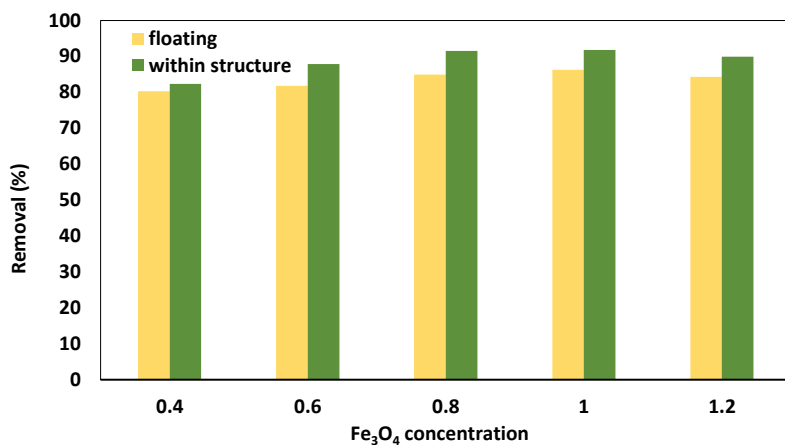
شکل ۸. تاثیر درصد‌های مختلف اکسیدگرافن احیاشده بر روی درصد حذف رنگ‌زا.

Figure 8. Effect various percentages of rGO on dye removal.



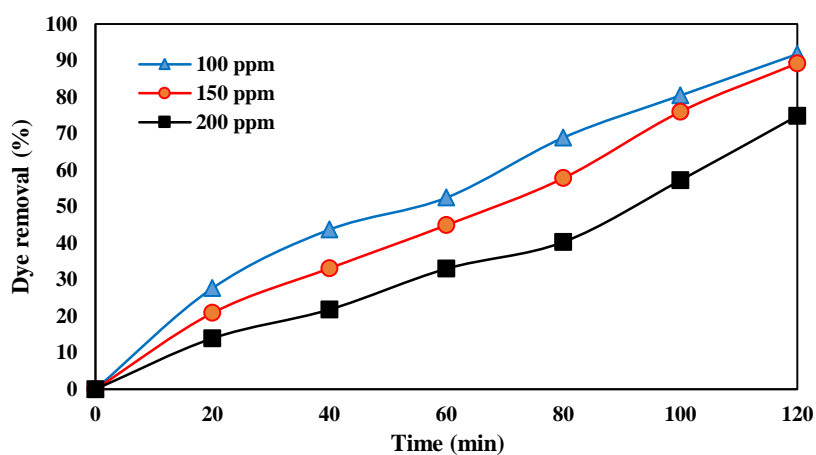
شکل ۹. تاثیر درصدهای مختلف کاتالیست بر روی حذف رنگزا.

Figure 9: Effect of various percentages of catalyst on dye removal.



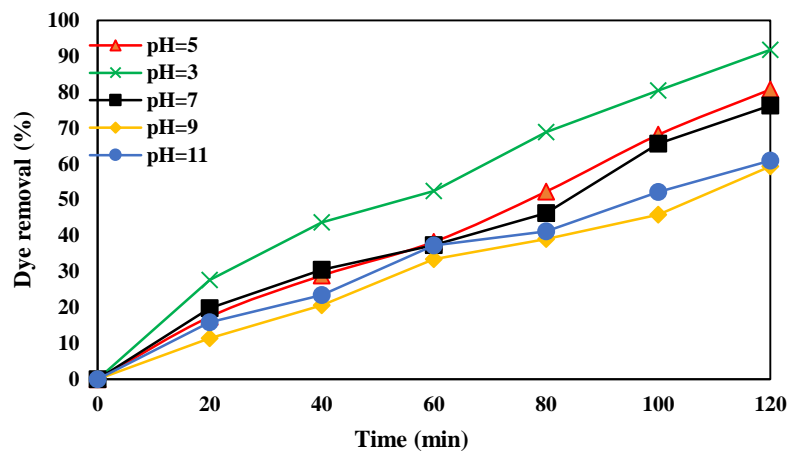
شکل ۱۰. تاثیر غلظت کاتالیست آهن در دو حالت شناور و ثابت درون الیاف.

Figure 10: Effect of Fe catalyst in form of dispersed and fixed.



شکل ۱۱: تاثیر غلظت رنگزا بر روی میزان حذف رنگزا.

Figure 11: Effect of dye concentration on dye removal.



شکل ۱۲. تاثیر pH بر روی میزان حذف رنگزا.

Figure 12: Effect of pH on dye removal.

بنابراین، pH=۳ بهینه خواهد بود زیرا رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کند و فرایند EF کارآمدتر است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، یک لایه الکترورسی پلی آنیلین و نایلون ۶۶ با کاتالیست فنتون تعبیه شده در ساختار نانوالیاف تولید و از آن به عنوان کاتد در فرایند الکتروفنتون برای حذف رنگزای آبی اسیدی ۹۲ استفاده شد. همچنین با بهینه‌سازی شرایط الکترورسی موفق به دستیابی به کمترین قطر ممکن ۱۰۳،۰۴ (nm) از این نانوالیاف و ریخت ایده‌آل با کمترین انحراف استاندارد ۱۱،۲۸ (nm) شدیم. به منظور بهبود عملکرد لایه الکترورسی که به عنوان کاتد در سامانه الکتروشیمیایی استفاده شد، ساختار نانوالیاف با درصدهای مختلف rGO مورد آزمایش قرار گرفت و لایه الکترورسی شده حاوی ۶ درصد rGO بیشترین غلظت پراکسید هیدروژن را تولید کرد و بنابراین به عنوان کاتد بهینه انتخاب شده است. مشاهده شد که بیشترین بازده حذف رنگزا در سیستم دو الکترودی در شرایط عملیاتی با استفاده از کاتد نانولیفی ۶% PANI/PA66/CNT /Fe₃O₄ حاصل شد. کاتد در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به شرح زیر بود: pH محلول ۳، غلظت کاتالیزور ۱ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگزای ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر نادر قبادی که در تمامی مراحل انجام این تحقیق، ما را از راهنمایی‌های خود بهره‌مند فرمودند بسیار تشکر و قدردانی می‌شود.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۹-۳- غلظت رنگزا

یکی از عوامل مهم در فرایند EF غلظت اولیه ماده رنگزا است. به منظور بررسی اثرات آن بر بازده حذف، فرایند رنگبری در سه غلظت مختلف ماده رنگزای اولیه (۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با استفاده از کاتد ۱۲% PANI/CNT8/Fe₃O₄ انجام شد. شکل ۱۲ نشان می‌دهد که افزایش غلظت اولیه رنگزای AB92 از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر منجر به کاهش بازده حذف رنگزا از ۹۱،۷۸ درصد به ۷۴،۸۲ درصد می‌شود. دلیل آن می‌تواند این باشد که رادیکال‌های OH به مقدار معینی تحت شرایط بهینه ثابت فرایند (زمان، ولتاژ، pH و هدایت الکتریکی) تولید می‌شوند. از طرفی با افزایش غلظت رنگ، تعداد مولکول‌های رنگزا افزایش می‌یابد. بنابراین، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل که با مولکول‌های رنگزا واکنش می‌دهند و به حذف رنگزا کمک می‌کنند، کافی نیست. علاوه بر این، افزایش تعداد مولکول‌های رنگ بر روی مکان‌های فعال Fe³⁺ یا Fe²⁺ تأثیر می‌گذارد که منجر به کاهش مکان‌های فعال و در نتیجه منجر به تشکیل کمتر رادیکال‌های OH می‌شود.

۱۰-۳- تاثیر pH

pH یک پارامتر ضروری در سیستم حذف رنگزا به روش الکتروشیمیایی در محیط آبی است. بنابراین، در این تحقیق، آزمایش‌های متعددی در محلول رنگی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حضور کاتد ۶% PANI/PA66/CNT /Fe₃O₄ برای بررسی تأثیر pHهای مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بر روی بازده حذف رنگزا و تعیین pH بهینه، انجام شد. شکل ۱۳ نشان داد که بیشینه بازده رنگبری AB92 در pH (۳) به دست آمد. از طرف دیگر، با افزایش pH، تعداد کاتالیزورهای آهن به دلیل ایجاد کمپلکس‌های هیدروکسید آهن و لجن کاهش می‌یابد و در نتیجه کارایی حذف رنگزا کاهش می‌یابد.

۵- مراجع

- Iglesias O, de Dios MF, Tavares T, Sanromán M, Pazos M. Heterogeneous electro-Fenton treatment: preparation, characterization and performance in groundwater pesticide removal. *J Ind and Eng Chem.* 2015;27:276-282. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.044>
- Gholami Akerdi A, Bahrami H, Arami M, Pajootan E. Photocatalytic Dye removal using GO-TiO₂ modified electrode and optimization by RSM. *J Color Sci Tech.* 2017;11(3):187-202. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1396.11.3.4.5> [In Persian].
- Heidari Z, Pelalak R, Minghua Zh. A critical review on the recent progress in application of electro-Fenton process for decontamination of wastewater at near-neutral pH. *Chem Eng J.* 2023; 145741. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145741>.
- Gopinath A, Pisharody L, Popat A, Nidheesh PV. Supported catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: Recent trends and future directions. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* (2022); 26(2): 100981. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.100981>.
- Sharma A, Lee BK. Synthesis and characterization of anionic/nonionic surfactant-interceded iron-doped TiO₂ to enhance sorbent/photo-catalytic properties. *J Solid State Chem.* 2015; 229:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.042>.
- Vakili Tajareh A, Ganjidoust H, Ayati B. Photocatalytic Removal of azo dye Acid Red 14 from water by magnetic nanocomposite TiO₂/Fe₃O₄/Cnt. *J Color Sci Tech.* 2019;13(1):75-87. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1398.13.1.7.8>[In Persian]
- Nabizadeh Chianeh F, Basiri Parsa J. Degradation of C.I. Reactive Orange 7 Using titanium electrode coated with Nano-SnO₂ particles and optimization by RSM. *J Color Sci Tech.* 2019;13(3):241-52. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1398.13.3.6.1> [In Persian].
- Caliman AF, Cojocaru C, Antoniadis A, Poullos I. Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions. *J Hazard Mater.* 2007;144(1):265-73. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.019>.
- He F, Hu W, Li Y. Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium. *Chemosphere.* 2004;57(4):293-301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.036>
- Liu W, Ai Z, Zhang L. Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment. *J Hazard Mater.* 2012;243:257-264. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.024>
- Eslami, M. Moradi, F. Ghanbari, H. Raei Shaktae. Study on performance of electro-fenton for color removal from real textile wastewater based on ADMI. *J of Color Sci Tech.* 2013;7(3):173-180. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1392.7.3.1.4> [In Persian].
- Xu L, Wang J. Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-Chlorophenol. *Environ Sci Technol.* 2012;46(18):10145-10153. <https://doi.org/10.1021/es300303f>.
- Vakili Tajareh A, Ganjidoust H, Ayati B. Photocatalytic removal of azo dye acid red 14 from water by magnetic nanocomposite TiO₂/Fe₃O₄/Cnt, *J Color Sci Tech.* 2019;13(1): 75-87. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1398.13.1.7.8> [In Persian].
- Zhang C, Zhou M, Ren G, Yu X, Ma L, Yang J, et al. Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway. *Water Res.* 2015;70:414-24. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.022>.
- Yahya MS, Oturan N, El Kacemi K, El Karbane M, Aravindakumar C, Oturan MA. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. *Chemosphere.* 2014;117:447-54. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.016>.
- Ayoub K, Nélieu S, Van Hullebusch ED, Labanowski J, Schmitz-Afonso I, Bermond A, et al. Electro-Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution. *Appl Catal B.* 2011;104(1):169-76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.016>
- Song S, Wu M, Liu Y, Zhu Q, Tsiakaras P, Wang Y. Efficient and stable carbon-coated nickel foam cathodes for the electro-fenton process. *Electrochim Acta.* 2015;176:811-818. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.029>.
- Shen J, Li Y, Zhu Y, Hu Y, Li C. Aerosol synthesis of Graphene-Fe₃O₄ hollow hybrid microspheres for heterogeneous Fenton and electro-Fenton reaction. *J Environ Chem Eng.* 2016;4(2):2469-76. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.027>.
- Zhao B, Mele G, Pio I, Li J, Palmisano L, Vasapollo G. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *J Hazard Mater.* 2010;176(1):569-74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.066>.
- Wang M, Fang G, Liu P, Zhou D, Ma C, Zhang D, et al. Fe₃O₄@ β-CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP). *Appl Catal B.* 2016;188: 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.071>.
- Wang W, Liu Y, Li T, Zhou M. Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles. *Chem Eng J.* 2014;242:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.080>.
- Rosales E, Pazos M, Longo M, Sanromán M. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment. *Chem Eng J.* 2009;155(1):62-7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.028>.
- Nidheesh P, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination.* 2012;299:1-15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Kourdali S, Badis A, Boucherit A. Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2014;110: 110-120. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.023>
- Zhang H, Fei C, Zhang D, Tang F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *J Hazard Mater.* 2007;145(1):227-232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.016>
- Sudoh M, Kitaguchi H, Koide K. Electrochemical production of hydrogen peroxide by reduction of oxygen. *J Chem Eng Japan.* 1985;18(5):409-414. <https://doi.org/10.1252/jcej.18.409>.
- ElMekawy A, Hegab HM, Losic D, Saint CP, Pant D. Applications of graphene in microbial fuel cells: The gap between promise and reality. *Renewable and Sustainable*

- Energy Reviews. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.044>.
28. Van Genuchten CM, Bandaru SR, Surorova E, Amrose SE, Gadgil AJ, Peña J. Formation of macroscopic surface layers on Fe (0) electrocoagulation electrodes during an extended field trial of arsenic treatment. *Chemosphere*. 2016;153:270-279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.027>.
29. Gao C, Guo Z, Liu J-H, Huang X-J. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. *Nanoscale*. 2012;4(6):1948-63. <https://doi.org/10.1039/C2NR11757F>.
30. Song S, Zhan L, He Z, Lin L, Tu J, Zhang Z, et al. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *J Hazard Mater*. 2010;175(1):614-621. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.051>.
31. Upadhyay RK, Soin N, Bhattacharya G, Saha S, Barman A, Roy SS. Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Mater Lett*. 2015;160:355-358. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.144>.
32. Cong Y, Long M, Cui Z, Li X, Dong Z, Yuan G, et al. Anchoring a uniform TiO₂ layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. *Appl Surf Sci*. 2013;282:400-407. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.143>.
33. Chen K, Wang G-H, Li W-B, Wan D, Hu Q, Lu LL. Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chinese Chem Lett*. 2014;25(11):1455-460. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2014.06.014>.
34. Hou L, Zhang Q, Jérôme F, Duprez D, Zhang H, Royer S. Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts. *Appl Catal B*. 2014;144:739-749. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.072>.
35. Valizadeh S, Rasoulifard M, Dorraji MS. Modified Fe₃O₄-hydroxyapatite nanocomposites as heterogeneous catalysts in three UV, Vis and Fenton like degradation systems. *Appl Surf Sci*. 2014;319:358-366. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.072>.
36. Sun H, Liu S, Zhou G, Ang HM, Tade MO, Wang S. Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012;4(10):5466-5471. <https://doi.org/10.1021/am301372d>.
37. Rahdar HAEA, Arabi H. Preparation of super paramagnetic iron oxide nanoparticles and investigation their magnetic properties. 2016. <https://www.researchgate.net/publication/314502707>.
38. Harifi T, Montazer M. A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation. *Sep Purif Technol*. 2014;134:210-9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.042>.
39. Pignatello JJ. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol*. 1992;26(5):944-951. <https://doi.org/10.1021/es00029a012>.
40. Moradi, S.A.H., N. Ghobadi, and F. Zahrabi, Highly conductive supercapacitor based on laser-induced graphene and silver nanowires. *J Mater Sci*. 2022;33(23): 18363-18356. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08690-z>.
41. Moradi SAH, Ghobadi N, Tabatabaeinejad SM, Facile and rapid preparation of progressive ZnO/NiO/rGO nanophotocatalyst and investigation its mechanism and reaction kinetics while decomposition of pharmaceuticals pollutant. *Surf Interfaces*. 2023; 39:102939. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102939>.
42. Gholami Akerdi A, Bahrami SH, Pajootan E, Modeling and optimization of photocatalytic decolorization of binary dye solution using graphite electrode modified with Graphene oxide and TiO₂. *J Environ Health Sci Eng*. 2020;18(17):51-62. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00437-z>.
43. Ghobadi N, Hosseini Moradi S, M. Amirzade, Synthesis and structural, magnetic, and electromagnetic characterization of cobalt ferrite/reduced graphene oxide composite. *Adv Mater Eng*. 2022;40(4):69-83. 10.47176/JAME.40.4.23402.

How to cite this article:

Hosseini Moradi SA, Amirzadeh M. Removal of Acidic Dye by Electrochemical Method Using Polymeric Nanofiber Containing Reduced Graphene Oxide Nanoparticles and Catalyst. *J Color Sci Tech*. 2024;17(4):287-301. <https://doi.org/10.1001.1.17358779.1402.17.4.2.7> [In Persian]