

رنگزدایی ری اکتیو بلک ۵ (RB5) از محلول آبی توسط فرآیند الکتروفتون با کاند اصلاح شده به وسیله چارچوب‌های فلز-آلی

محمد رضا مهرعلیزاده^۱، بهمن عبدالمهی^{۲*}

^۱ گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ مرکز پایش و نظارت بر کیفیت شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، ایران

^۳ گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

الکتروکاتالیست، ری اکتیو بلک، روش پاسخ سطح، چارچوب‌های فلزی-آلی

Keywords:

Electrocatalyst,
Reactive black,
Response surface
methodology,
Metal-organic
frameworks

در این بررسی با استفاده از ادغام دو گونه ZIF-8 و ZIF-67 و پیرولیز و کلسینه کردن آنها، به عنوان الکتروکاتالیست در فرآیند الکتروفتون جهت حذف رنگ ری اکتیو بلک ۵ (RB5) مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی و ویژگی‌یابی ترکیب سنتزی با استفاده از آنالیزهای FTIR، XRD، BET و SEM انجام شد که ساختار و ریخت‌شناسی مطلوب را تأیید کرد. به کمک آنالیز ولتامتری چرخه‌ای مشخص شد که الکتروکاتالیست $Co_3O_4\text{-NC/CNTs}$ نسبت به $Co\text{-NC/CNTs}$ فعالیت بهتری دارد. اثر پارامترهای عملیاتی، از جمله چگالی جریان (mA/cm^2)، pH اولیه، غلظت اولیه RB5 (mg/L)، و زمان فرآیند (min) مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی پارامترها از طریق روش پاسخ سطح انجام شد و نتایج نشان داد که مقادیر بهینه برای چگالی جریان، pH، غلظت اولیه RB5 و زمان فرآیند با استفاده از $Co_3O_4\text{-NC-CNTs}$ به عنوان کاند به ترتیب $30\text{ }mA/cm^2$ ، 5 ، $30\text{ }mg/L$ و 90 دقیقه بود. تحت شرایط بهینه مقدار $93/69$ درصد از RB5 حذف گردید. نتایج تایید می‌کند که کاند $Co_3O_4\text{-NC/CNTs}$ می‌تواند به طور موثر RB5 را از طریق فرآیند الکتروفتون از آب آلوده حذف کند.

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۷

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۲

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: b.abdollahi@tabrizu.ac.ir & abdollahi-b@abfaazarbaijan.ir

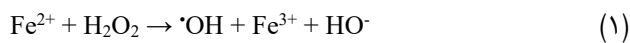
رجاع: محمد رضا مهرعلیزاده، بهمن عبدالمهی، رنگزدایی ری اکتیو بلک ۵ (RB5) از محلول آبی توسط فرآیند الکتروفتون با کاند اصلاح شده به وسیله چارچوب‌های فلز-آلی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱): ۴۴-۵۹ تا ۷۶ (۱۴۰۴).

مقدمه

آلودگی آب یک تهدید زیست محیطی جهانی است که موجودات زنده را تحت تأثیر قرار داده و دسترسی به آب آشامیدنی را محدود کرده است. آلاینده‌های آب شامل آلاینده‌های آلی، معدنی و زیستی هستند که عمدتاً توسط فعالیت‌های انسانی وارد منابع آب می‌شوند [۱،۲]. رنگ‌های آلی از جمله آلاینده‌های آلی هستند که به طور گسترده در صنایع تولیدی گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند و اغلب از تولید رنگ، کاغذ سازی، چاپ و یا صنایع چرم و نساجی به سیستم چرخه آب وارد می‌شوند. هر ساله بیش از ۷۰۰،۰۰۰ تن رنگ‌های مصنوعی، از جمله رنگزای ری اکتیو بلک ۵، در صنایع نساجی، کاغذسازی و چرم تولید می‌شود، که بخش چشمگیری از این رنگ‌ها به دلیل عدم تثبیت کامل به فاضلاب‌ها وارد شده و محیط‌زیست آبی را آلوده می‌کند. [۳]. رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی شامل رنگ‌هایی با اشکال گوناگون شیمیایی مانند: رنگ‌های اسیدی، رنگ‌های بازی، رنگ‌های ری اکتیو، مشتقات آزو و دی آزو و آنتراکینون می‌باشند [۴]. این رنگ‌ها را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد: (۱) رنگ‌های آنیونی (رنگ‌های مستقیم، اسیدی و ری اکتیو)، (۲) رنگ‌های غیر یونی (رنگ‌های پراکنده) و (۳) رنگ‌های کاتیونی (همه رنگ‌های پایه) که در رنگ آمیزی ابریشم، چرم و پشم استفاده می‌شوند [۵]. بنابراین، استفاده از فناوری پایدار برای حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی به یک موضوع مهم تحقیقاتی تبدیل شده است.

فناوری‌های تصفیه فاضلاب توسعه یافته، برای حذف آلودگی رنگ از فاضلاب شامل روش‌های فیزیکی (جذب، تبادل یونی، فیلتراسیون، انعقاد)، شیمیایی (معرف‌های فنتون، ازن زدایی، فوتوکاتالیز) و روش‌های زیستی (تجزیه هوازی و بی هوازی) است [۶-۸]. در این میان، AOP^۲ها دارای پتانسیل بالایی برای حذف آلاینده‌های آلی به دلیل عملکرد گونه‌های اکسیژن فعال نشان داده‌اند. فرآیند فنتون به دلیل داشتن فعالیت رادیکال کارآمد و عملکرد آسان، به عنوان یکی از محبوب‌ترین فناوری‌ها در بین AOPها در نظر گرفته می‌شود [۹]. فرآیند فنتون اولین بار توسط فنتون^۳ در سال ۱۸۹۴ پیشنهاد شد و در این سال‌ها به سرعت در حال توسعه در زمینه تصفیه آب بوده است (معادله ۱). اگرچه فرآیند فنتون کلاسیک دارای قابلیت تخریب و معدنی سازی چشمگیری نسبت به آلاینده‌های آلی است، اما کاربردهای آن به دلیل معایبی مانند: (۱) تولید بیش از حد لجن آهن (۲) مصرف بالای H₂O₂ و (۳) شرایط واکنش سخت (pH بهینه ۳ به جای شرایط خنثی) بسیار محدود شده است [۱۰]. برای غلبه بر این چالش‌ها، توجه بسیاری از محققین به فرآیند فنتون مانند فتوفنتون، سونو فنتون و الکتروفنتون معطوف شده است [۱۱]. فرآیند الکترو فنتون

یک روش امیدوارکننده برای تصفیه فاضلاب است که در این سیستم، H₂O₂ و Fe²⁺ را می‌توان به طور مداوم توسط معادلات ۲ و ۳ تامین کرد [۱۲].



فناوری الکتروفنتون بدون داشتن محدودیت‌های حمل و نقل و ذخیره سازی H₂O₂، به طور موثر مواد آلی موجود در آب را تخریب می‌کند. تاکنون کاتدهای مبتنی بر مواد کربنی مانند نانولوله کربنی و نمود گرافیتی به دلیل عدم سمیت، سطح ویژه بزرگ، مقاومت شیمیایی و هزینه کم، به طور گسترده در فرآیند الکتروفنتون مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳،۱۴]. با این حال، ویژگی‌های سینتیکی پایین، کاربرد صنعتی مواد کربنی را محدود می‌کند. به منظور توسعه کاربرد مواد کربنی در مقیاس بزرگ، سنتز کاتدهای جدید مبتنی بر مواد کربنی که دارای سینتیک واکنش بالایی از تولید H₂O₂ در سیستم الکتروفنتون است، از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۵].

در این زمینه، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs^۴) به عنوان مواد موثر برتر ظاهر شده‌اند. MOFها دارای ساختارهای کریستالی بسیار منظم و متخلخل هستند که از یون/خوشه‌های فلزی و لیگاند‌های آلی سنتز می‌شوند. این مواد برخی از محدودیت‌های فعلی را نداشته و چشم اندازه‌های خوبی برای کاربردهای صنعتی، به ویژه برای جذب، فیلتراسیون و تخریب مواد آلی در آب نشان داده‌اند [۱۶]. C sp² و نقص‌های موجود در ساختار MOFs، تأثیر مهمی بر واکنش‌های الکتروفنتون دارند [۱۷]. MOFها حاوی عناصر گوناگونی مانند N، S، B یا P هستند که از همتای MOFهای گوناگون ساخته می‌شوند [۱۸]. MOFهای حاوی عنصر N می‌توانند به عنوان یک پیش ساز ایده آل برای مواد کربنی باشند. مواد کربن دوپ شده با N می‌توانند فرآیند انتقال الکترون را تسریع داده و بنابراین تولید H₂O₂ را افزایش دهند [۱۹]. وجود نیتروژن می‌تواند قلیایی بودن کربن را افزایش دهد و در نتیجه توانایی تامین الکترون را بهبود بخشد. علاوه بر این، استفاده از سیستم کربن فعال اصلاح شده توسط MOFs باعث ایجاد آلودگی ثانویه در فرآیند الکتروفنتون نمی‌گردد [۲۰].

در سال‌های اخیر، استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند سطح ویژه بالا، توزیع یکنواخت سایت‌های فعال و پایداری ساختاری، در حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، کامپوزیت‌های

(۱) Reactive Black 5

(۳) Fenton

(۲) Advanced Oxidation Processes

(۴) Metal Organic Frameworks

صنعتی پیچیده استفاده می‌کند و به بررسی تأثیر آن در شرایط عملیاتی بهینه پرداخته است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل نیترات روی ۶ آبه $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات کبالت ۶ آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، متیل ایمیدازول $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$ ، سولفات سدیم (Na_2SO_4) ، پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE) بوده که از برند مرک آلمان استفاده شد. حلال‌های مورد استفاده شامل متانول، n-بوتانول اتانول که برند دکتر مجلی (ایران) بودند. لازم به ذکر است که تمامی مواد با خلوص آزمایشگاهی تهیه و استفاده شده است.

تجهیزات مورد استفاده

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD^4) با استفاده از دستگاه Bruker D8 ADVANCE و تابش مس K α در ۳۰ کیلوولت ثبت شدند. خصوصیات سطحی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM^5) (Tescan Mira3) مجهز به دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس انرژی پراکن (EDX^6) بررسی شدند. دستگاه Bruker، مدل TENSOR 27 برای جمع‌آوری طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR^7) به کار گرفته شد. همچنین برای به دست آوردن سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل کاتالیزرها، از دستگاه Belsorp mini II به منظور آنالیز روش برنر-امت-تلر (BET^8) استفاده شد. آنالیزهای الکتروشیمیایی توسط دستگاه Autolab انجام شد.

سنتر ZIF-8/ZIF-67

ابتدا ZIF-8 بر اساس روش گزارش شده در مقالات سنتر گردید [۲۱]. بر این اساس، ۰/۰۱ M نیترات روی در حجم ۱۵۰ mL متانول تهیه شد. در ظرف دیگری، محلول متانولی ۰/۰۸ M از ۲-متیل ایمیدازول با حجم ۱۵۰ mL تهیه گردید. سپس، محلول نمک فلز در محلول ۲-متیل ایمیدازول به صورت قطره قطره تحت هم زدن مداوم مخلوط شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰ °C تحت هم زدن مداوم قرار گرفته شد. پس از گذشت ۶ ساعت، رسوبات سفید تشکیل شد که توسط سانتریفوژ با دور ۵۰۰۰ RPM، طی ۱۰ دقیقه جدا شده و پس از ۳ بار شستشو با متانول، در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در آون جهت خشک شدن قرار داده شد.

MOF مانند ZIF-8 و ZIF-67 به دلیل ویژگی‌های کاتالیستی عالی، به عنوان کاتالیست‌های مؤثر در فرآیندهای تصفیه آب به کار رفته‌اند. برای مثال، در مطالعه‌ای توسط زولفا^۱ و همکاران [۲۱]، از کامپوزیت ZIF-8/ZIF-67 به عنوان کاتالیست در فرآیند الکترو-فتون برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده شد و نتایج نشان داد که این کامپوزیت به دلیل ترکیب مناسب دو نوع MOF و خصوصیات کاتالیستی برتر کبالت، باعث افزایش چشمگیر سرعت تخریب رنگ و کاهش زمان واکنش شد.

به طور خاص، تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که استفاده از ZIF-67 به دلیل حضور کبالت، توانایی بیشتری در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرآیند الکترو-فتون دارد، که این امر منجر به تخریب سریع‌تر و مؤثرتر رنگ‌های آلی در مقایسه با کاتالیست‌های متداول می‌شود. از سوی دیگر، ZIF-8 نیز به دلیل پایداری شیمیایی و ساختاری خود می‌تواند به عنوان یک بستر مناسب برای تثبیت سایت‌های فعال کاتالیستی به کار رود [۲۲].

در تحقیق دیگری، چن^۲ و همکاران [۲۳] با استفاده از ZIF-67 به عنوان کاتالیست، توانستند کارایی بالایی در حذف RB5 در فرآیند الکترو-فتون به دست آورند. آن‌ها نشان دادند که حضور کبالت در ساختار ZIF-67 باعث بهبود تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و افزایش فعالیت کاتالیستی شده است.

روش‌های گوناگونی برای حذف رنگ RB5 گزارش شده است که شامل جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته، و فرآیندهای زیستی می‌باشند. جذب سطحی با استفاده از موادی مانند کربن فعال کارایی خوبی دارد اما تنها رنگ را جذب کرده و تخریبی صورت نمی‌گیرد [۲۴]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، مانند فتون و فتوفنتون با تولید رادیکال‌های فعال، تخریب کامل را فراهم می‌کنند، اما هزینه‌بر هستند. فرآیندهای زیستی محیط‌زیستی و کم‌هزینه‌اند، اما زمان بیشتری برای تجزیه نیاز دارند [۲۵]. در تحقیق حاضر، از الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر ZIF-8 و ZIF-67 در فرآیند الکتروفتون استفاده شده که مزیت‌هایی نظیر تولید کمتر لجن، راندمان بالاتر، و تخریب کامل RB5 را در مقایسه با روش‌های سنتی ارائه می‌دهد.

هدف این پژوهش، بررسی کارایی کامپوزیت ZIF-8/ZIF-67 پیرولیز شده به عنوان کاتالیست در فرآیند الکترو-فتون جهت حذف رنگ ری اکتیو بلک ۵ از پساب‌های مصنوعی است. نوآوری این تحقیق در استفاده از این کامپوزیت به عنوان یک ماده پایدار و مؤثر برای افزایش کارایی فرآیند الکترو-فتون، همراه با بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی این فرآیند به کمک روش پاسخ سطح نهفته است. این مطالعه برای اولین بار از این نوع کامپوزیت در حذف رنگ‌های

(۱) Zulfa

(۳) Polytetrafluoroethylene

(۵) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۷) Fourier Transform Infrared

(۲) Chen

(۴) X-ray Diffraction

(۶) X-ray Spectroscopy

(۸) Brunner-Emmet-Teller

هم زدن محلول‌ها، یک منبع تغذیه DC برای اعمال جریان واکنش الکتروفنتون و یک پمپ هوا برای تولید O₂ مورد نیاز. کاتد فرآیند الکتروفنتون با شکل دایره‌ای، قطر ۲۵ mm و الکتروود آندی یک الکتروود پلاتین با ابعاد ۳ × ۳ cm در نظر گرفته شد. برای هر آزمایش، ۱۰۰ mL محلول RB5 با غلظت مورد نظر تهیه شد. الکتروولیت مورد استفاده، محلول ۰/۰۵ M سولفات سدیم بود. سولفات آهن (II) ۰/۱ M به محیط واکنش اضافه شد تا آهن مورد نیاز برای واکنش الکتروفنتون تامین شود. برای تنظیم pH محلول‌ها، محلول‌های اسید سولفوریک ۰/۱ M و هیدروکسید سدیم ۰/۱ M در صورت نیاز به محیط آبی حاوی RB5 اضافه شد. برای تعیین راندمان حذف RB5، از معادله ۴ استفاده شد که در آن مقدار جذب قبل از حذف است، A_t مقدار جذب پس از حذف است و RE (%) کارایی حذف را نشان می‌دهد.

$$RE (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (۴)$$

فرآیند الکتروفنتون بهینه شده به روش پاسخ سطح (RSM^۲)

آزمایشات فرآیند الکتروفنتون همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است انجام شد. بر اساس نتایج، معادله ۵ از طریق نرم افزار از بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل به صورت بدون کد به دست آمد.

$$\begin{aligned} RE = & 42.42 + 1.3277 CD - 0.127 pH + 0.1172 RB5 \\ & + 0.2271 Time - 0.005461 CD*CD \\ & + 0.3135 pH*pH + 0.016364 RB5*RB5 \\ & + 0.000996 Time*Time + 0.03559 CD*pH \\ & - 0.006619 CD*RB5 - 0.007073 CD*Time \\ & - 0.11166 pH*RB5 - 0.00322 pH*Time \\ & - 0.004048 RB5*Time \end{aligned} \quad (۵)$$

نتیجه‌ها و بحث

پراش اشعه ایکس

شکل ۱-الف الگوهای XRD متمایز را برای مواد تهیه شده نشان می‌دهد. ZIF-8/ZIF-67 قله‌های بسیار تیز مشابه ZIF-67 و ZIF-8 را نشان می‌دهد که از همان ساختار کریستالی ZIF‌های تک فازی (ZIF-67 و ZIF-8) پشتیبانی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که ZIF-67 و ZIF-8 دارای توپولوژی سودالیت، شعاع اتمی، طول پیوند و همچنین پارامترهای سلولی مشابه هستند که حلالیت نامحدود فاز Zn در فاز Co و بالعکس را امکان پذیر می‌کند. علاوه بر این، قله‌های تیز در همه الگوها نشان می‌دهد که هیچ فاز اضافی در نمونه‌ها وجود ندارد و مواد سنتز شده دارای خلوص بالایی هستند [۲۳، ۲۶].

پودر سفید حاصل شده از مرحله قبل، در محلول متانول حاوی ۰/۰۱ M نیترات کبالت پخش شده و محلول متانول حاوی ۰/۰۸ M ۲-متیل ایمیدازول قطره قطره به آن اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰ °C تحت هم زدن مداوم قرار گرفته شد. پس از گذشت ۶ ساعت، رسوبات بنفش تشکیل شد که توسط سانتریفوژ با دور RPM ۵۰۰۰، طی ۱۰ دقیقه جدا شده و پس از ۳ بار شستشو با متانول، در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در آون جهت خشک شدن قرار داده شد.

سنتز Co-NC/CNTs

در این مرحله پودر ZIF-8/ZIF-67 تهیه شده از مرحله قبل، داخل کوره الکتریکی تحت اتمسفر N₂ با دمای ۹۰۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد.

سنتز Co₃O₄-NC/CNTs

به منظور تهیه Co₃O₄-NC/CNTs، پودر سیاه رنگ به دست آمده (Co-NC/CNTs) دوباره در کوره الکتریکی، این بار در اتمسفر هوا با دمای ۳۵۰ °C و به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد.

تهیه الکتروود کاتدی

در پژوهش فعلی، یک الکتروود نفوذ گاز (GDE^۱) با مواد سنتز شده به عنوان کاتد به دلیل راندمان بالای تولید H₂O₂ استفاده شد. برای تهیه این کاتد، مقدار ۰/۲ گرم از الکتروکاتالیست Co₃O₄-NC/CNTs با ۰/۸ g PTFE (۶٪)، ۱۲۰ mL آب مقطر و ۳ mL n-بوتانول مخلوط شد. این مخلوط از طریق یک پروب فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه پخش شد تا محلولی یکنواخت به دست آید. سپس محلول پخش شده حرارت داده شد و تبخیر شد تا موادی شبیه خمیر به دست آید. این ماده روی توری دایره‌ای نیکل با قطر ۲۵ mm برس زده شد تا یک لایه نازک به دست آید. لازم به ذکر است که مش نیکل دو بار با اتانول و آب مقطر شسته شد تا سطح تمیز شود. لایه به دست آمده تحت فشار ۵ bar قرار گرفت تا سطحی یکنواخت و صاف از لایه نازک Co₃O₄-NC بدست آید. لایه به دست آمده در کوره تحت دمای ۳۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه و در اتمسفر گاز بی اثر N₂ قرار داده شد تا کلسینه شود. کاتد تهیه شده در انتهای GDE استوانه‌ای، با یک حلقه گرافیتی در پشت Co₃O₄-NC/CNTs قرار گرفتند. حلقه گرافیتی برای انتقال جریان الکتریکی به سیم مسی متصل شده بود [۲۲].

راکتور الکتروفنتون

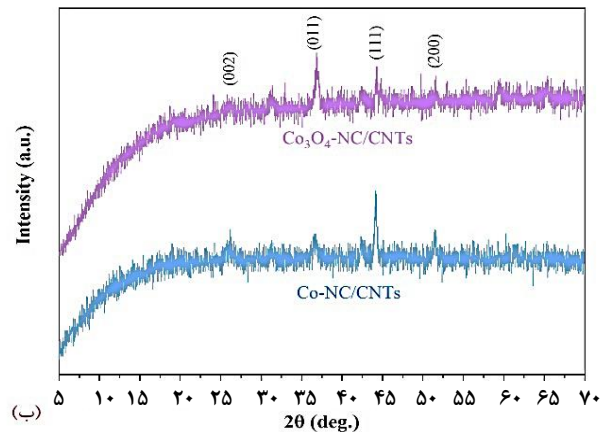
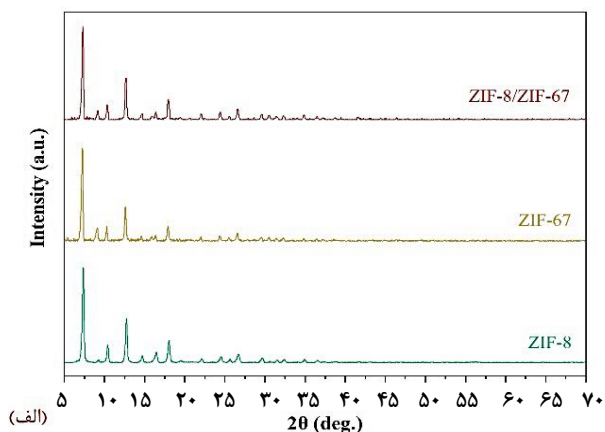
تمام آزمایش‌های الکتروفنتون در یک بشر ۲۵۰ mL انجام شد. دستگاه‌های مورد نیاز عبارت است از: یک همزن مغناطیسی برای

(۱) Gas Diffusion Electrode

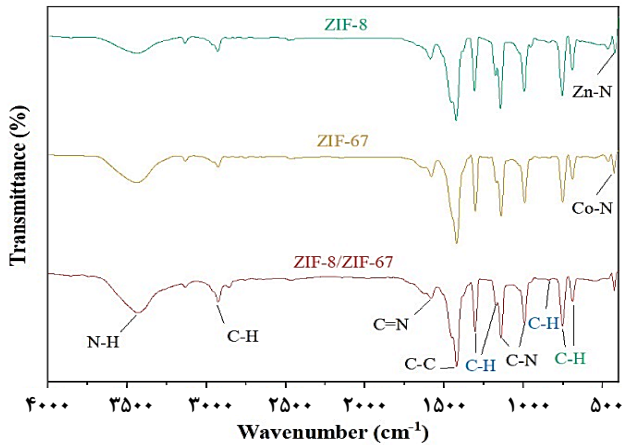
(۲) Response Surface Methodology

جدول ۱ - ماتریس ۴ عاملی CCD و مقدار تابع پاسخ (%RE)

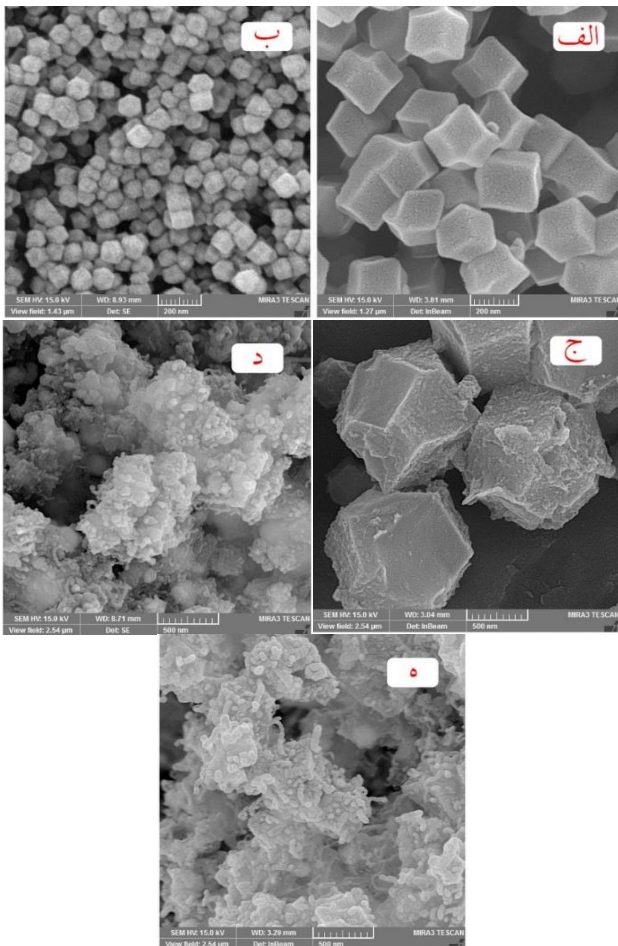
شماره آزمایش	غلظت RB5 (mg/L)	pH	جریان اعمالی (mA)	زمان (min)	درصد حذف تجربی (RE%)	درصد حذف پیش بینی شده (%RE)
۱	۴۰	۷	۴۰	۶۰	۷۸/۱۲	۷۸/۰۳
۲	۴۰	۷	۲۰	۶۰	۷۲/۲۲	۷۲/۱۴
۳	۴۰	۳	۲۰	۶۰	۷۹/۵۶	۷۹/۵۵
۴	۳۰	۵	۱۰	۹۰	۸۲/۰۹	۸۲/۱۶
۵	۲۰	۳	۴۰	۱۲۰	۹۲/۰۸	۹۲/۱
۶	۲۰	۳	۲۰	۱۲۰	۸۷/۱۳	۸۷/۲۵
۷	۲۰	۷	۲۰	۱۲۰	۷۹/۸۸	۷۹/۷۶
۸	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۲۲	۹۳/۳۹
۹	۳۰	۱	۳۰	۹۰	۷۹/۲۳	۷۹/۱۵
۱۰	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۴۶	۹۳/۳۹
۱۱	۳۰	۹	۳۰	۹۰	۶۳/۱۲	۶۳/۲
۱۲	۲۰	۷	۴۰	۶۰	۸۱/۶۴	۸۱/۶۹
۱۳	۴۰	۳	۴۰	۶۰	۸۶/۴۴	۸۶/۵
۱۴	۴۰	۷	۲۰	۱۲۰	۷۵/۲۹	۷۵/۳۲
۱۵	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۲۸	۹۳/۳۹
۱۶	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۵۶	۹۳/۳۹
۱۷	۱۰	۵	۳۰	۹۰	۸۸/۰۱	۸۷/۹۴
۱۸	۲۰	۷	۲۰	۶۰	۷۷/۲۷	۷۷/۲۶
۱۹	۴۰	۷	۴۰	۱۲۰	۸۰/۶۲	۸۰/۵۹
۲۰	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۶۹	۹۳/۳۹
۲۱	۲۰	۳	۲۰	۶۰	۸۴/۷۵	۸۴/۷۲
۲۲	۳۰	۵	۵۰	۹۰	۹۲/۹۹	۹۲/۹۲
۲۳	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۱۴	۹۳/۳۹
۲۴	۳۰	۵	۲۰	۱۵۰	۹۰/۱۱	۹۰/۰۹
۲۵	۲۰	۳	۴۰	۶۰	۹۰/۲۱	۹۰/۲۱
۲۶	۴۰	۳	۴۰	۱۲۰	۸۹/۰۱	۸۹/۰۸
۲۷	۳۰	۵	۳۰	۹۰	۹۳/۴۳	۹۳/۳۹
۲۸	۲۰	۷	۴۰	۱۲۰	۸۳/۵۲	۸۳/۵۶
۳۹	۳۰	۵	۳۰	۳۰	۸۴/۹۹	۸۵/۰۱
۳۰	۵۰	۵	۳۰	۹۰	۷۹/۷۲	۷۹/۷۹
۳۱	۴۰	۳	۲۰	۱۲۰	۸۲/۸۷	۸۲/۷۶



شکل ۱ - (الف و ب) الگوهای XRD برای نمونه‌های گوناگون



شکل ۲ - نمودار آنالیز FT-IR مربوط به نمونه‌های گوناگون



شکل ۳ - تصاویر SEM برای نمونه‌های (الف) ZIF-8، (ب) ZIF-67، (ج) ZIF-8/ZIF-67، (د) Co-NC/CNTs و (ه) Co₃O₄-NC/CNTs

آنالیز BET

داشتن تخلخل کافی به الکتروکاتالیست‌ها این امکان را می‌دهد که انتقال بار و جرم به آسانی صورت پذیرد. ایزوترم جذب و واجذب

الگوهای XRD برای نمونه‌های Co-NC/CNTs و Co₃O₄-NC/CNTs (شکل ۱-ب) نشان می‌دهد که دو قله در ناحیه ۴۴/۳ و ۵۱/۵ مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) وجود دارد که مربوط به ساختار کریستالی مرکز وجهی کبالت صفر ظرفیتی (PDF no. 15-0806) می‌باشد. شایان ذکر است که به دلیل کاهش کامل کبالت دو ظرفیتی به کبالت صفر ظرفیتی توسط کربن، فاز اکسید کبالت مشاهده نمی‌شود. همچنین، پیک ایجاد شده در ناحیه ۲۵/۸ درجه را می‌توان به صفحه (۰۰۲) کربن گرافیتی نسبت داد [۲۷].

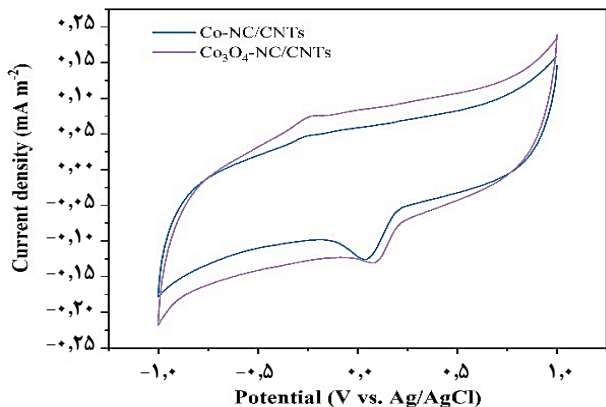
آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه

با توجه به نتایج آنالیز FT-IR که در شکل ۲ آورده شده است، نوار جذبی در ناحیه 1582 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{N}$ و نوارهای جذبی در ناحیه 1141 cm^{-1} و 992 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}-\text{N}$ هستند. برای حلقه‌ی ایمیدازول ارتعاش خمشی درون صفحه پیوند $\text{C}-\text{H}$ (با رنگ آبی در نمودار مشخص شده‌اند) در ناحیه‌های 1304 cm^{-1} ، 1172 cm^{-1} و 953 cm^{-1} ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند $\text{C}-\text{H}$ (با رنگ سبز در نمودار مشخص شده است) در ناحیه‌های 752 cm^{-1} و 690 cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۲۸]. همچنین، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک در محدوده‌ی 2926 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی پهن در ناحیه 3429 cm^{-1} به ارتعاشات کششی $\text{N}-\text{H}$ حلقه‌ی ۲-متیل ایمیدازول نسبت داده می‌شود. نوارهای جذبی ضعیف در نواحی 422 cm^{-1} و 427 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات $\text{Zn}-\text{N}$ و $\text{Co}-\text{N}$ می‌باشد [۲۹].

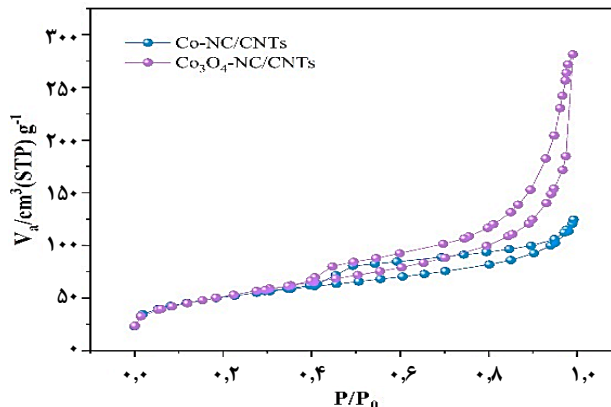
بررسی ریخت‌شناسی به کمک میکروسکوب الکترونی روبشی

بررسی ریخت‌شناسی به دست آمده برای نمونه‌های ZIF-8 و ZIF-67، یک ساختار دوازده وجهی با سطح صاف را نشان می‌دهد. مقایسه شکل‌های ۳-الف-ج نشان می‌دهد که ZIF-67 به طور کامل ZIF-8 را احاطه کرده است. همچنین مقایسه اندازه ذرات به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه ZIF-8/ZIF-67 نسبت به نمونه ZIF-8 و نمونه ZIF-67 اندازه بزرگتری دارد که می‌تواند ناشی از ادغام ZIF-8 و ZIF-67 باشد. همان طور که در شکل‌های ۳-د و ۳-ه نمایش داده شده است، ساختار دوازده وجهی برای نمونه‌های Co-NC/CNTs و Co₃O₄-NC/CNTs پس از فرآیند پیرولیز محفوظ بوده است. اما مشاهده می‌شود که سطح صاف نمونه‌ها از بین رفته است. همچنین، وجود نانو لوله‌های کربنی (CNTs) پس از فرآیند پیرولیز در سطح نمونه‌های Co-NC/CNTs و Co₃O₄-NC/CNTs مشهود است که منجر به افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی می‌گردد.

(۱) Carbon Nanotubes



شکل ۵ - منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای ثبت شده برای نمونه‌های $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و Co-NC/CNTs



شکل ۴ - نمودار جذب - واجذب گاز نیتروژن برای نمونه‌های $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و Co-NC/CNTs

جدول ۲- تحلیل واریانس (ANOVA) برای برازش راندمان تخریب با استفاده از Central Composite Design

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	۱۴	۱۶۹۸/۹۲	۱۲۱/۳۵۲	۵۸۹۶/۵۰	۰/۰۰۰
Linear	۴	۶۹۳/۶۸	۱۷۳/۴۱۹	۸۴۲۶/۴۸	۰/۰۰۰
Current	۱	۱۷۳/۴۰	۱۷۳/۳۹۸	۸۴۲۵/۴۲	۰/۰۰۰
pH	۱	۳۸۲/۰۰	۳۸۲/۰۰۳	۱۸۵۶۱/۵۸	۰/۰۰۰
RB5	۱	۹۹/۵۹	۹۹/۵۹۳	۴۸۳۹/۲۴	۰/۰۰۰
Time	۱	۳۸/۶۸	۳۸/۶۸۴	۱۸۷۹/۶۷	۰/۰۰۰
Square	۴	۱۰۰۱/۱۰	۲۵۰/۲۷۶	۱۲۱۶۰/۹۵	۰/۰۰۰
Current × Current	۱	۶۱/۲۰	۶۱/۲۰۰	۲۹۷۳/۷۱	۰/۰۰۰
pH × pH	۱	۸۸۲/۱۵	۸۸۲/۱۴۸	۴۲۸۶۳/۷۶	۰/۰۰۰
RB5 × RB5	۱	۱۶۲/۲۱	۱۶۲/۲۰۷	۷۸۸۱/۶۶	۰/۰۰۰
Time × Time	۱	۶۰/۹۹	۶۰/۹۹۱	۲۹۶۳/۵۵	۰/۰۰۰
2-Way Interaction	۶	۴/۱۴	۰/۶۹۰	۳۳/۵۴	۰/۰۰۰
Current × pH	۱	۱/۱۲	۱/۱۱۸	۵۴/۳۴	۰/۰۰۰
Current × RB5	۱	۲/۱۵	۲/۱۵۴	۱۰۴/۶۴	۰/۰۰۰
Current × Time	۱	۰/۳۹	۰/۳۹۴	۱۹/۱۳	۰/۰۰۰
pH × RB5	۱	۰/۰۰	۰/۰۰۲	۰/۱۱	۰/۷۴۵
pH × Time	۱	۰/۰۰	۰/۰۰۱	۰/۰۴	۰/۸۵۰
RB5 × Time	۱	۰/۴۷	۰/۴۷۳	۲۲/۹۷	۰/۰۰۰
Error	۱۶	۰/۳۳	۰/۰۲۱		
Lack-of-Fit	۱۰	۰/۱۰	۰/۰۱۰	۰/۲۶	۰/۹۶۹
Pure Error	۶	۰/۲۳	۰/۰۳۸		
Total	۳۰	۱۶۹۹/۲۵			

سپس از نرم‌افزار برای محاسبه ضرایب همبستگی بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده استفاده شد.

تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) به عنوان روشی مرسوم برای ارزیابی معناداری و تناسب مدل به کار رفت. نتایج ANOVA در جدول ۲ نشان داده شده است. ضریب همبستگی به‌دست‌آمده قابل قبول و قوی ارزیابی شد و نشان می‌دهد که $(R^2 = ۰/۹۸۶۹)$

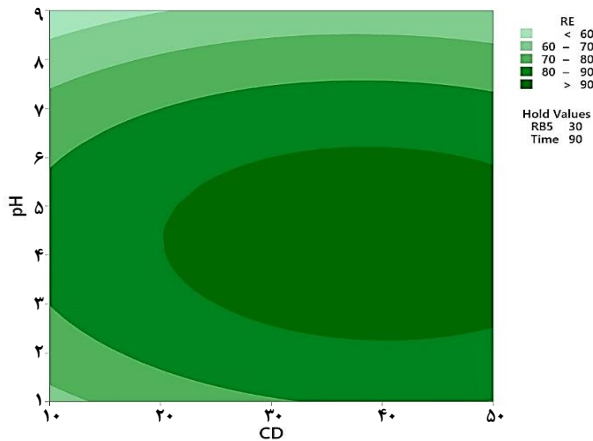
گاز نیتروژن به منظور بررسی مساحت سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). به کمک تئوری BET مساحت سطح ویژه برای نمونه‌های $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و Co-NC/CNTs به ترتیب مقادیر $۱۷۸/۷۳ \text{ m}^2/\text{g}$ و $۱۸۳/۶۱ \text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه گردید.

آنالیزهای الکتروشیمیایی

رفتار الکتروشیمیایی کاتدهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و Co-NC/CNTs به کمک آنالیز CV در محلول ۵۰ mM Na_2SO_4 در $\text{pH} = ۵$ در حضور هوا و سرعت اسکن ۵۰ mV/s مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش CV در یک سیستم سه الکترودی انجام شد که کاتدهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و Co-NC/CNTs به عنوان الکترود کار، پلاتین صفحه‌ای با ابعاد $۳ \times ۳ \text{ cm}^2$ به عنوان الکترود کمکی و از الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. شکل ۵ منحنی‌های CV برای کاتدهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و Co-NC/CNTs را نشان می‌دهد که در محدوده -۱ تا ۱ V ثبت شده است. با دقت در این منحنی‌ها متوجه می‌شویم که الکترود $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ دارای پتانسیل مثبت‌تری نسبت به الکترود Co-NC/CNTs می‌باشد که نشان دهنده فعالیت بهتر این الکترود نسبت به فرآیند احیای اکسیژن است. چنین نتایجی را می‌توان به مساحت سطح بالای نمونه $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ نسبت داد. بر این اساس میزان نفوذ اکسیژن در سطح الکترود افزایش می‌یابد و سطح کافی برای واکنش‌های کاهشی در هنگام استفاده از الکترود $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ در دسترس خواهد بود. بنابراین الکترود $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ به عنوان الکترود بهینه جهت انجام فرآیند الکتروفتون انتخاب شد.

تأثیر متغیرها بر راندمان حذف RB5

در این بخش از مطالعه، از نرم‌افزار Minitab® 21.3 استفاده شد که مجموعاً ۳۱ آزمایش توصیه‌شده را پیشنهاد داد. این آزمایش‌ها با دقت مطابق با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ انجام شدند.



شکل ۶- نمودار دو بعدی میزان حذف RB5 در جریان‌ها و زمان‌های متفاوت

کاهش دهد، که باعث کاهش راندمان حذف RB5 می‌شود. علاوه بر این، چگالی جریان بالاتر هزینه عملیاتی فرآیند الکتروفتون را افزایش می‌دهد و مقداری از چگالی جریان اعمال شده نیز برای تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی حرارتی استفاده می‌شود که مطلوب نیست [۳۲]. بنابراین، جریان 30 mA/cm^2 به عنوان چگالی جریان بهینه برای فرآیند الکتروفتون انتخاب شد.

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که pH تأثیر بسزایی بر کارایی فرآیند الکتروفتون دارد، به گونه‌ای که بهترین راندمان حذف در شرایط اسیدی به دست آمده است. این یافته‌ها با تحقیقاتی که تأثیر pH را بر عملکرد فرآیند فتون بررسی کرده‌اند، هم‌خوانی دارد. به‌طور مثال، در مطالعه‌ای توسط احمدی و همکاران [۳۳]، آنها نیز به این نتیجه رسیدند که pH اسیدی، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را تسریع کرده و باعث افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها می‌شود.

اثر غلظت اولیه RB5 و pH بر راندمان حذف RB5

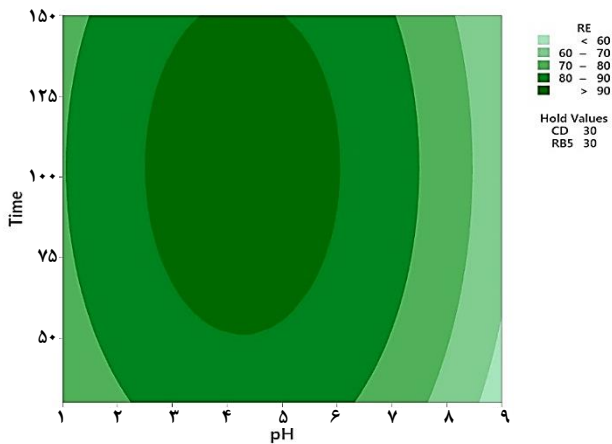
شکل ۷ نمودار راندمان حذف RB5 را به عنوان تابعی از غلظت اولیه RB5 و pH برای محلولی با چگالی جریان 30 mA/cm^2 و زمان واکنش ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۷، با افزایش غلظت اولیه RB5 از ۱۰ به ۵۰ mg/L، راندمان حذف به آرامی پس از ۹۰ دقیقه از آزمایش تا ۳۰ mg/L افزایش می‌یابد. سپس با همان سرعت تا ۵۰ mg/L کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین‌تر، سرعت واکنش مولکول‌های RB5 روی سطح الکتروود به اندازه کافی بالا است، که منجر به رقابت بین مولکول‌های RB5 برای واکنش با رادیکال‌های OH^{*} تولید شده در محل می‌شود که مسئول حذف آلاینده‌ها هستند. در حالی که با افزایش غلظت مولکول‌های آلاینده، رادیکال‌های OH^{*} کافی برای حذف کامل RB5 وجود نخواهد داشت. در نتیجه، راندمان حذف RB5 کاهش می‌یابد. بنابراین، در غلظت‌های پایین‌تر ($10 - 30 \text{ mg/L}$)، راندمان حذف RB5 بالاترین میزان را خواهد داشت. در غلظت‌های بالاتر، به دلیل نرخ بالاتر

مدل قادر است ۹۸/۶۹ درصد از تغییرات راندمان حذف را توضیح دهد و تنها ۱/۳۱ درصد از این تغییرات به عوامل دیگری وابسته است. مقدار بالای F-Value برابر با ۴۲۸۶۳/۷۶ و P-Value کمتر از ۰/۰۰۰۱ بر اهمیت بالای مدل تأکید دارند. همچنین، عدم معناداری عامل تناسب ($P\text{-Value} = ۰/۹۶۹$) بیانگر توانایی مدل در پیش‌بینی دقیق راندمان حذف است. توجه به P-Value هر یک از عوامل مدل، نقش مهمی در تعیین اهمیت آنها دارد، به گونه‌ای که عوامل با P-Value کمتر از ۰/۰۰۵ معنادار در نظر گرفته می‌شوند و عوامل با P-Value بالاتر از ۰/۰۰۵ غیرمعنادار بوده و ممکن است از مدل حذف شوند.

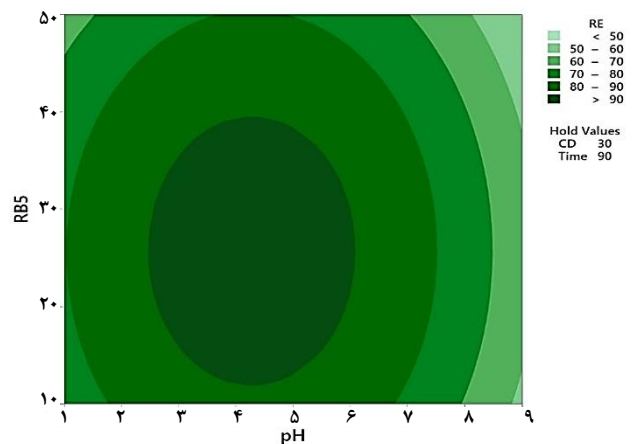
اثر pH و چگالی جریان بر راندمان حذف RB5

شکل ۶ نمودار راندمان حذف RB5 را به عنوان تابعی از pH و چگالی جریان برای محلولی با غلظت اولیه $\text{RB5} = 30 \text{ mg/L}$ و زمان واکنش ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همانطور که می‌توان از شکل ۶ استنباط کرد، با افزایش چگالی جریان، راندمان حذف RB5 به تدریج افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند. با افزایش pH اولیه، راندمان حذف RB5 تا $\text{pH} = 5$ افزایش می‌یابد. بهترین محدوده pH برای حذف RB5 بین ۳ تا ۵ است و راندمان حذف RB5 در pH‌های بالاتر کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان با تشکیل رسوب Fe(OH)_3 توجیه کرد که باعث می‌شود H_2O_2 به H_2O و O_2 تجزیه شود و غلظت H_2O_2 کاهش یابد که در نهایت منجر به کاهش حذف RB5 می‌گردد. کاهش راندمان حذف RB5 در pH پایین ممکن است به دلیل کاهش اکسیداسیون آب باشد که منجر به کاهش تولید رادیکال‌های OH^{*} در محلول می‌شود. از آنجایی که قدرت اکسید کنندگی رادیکال‌های OH^{*} در pH‌های پایین بیشتر است و یکی از واکنش‌های اصلی فرآیند الکتروفتون تولید رادیکال‌های OH^{*} است، کاهش pH محیط باعث بازده بهتر فرآیند الکتروفتون می‌شود [۳۰]. با توجه به راندمان بالای حذف RB5 در مقادیر pH اسیدی، $\text{pH} = 5$ به عنوان بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد، زیرا مقدار کمتری از مواد شیمیایی برای خنثی کردن پساب در مقادیر pH اسیدی‌تر مورد نیاز است.

چگالی جریان با تأثیر مستقیم بر میزان تولید رادیکال‌های OH^{*}، یکی از مهم‌ترین پارامترها در راندمان فرآیند الکتروفتون است. به طور کلی افزایش چگالی جریان باعث تسریع تشکیل H_2O_2 در کاتد می‌شود و در نتیجه رادیکال‌های OH^{*} بیشتری را تولید می‌کند [۳۱]. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، راندمان حذف RB5 با افزایش چگالی جریان اعمال شده به 30 mA/cm^2 افزایش می‌یابد. با افزایش شدت جریان الکتریکی، راندمان حذف به آرامی افزایش می‌یابد و در نهایت ثابت می‌ماند. در چگالی جریان بالاتر، واکنش‌های جانبی احتمالی، مانند انتشار O_2 و H_2 در محیط واکنش ممکن است رخ داده و تولید H_2O_2 و غلظت رادیکال‌های OH^{*} را



شکل ۸ - نمودار میزان حذف RB5 در pHها و زمانهای متفاوت



شکل ۷ - نمودار میزان حذف RB5 در غلظت‌های متغیر از آلاینده و زمانهای متفاوت

جدول ۳- شرایط بهینه برای حداکثر راندمان حذف RB5

مقدار بهینه	متغیرها
۳۰	غلظت اولیه آلاینده (mg/L)
۹۰	زمان (min)
۵	pH اولیه محلول
۳۰	چگالی جریان (mA cm^{-2})

تعیین شرایط بهینه فرآیند الکتروفنتون

دستیابی به بالاترین راندمان حذف RB5 یکی از اهداف اصلی فرآیند الکتروفنتون است. شرایط بهینه حذف RB5 از طریق بررسی متغیرهای موثر در حذف RB5 تعیین شد. شرایط آزمون بهینه برای هر متغیر در جدول ۳ ذکر شده است. بر این اساس، حداکثر راندمان حذف RB5 (۹۳/۶۹٪) در چگالی جریان 30 mA/cm^2 ، pH اولیه ۵، غلظت اولیه RB5، 30 mg/L ، و زمان فرآیند ۹۰ دقیقه به دست آمد. نتایج آزمون به دست آمده، همبستگی مناسبی را بین مقدار تجربی (۹۳/۶۹٪) و مقدار پیش‌بینی شده (۹۳/۳۹٪) توسط مدل نشان داد، که مدعی موفقیت تکنیک RSM در بهینه‌سازی حذف RB5 از طریق فرآیند الکتروفنتون است.

مکانیسم تخریب رنگ

مکانیسم تخریب رنگ ری اکتیو بلک ۵ در فرآیند الکتروفنتون با استفاده از کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ به عنوان کاتد، شامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آلودگی آب یک تهدید زیست محیطی جهانی است که موجودات زنده را تحت تأثیر قرار داده و دسترسی به آب آشامیدنی را محدود کرده است. آلاینده‌های آب شامل آلاینده‌های آلی، معدنی و زیستی هستند که عمدتاً توسط فعالیت‌های انسانی وارد منابع آب می‌شوند [۱،۲]. رنگ‌های آلی از جمله آلاینده‌های آلی هستند که به طور گسترده در صنایع تولیدی گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند و اغلب از تولید رنگ، کاغذ سازی، چاپ و یا صنایع چرم و نساجی به سیستم چرخه آب وارد می‌شوند.

تجمع آلاینده‌ها و تولید ترکیبات حدواسط که برای واکنش با رادیکال‌های OH^\bullet و تسخیر مکان‌های فعال در حال رقابت هستند، راندمان حذف RB5 کمترین مقدار را خواهد داشت [۳۴]. استفاده از کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ در این مطالعه به عنوان کاتالیست نشان داد که افزایش غلظت آلاینده تا حد بهینه باعث بهبود حذف RB5 می‌شود. این نتیجه با مطالعات مشابهی از جمله مطالعه انجام یافته توسط عبرت خواهان و همکاران [۳۵] سازگار است که افزایش غلظت آلاینده تا حد مشخصی را به عنوان عاملی مؤثر بر کارایی حذف رنگ معرفی کردند.

اثر زمان واکنش و pH بر راندمان حذف RB5

شکل ۸ مربوط به نمودار راندمان حذف RB5 را به عنوان تابعی از زمان واکنش و pH برای محلولی با چگالی جریان 30 mA/cm^2 و غلظت اولیه RB5، 30 mg/L را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۸ راندمان حذف RB5 با طولانی شدن زمان فرآیند الکتروفنتون افزایش یافته است. به طور معمول، بیشترین مقدار حذف RB5 در ۳۰ دقیقه اول فرآیند با سرعت واکنش سریع در بین مولکول‌های RB5 و رادیکال‌های OH^\bullet اتفاق می‌افتد. سپس، شیب راندمان حذف RB5 در طول زمان کاهش می‌یابد و در نهایت در یک مقدار ثابت باقی می‌ماند زیرا مقدار رادیکال‌های فعال OH^\bullet کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که افزایش زمان واکنش منجر به فرصت‌های بیشتری برای واکنش رادیکال‌های OH^\bullet و افزایش راندمان حذف RB5 در طول زمان می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد که زمان واکنش بیشتر باعث افزایش راندمان حذف می‌شود، اما بعد از نقطه بهینه، اثر کمی روی حذف داشت. این یافته‌ها مشابه نتایج به دست آمده در مطالعه سیسی و همکاران [۳۶] است که نشان دادند زمان واکنش طولانی ممکن است باعث مصرف کامل رادیکال‌های موجود شود و تأثیر کمی بر حذف بیشتر رنگ داشته باشد.

با این حال، ویژگی‌های سینتیکی پایین، کاربرد صنعتی مواد کربنی را محدود می‌کند. به منظور توسعه کاربرد مواد کربنی در مقیاس بزرگ، سنتز کاتدهای جدید مبتنی بر مواد کربنی که دارای سینتیک واکنش بالایی از تولید H_2O_2 در سیستم الکتروفنتون است، از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۵].

در این زمینه، چارچوب‌های فلزی-آلی ($MOFs^4$) به عنوان مواد موثر برتر ظاهر شده‌اند. MOF ها دارای ساختارهای کریستالی بسیار منظم و متخلخل هستند که از یون/خوشه‌های فلزی و لیگاند‌های آلی سنتز می‌شوند. این مواد برخی از محدودیت‌های فعلی را نداشته و چشم اندازه‌های خوبی برای کاربردهای صنعتی، به ویژه برای جذب، فیلتراسیون و تخریب مواد آلی در آب نشان داده‌اند [۱۶]. $C sp^2$ و نقص‌های موجود در ساختار $MOFs$ ، تأثیر مهمی بر واکنش‌های الکتروفنتون دارند [۱۷]. MOF ها حاوی عناصر گوناگونی مانند N ، S ، B یا P هستند که از هم‌تای MOF های گوناگون ساخته می‌شوند [۱۸]. MOF های حاوی عنصر N می‌توانند به عنوان یک پیش ساز ایده آل برای مواد کربنی باشند. مواد کربن دوپ شده با N می‌توانند فرآیند انتقال الکترون را تسریع داده و بنابراین تولید H_2O_2 را افزایش دهند [۱۹]. وجود نیتروژن می‌تواند قلبیایی بودن کربن را افزایش دهد و در نتیجه توانایی تامین الکترون را بهبود بخشد. علاوه بر این، استفاده از سیستم کربن فعال اصلاح شده توسط $MOFs$ باعث ایجاد آلودگی ثانویه در فرآیند الکتروفنتون نمی‌گردد [۲۰].

در سال‌های اخیر، استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند سطح ویژه بالا، توزیع یکنواخت سایت‌های فعال و پایداری ساختاری، در حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، کامپوزیت‌های MOF مانند $ZIF-8$ و $ZIF-67$ به دلیل ویژگی‌های کاتالیستی عالی، به عنوان کاتالیست‌های مؤثر در فرآیندهای تصفیه آب به کار رفته‌اند. برای مثال، در مطالعه‌ای توسط *Zolfalah* و همکاران [۲۱]، از کامپوزیت $ZIF-8/ZIF-67$ به عنوان کاتالیست در فرایند الکترو-فنتون برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده شد و نتایج نشان داد که این کامپوزیت به دلیل ترکیب مناسب دو نوع MOF و خصوصیات کاتالیستی برتر کبالت، باعث افزایش چشمگیر سرعت تخریب رنگ و کاهش زمان واکنش شد.

به طور خاص، تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که استفاده از $ZIF-67$ به دلیل حضور کبالت، توانایی بیشتری در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرایند الکترو-فنتون دارد، که این امر منجر به تخریب سریع‌تر و مؤثرتر رنگ‌های آلی در مقایسه با کاتالیست‌های متداول می‌شود. از سوی دیگر، $ZIF-8$ نیز به دلیل پایداری شیمیایی و ساختاری خود می‌تواند

هر ساله بیش از ۷۰۰،۰۰۰ تن رنگ‌های مصنوعی، از جمله رنگزای ری اکتیو بلک ۵، در صنایع نساجی، کاغذسازی و چرم تولید می‌شود، که بخش چشمگیری از این رنگ‌ها به دلیل عدم تثبیت کامل به فاضلاب‌ها وارد شده و محیط‌زیست آبی را آلوده می‌کند. [۳]. رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی شامل رنگ‌هایی با اشکال گوناگون شیمیایی مانند: رنگ‌های اسیدی، رنگ‌های بازی، رنگ‌های ری اکتیو، مشتقات آزو و دی آزو و آنتراکینون می‌باشند [۴]. این رنگ‌ها را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد: (۱) رنگ‌های آنیونی (رنگ‌های مستقیم، اسیدی و ری اکتیو)، (۲) رنگ‌های غیر یونی (رنگ‌های پراکنده) و (۳) رنگ‌های کاتیونی (همه رنگ‌های پایه) که در رنگ آمیزی ابریشم، چرم و پشم استفاده می‌شوند [۵]. بنابراین، استفاده از فناوری پایدار برای حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی به یک موضوع مهم تحقیقاتی تبدیل شده است.

فناوری‌های تصفیه فاضلاب توسعه یافته، برای حذف آلودگی رنگ از فاضلاب شامل روش‌های فیزیکی (جذب، تبادل یونی، فیلتراسیون، انعقاد)، شیمیایی (معرف‌های فنتون، ازن زدایی، فوتوکاتالیز) و روش‌های زیستی (تجزیه هوازی و بی هوازی) است [۸-۶]. در این میان، AOP^2 ها دارای پتانسیل بالایی برای حذف آلاینده‌های آلی به دلیل عملکرد گونه‌های اکسیژن فعال نشان داده‌اند. فرآیند فنتون به دلیل داشتن فعالیت رادیکال کارآمد و عملکرد آسان، به عنوان یکی از محبوب‌ترین فناوری‌ها در بین AOP ها در نظر گرفته می‌شود [۹]. فرآیند فنتون اولین بار توسط فنتون^۳ در سال ۱۸۹۴ پیشنهاد شد و در این سال‌ها به سرعت در حال توسعه در زمینه تصفیه آب بوده است (معادله ۱). اگرچه فرآیند فنتون کلاسیک دارای قابلیت تخریب و معدنی سازی چشمگیری نسبت به آلاینده‌های آلی است، اما کاربردهای آن به دلیل معایبی مانند: (۱) تولید بیش از حد لجن آهن (۲) مصرف بالای H_2O_2 و (۳) شرایط واکنش سخت (pH بهینه ۳ به جای شرایط خنثی) بسیار محدود شده است [۱۰]. برای غلبه بر این چالش‌ها، توجه بسیاری از محققین به فرآیند فنتون مانند فتوفنتون، سونو فنتون و الکتروفنتون معطوف شده است [۱۱]. فرآیند الکترو فنتون یک روش امیدوارکننده برای تصفیه فاضلاب است که در این سیستم، H_2O_2 و Fe^{2+} را می‌توان به طور مداوم توسط معادلات (۲) و (۳) تامین کرد [۱۲].

فناوری الکتروفنتون بدون داشتن محدودیت‌های حمل و نقل و ذخیره سازی H_2O_2 به طور موثر مواد آلی موجود در آب را تخریب می‌کند. تاکنون کاتدهای مبتنی بر مواد کربنی مانند نانولوله کربنی و نمود گرافیتی به دلیل عدم سمیت، سطح ویژه بزرگ، مقاومت شیمیایی و هزینه کم، به طور گسترده در فرآیند الکتروفنتون مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳، ۱۴].

(۱) Reactive Black 5

(۳) Fenton

(۵) Zulfa

(۲) Advanced Oxidation Processes

(۴) Metal Organic Frameworks

الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM^(۱)، Tescan Mira3) مجهز به دستگاه طیفسنجی پراش پرتو ایکس انرژی پراکن (EDX^(۵)) بررسی شدند. دستگاه Bruker، مدل TENSOR 27 برای جمع‌آوری طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR^(۶)) به کار گرفته شد. همچنین برای به‌دست‌آوردن سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل کاتالیزورها، از دستگاه Belsorp mini II به منظور آنالیز روش برونر-امت-تلر (BET^(۷)) استفاده شد. آنالیزهای الکتروشیمیایی توسط دستگاه Autolab انجام شد.

ابتدا ZIF-8 بر اساس روش گزارش شده در مقالات سنتر گردید [۲۱]. بر این اساس، ۰/۱ M نیترات روی در حجم ۱۵۰ mL متانول تهیه شد. در ظرف دیگری، محلول متانولی ۰/۰۸ M از ۲-متیل ایمیدازول با حجم ۱۵۰ mL تهیه گردید. سپس، محلول نمک فلز در محلول ۲-متیل ایمیدازول به صورت قطره قطره تحت هم زدن مداوم مخلوط شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰ °C تحت هم زدن مداوم قرار گرفته شد. پس از گذشت ۶ ساعت، رسوبات سفید تشکیل شد که توسط سانتریفوژ با دور ۵۰۰۰ RPM، طی ۱۰ دقیقه جدا شده و پس از ۳ بار شستشو با متانول، در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در آن جهت خشک شدن قرار داده شد.

پودر سفید حاصل شده از مرحله قبل، در محلول متانول حاوی ۰/۱ M نیترات کبالت پخش شده و محلول متانول حاوی ۰/۰۸ M ۲-متیل ایمیدازول قطره قطره به آن اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰ °C تحت هم زدن مداوم قرار گرفته شد. پس از گذشت ۶ ساعت، رسوبات بنفش تشکیل شد که توسط سانتریفوژ با دور ۵۰۰۰ RPM، طی ۱۰ دقیقه جدا شده و پس از ۳ بار شستشو با متانول، در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در آن جهت خشک شدن قرار داده شد. در این مرحله پودر ZIF-8/ZIF-67 تهیه شده از مرحله قبل، داخل کوره الکتریکی تحت اتمسفر N₂ با دمای ۹۰۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد.

به منظور تهیه Co₃O₄-NC/CNTs، پودر سیاه رنگ به دست آمده (Co-NC/CNTs) دوباره در کوره الکتریکی، این بار در اتمسفر هوا با دمای ۳۵۰ °C و به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد.

در پژوهش فعلی، یک الکتروود نفوذ گاز (GDE^(۸)) با مواد سنتر شده به عنوان کاتد به دلیل راندمان بالای تولید H₂O₂ استفاده شد. برای تهیه این کاتد، مقدار ۰/۲ گرم از الکتروکاتالیست Co₃O₄-NC/CNTs با ۰/۸ g PTFE (۶٪)، ۱۲۰ mL آب مقطر و ۳ mL n-بوتانول مخلوط شد. این مخلوط از طریق یک پروب فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه پخش شد تا محلولی یکنواخت به دست آید.

به عنوان یک بستر مناسب برای تثبیت سایت‌های فعال کاتالیستی به کار رود [۲۲].

در تحقیق دیگری، چن^۱ و همکاران [۲۳] با استفاده از ZIF-67 به عنوان کاتالیست، توانستند کارایی بالایی در حذف RB5 در فرآیند الکترو-فتون به دست آورند. آن‌ها نشان دادند که حضور کبالت در ساختار ZIF-67 باعث بهبود تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و افزایش فعالیت کاتالیستی شده است.

روش‌های گوناگونی برای حذف رنگ RB5 گزارش شده است که شامل جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته، و فرآیندهای زیستی می‌باشند. جذب سطحی با استفاده از موادی مانند کربن فعال کارایی خوبی دارد اما تنها رنگ را جذب کرده و تخریبی صورت نمی‌گیرد [۲۴]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، مانند فتون و فتوفنتون با تولید رادیکال‌های فعال، تخریب کامل را فراهم می‌کنند، اما هزینه‌بر هستند. فرآیندهای زیستی محیط‌زیستی و کم‌هزینه‌اند، اما زمان بیشتری برای تجزیه نیاز دارند [۲۵]. در تحقیق حاضر، از الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر ZIF-8 و ZIF-67 در فرآیند الکتروفنتون استفاده شده که مزیت‌هایی نظیر تولید کمتر لجن، راندمان بالاتر، و تخریب کامل RB5 را در مقایسه با روش‌های سنتی ارائه می‌دهد.

هدف این پژوهش، بررسی کارایی کامپوزیت ZIF-8/ZIF-67 پیرولیز شده به عنوان کاتالیست در فرآیند الکترو-فتون جهت حذف رنگ ری اکتیو بلک ۵ از پساب‌های مصنوعی است. نوآوری این تحقیق در استفاده از این کامپوزیت به عنوان یک ماده پایدار و مؤثر برای افزایش کارایی فرآیند الکترو-فتون، همراه با بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی این فرآیند به کمک روش پاسخ سطح نهفته است. این مطالعه برای اولین بار از این نوع کامپوزیت در حذف رنگ‌های صنعتی پیچیده استفاده می‌کند و به بررسی تأثیر آن در شرایط عملیاتی بهینه پرداخته است.

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل نیترات روی ۶ آبه (Zn(NO₃)₂.6H₂O)، نیترات کبالت ۶ آبه (Co(NO₃)₂.6H₂O)، ۲-متیل ایمیدازول (C₄H₆N₂)، سولفات سدیم (Na₂SO₄)، پلی تترا فلئورواتیلن (PTFE^(۲)) بوده که از برند مرک آلمان استفاده شد. حلال‌های مورد استفاده شامل متانول، n-بوتانول اتانول که برند دکتر مجلی (ایران) بودند. لازم به ذکر است که تمامی مواد با خلوص آزمایشگاهی تهیه و استفاده شده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD^(۳)) با استفاده از دستگاه Bruker D8 ADVANCE و تابش مس K α در ۳۰ کیلوولت ثبت شدند. خصوصیات سطحی کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ

(۱) Chen

(۳) X-ray Diffraction

(۵) X-ray Spectroscopy

(۷) Brunner-Emmet-Teller

(۲) Polytetrafluoroethylene

(۴) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۶) Fourier Transform Infrared

(۸) Gas Diffusion Electrode

در ناحیه ۴۴/۳ و ۵۱/۵، مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) وجود دارد که مربوط به ساختار کریستالی مرکز وجهی کبالت صفر ظرفیتی (PDF no. 15-0806) می‌باشد. شایان ذکر است که به دلیل کاهش کامل کبالت دو ظرفیتی به کبالت صفر ظرفیتی توسط کربن، فاز اکسید کبالت مشاهده نمی‌شود. همچنین، پیک ایجاد شده در ناحیه ۲۵/۸ درجه را می‌توان به صفحه (۰۰۲) کربن گرافیتی نسبت داد [۲۷].

با توجه به نتایج آنالیز FT-IR که در شکل ۲ آورده شده است، نوار جذبی در ناحیه 1582 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{N}$ و نوارهای جذبی در ناحیه 1141 cm^{-1} و 992 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}-\text{N}$ هستند. برای حلقه‌ی ایمیدازول ارتعاش خمشی درون صفحه پیوند $\text{C}-\text{H}$ (با رنگ آبی در نمودار مشخص شده‌اند) در ناحیه‌های 1304 cm^{-1} ، 1172 cm^{-1} و 953 cm^{-1} و ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند $\text{C}-\text{H}$ (با رنگ سبز در نمودار مشخص شده است) در ناحیه‌های 752 cm^{-1} و 690 cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۲۸]. همچنین، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک در محدوده‌ی 2926 cm^{-1} ظاهر شده‌است. نوار جذبی پهن در ناحیه 3429 cm^{-1} به ارتعاشات کششی $\text{N}-\text{H}$ حلقه‌ی ۲-متیل ایمیدازول نسبت داده می‌شود. نوارهای جذبی ضعیف در نواحی 422 cm^{-1} و 427 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات $\text{Zn}-\text{N}$ و $\text{Co}-\text{N}$ می‌باشد [۲۹].

بررسی ریخت‌شناسی به دست آمده برای نمونه‌های ZIF-8 و ZIF-67، یک ساختار دوازده وجهی با سطح صاف را نشان می‌دهد. مقایسه شکل‌های ۳-الف-ج نشان می‌دهد که ZIF-67 به طور کامل ZIF-8 را احاطه کرده است. همچنین مقایسه اندازه ذرات به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه ZIF-8/ZIF-67 نسبت به نمونه ZIF-8 و نمونه ZIF-67 اندازه بزرگتری دارد که می‌تواند ناشی از ادغام ZIF-8 و ZIF-67 باشد. همان طور که در شکل‌های ۳-د و ه نمایش داده شده است، ساختار دوازده وجهی برای نمونه‌های $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ پس از فرآیند پیرولیز محفوظ بوده است. اما مشاهده می‌شود که سطح صاف نمونه‌ها از بین رفته است. همچنین، وجود نانو لوله‌های کربنی (CNTs) پس از فرآیند پیرولیز در سطح نمونه‌های $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ و $\text{Co}-\text{NC/CNTs}$ مشهود است که منجر به افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی می‌گردد.

داشتن تخلخل کافی به الکتروکاتالیست‌ها این امکان را می‌دهد که انتقال بار و جرم به آسانی صورت پذیرد. ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن به منظور بررسی مساحت سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). به کمک تئوری BET مساحت سطح ویژه برای نمونه‌های $\text{Co}-\text{NC/CNTs}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ به ترتیب مقادیر $178/73 \text{ m}^2/\text{g}$ و $183/61 \text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه گردید.

سپس محلول پخش شده حرارت داده شد و تبخیر شد تا موادی شبیه خمیر به دست آید. این ماده روی توری دایره‌ای نیکل با قطر 25 mm برس زده شد تا یک لایه نازک به دست آید. لازم به ذکر است که مش نیکل دو بار با اتانول و آب مقطر شسته شد تا سطح تمیز شود. لایه به دست آمده تحت فشار 5 bar قرار گرفت تا سطحی یکنواخت و صاف از لایه نازک $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC}$ بدست آید. لایه به دست آمده در کوره تحت دمای 350°C به مدت 30 دقیقه و در اتمسفر گاز بی اثر N_2 قرار داده شد تا کلسینه شود. کاتد تهیه شده در انتهای GDE استوانه‌ای، با یک حلقه گرافیتی در پشت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ قرار گرفتند. حلقه گرافیتی برای انتقال جریان الکتریکی به سیم مسی متصل شده بود [۲۳]. تمام آزمایش‌های الکتروفنتون در یک بشر 250 mL انجام شد. دستگاه‌های مورد نیاز عبارت است از: یک همزن مغناطیسی برای هم زدن محلول‌ها، یک منبع تغذیه DC برای اعمال جریان واکنش الکتروفنتون و یک پمپ هوا برای تولید O_2 مورد نیاز. کاتد فرآیند الکتروفنتون با شکل دایره‌ای، قطر 25 mm و الکتروند آندی یک الکتروند پلاتین با ابعاد $3 \times 3 \text{ cm}$ در نظر گرفته شد. برای هر آزمایش، 100 mL محلول RB5 با غلظت مورد نظر تهیه شد. الکتروولیت مورد استفاده، محلول 0.05 M سولفات سدیم بود. سولفات آهن (II) 0.1 M به محیط واکنش اضافه شد تا آهن مورد نیاز برای واکنش الکتروفنتون تامین شود. برای تنظیم pH محلول‌ها، محلول‌های اسید سولفوریک 0.1 M و هیدروکسید سدیم 0.1 M در صورت نیاز به محیط آبی حاوی RB5 اضافه شد. برای تعیین راندمان حذف RB5، از معادله ۴ استفاده شد که در آن A_0 مقدار جذب قبل از حذف است، A_t مقدار جذب پس از حذف است و RE (%) کارایی حذف را نشان می‌دهد.

آزمایشات فرآیند الکتروفنتون همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است انجام شد. بر اساس نتایج، معادله ۵ از طریق نرم افزار از بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل به صورت بدون کد به دست آمد. شکل ۱-الف الگوهای XRD متمایز را برای مواد تهیه شده نشان می‌دهد. ZIF-8/ZIF-67 قله‌های بسیار تیز مشابه ZIF-67 و ZIF-8 را نشان می‌دهد که از همان ساختار کریستالی ZIF‌های تک فازی (ZIF-67 و ZIF-8) پشتیبانی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که ZIF-67 و ZIF-8 دارای توپولوژی سودالیت، شعاع اتمی، طول پیوند و همچنین پارامترهای سلولی مشابه هستند که حلالیت نامحدود فاز Zn در فاز Co و بالعکس را امکان پذیر می‌کند. علاوه بر این، قله‌های تیز در همه الگوها نشان می‌دهد که هیچ فاز اضافی در نمونه‌ها وجود ندارد و مواد سنتز شده دارای خلوص بالایی هستند [۲۶، ۲۳]. الگوهای XRD برای نمونه‌های $\text{Co}-\text{NC/CNTs}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC/CNTs}$ (شکل ۱-ب) نشان می‌دهد که دو قله

(۱) Carbon Nanotubes

به تدریج افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند. با افزایش pH اولیه، راندمان حذف RB5 تا pH = ۵ افزایش می‌یابد. بهترین محدوده pH برای حذف RB5 بین ۳ تا ۵ است و راندمان حذف RB5 در pHهای بالاتر کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان با تشکیل رسوب و غلظت Fe(OH)₃ توجیه کرد که باعث می‌شود H₂O₂ به O₂ و H₂O تجزیه شود و غلظت H₂O₂ کاهش یابد که در نهایت منجر به کاهش حذف RB5 می‌گردد. کاهش راندمان حذف RB5 در pH پایین ممکن است به دلیل کاهش اکسیداسیون آب باشد که منجر به کاهش تولید رادیکال‌های OH[•] در محلول می‌شود. از آنجایی که قدرت اکسیدکنندگی رادیکال‌های OH[•] در pHهای پایین بیشتر است و یکی از واکنش‌های اصلی فرآیند الکتروفنتون تولید رادیکال‌های OH[•] است، کاهش pH محیط باعث بازده بهتر فرآیند الکتروفنتون می‌شود [۳۰]. با توجه به راندمان بالای حذف RB5 در مقادیر pH اسیدی، pH = ۵ به عنوان pH بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد، زیرا مقدار کمتری از مواد شیمیایی برای خنثی کردن پساب در مقادیر pH اسیدی‌تر مورد نیاز است.

چگالی جریان با تاثیر مستقیم بر میزان تولید رادیکال‌های OH[•]، یکی از مهم‌ترین پارامترها در راندمان فرآیند الکتروفنتون است. به طور کلی افزایش چگالی جریان باعث تسریع تشکیل H₂O₂ در کاتد می‌شود و در نتیجه رادیکال‌های OH[•] بیشتری را تولید می‌کند [۳۱]. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، راندمان حذف RB5 با افزایش چگالی جریان اعمال شده به ۳۰ mA/cm² افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر شدت جریان الکتریکی، راندمان حذف به آرامی افزایش می‌یابد و در نهایت ثابت می‌ماند. در چگالی جریان بالاتر، واکنش‌های جانبی احتمالی، مانند انتشار O₂ و H₂ در محیط واکنش ممکن است رخ داده و تولید H₂O₂ و غلظت رادیکال‌های OH[•] را کاهش دهد، که باعث کاهش راندمان حذف RB5 می‌شود. علاوه بر این، چگالی جریان بالاتر هزینه عملیاتی فرآیند الکتروفنتون را افزایش می‌دهد و مقداری از چگالی جریان اعمال شده نیز برای تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی حرارتی استفاده می‌شود که مطلوب نیست [۳۲]. بنابراین، جریان ۳۰ mA/cm² به عنوان چگالی جریان بهینه برای فرآیند الکتروفنتون انتخاب شد.

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که pH تأثیر بسزایی بر کارایی فرآیند الکترو-فنتون دارد، به گونه‌ای که بهترین راندمان حذف در شرایط اسیدی به دست آمده است. این یافته‌ها با تحقیقاتی که تأثیر pH را بر عملکرد فرآیند فنتون بررسی کرده‌اند، هم‌خوانی دارد. به‌طور مثال، در مطالعه‌ای توسط /حملمی و همکاران [۳۳]، آنها نیز به این نتیجه رسیدند که pH اسیدی، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را تسریع کرده و باعث افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها می‌شود.

شکل ۷ نمودار راندمان حذف RB5 را به عنوان تابعی از غلظت اولیه RB5 و pH برای محلولی با چگالی جریان ۳۰ mA/cm²

رفتار الکتروشیمیایی کاتدهای Co₃O₄-NC/CNTs و Co-NC/CNTs به کمک آنالیز CV در محلول (۵۰ mM) Na₂SO₄، در pH = ۵، در حضور هوا و سرعت اسکن ۵۰ mV/s مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش CV در یک سیستم سه الکترودی انجام شد که کاتدهای Co₃O₄-NC/CNTs و Co-NC/CNTs به عنوان الکتروود کار، پلاتین صفحه‌ای با ابعاد ۳×۳ cm² به عنوان الکتروود کمکی و از الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. شکل ۵ منحنی‌های CV برای کاتدهای Co₃O₄-NC/CNTs و Co-NC/CNTs را نشان می‌دهد که در محدوده -۱ تا ۱ V ثبت شده است. با دقت در این منحنی‌ها متوجه می‌شویم که الکتروود Co₃O₄-NC/CNTs دارای پتانسیل مثبت‌تری نسبت به الکتروود Co-NC/CNTs می‌باشد که نشان دهنده فعالیت بهتر این الکتروود نسبت به فرآیند احیای اکسیژن است. چنین نتایجی را می‌توان به مساحت سطح بالای نمونه Co₃O₄-NC/CNTs نسبت داد. بر این اساس میزان نفوذ اکسیژن در سطح الکتروود افزایش می‌یابد و سطح کافی برای واکنش‌های کاهشی در هنگام استفاده از الکتروود Co₃O₄-NC/CNTs در دسترس خواهد بود. بنابراین الکتروود Co₃O₄-NC/CNTs به عنوان الکتروود بهینه جهت انجام فرآیند الکتروفنتون انتخاب شد. در این بخش از مطالعه، از نرم‌افزار 21.3 Minitab® استفاده شد که مجموعاً ۳۱ آزمایش توصیه‌شده را پیشنهاد داد. این آزمایش‌ها با دقت مطابق با مشخصات ارائه‌شده در جدول ۱ انجام شدند. سپس از نرم‌افزار برای محاسبه ضرایب همبستگی بر اساس داده‌های

تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) به عنوان روشی مرسوم برای ارزیابی معناداری و تناسب مدل به کار رفت. نتایج ANOVA در جدول ۲ نشان داده شده است. ضریب همبستگی به دست آمده (R² = ۰/۹۸۶۹) قابل قبول و قوی ارزیابی شد و نشان می‌دهد که مدل قادر است ۹۸/۶۹ درصد از تغییرات راندمان حذف را توضیح دهد و تنها ۱/۳۱ درصد از این تغییرات به عوامل دیگری وابسته است. مقدار بالای F-Value برابر با ۴۲۸۶۳/۷۶ و P-Value کمتر از ۰/۰۰۰۱ بر اهمیت بالای مدل تأکید دارند. همچنین، عدم معناداری عامل تناسب (P-Value = ۰/۹۶۹) بیانگر توانایی مدل در پیش‌بینی دقیق راندمان حذف است. توجه به P-Value هر یک از عوامل مدل، نقش مهمی در تعیین اهمیت آنها دارد، به گونه‌ای که عوامل با P-Value کمتر از ۰/۰۰۵ معنادار در نظر گرفته می‌شوند و عوامل با P-Value بالاتر از ۰/۰۰۵ غیرمعنادار بوده و ممکن است از مدل حذف شوند.

شکل ۶ نمودار راندمان حذف RB5 را به عنوان تابعی از pH و چگالی جریان برای محلولی با غلظت اولیه RB5 = ۳۰ mg/L و زمان واکنش ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همانطور که می‌توان از شکل ۶ استنباط کرد، با افزایش چگالی جریان، راندمان حذف RB5

هر متغیر در جدول ۳ ذکر شده است. بر این اساس، حداکثر راندمان حذف RB5 (۹۳/۶۹٪) در چگالی جریان 30 mA/cm^2 ، pH اولیه ۵، غلظت اولیه RB5، 30 mg/L و زمان فرآیند ۹۰ دقیقه به دست آمد. نتایج آزمون به دست آمده، همبستگی مناسبی را بین مقدار تجربی (۹۳/۶۹٪) و مقدار پیش‌بینی شده (۹۳/۳۹٪) توسط مدل نشان داد، که مدعی موفقیت تکنیک RSM در بهینه‌سازی حذف RB5 از طریق فرآیند الکتروفنتون است.

هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) از طریق واکنش‌های فنتون است. این رادیکال‌ها بسیار واکنش‌پذیر هستند و مولکول‌های رنگ را تجزیه می‌کنند. در ادامه توضیحی مرحله به مرحله از این مکانیسم ارائه می‌شود [۳۷]:

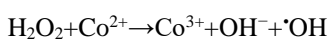
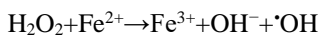
تولید الکتروشیمیایی پراکسید هیدروژن (H_2O_2)

در کاتد کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ ، پراکسید هیدروژن از طریق کاهش اکسیژن محلول تولید می‌شود. کاتد مبتنی بر ZIF این فرآیند را از طریق شبکه کربنی رسانا که در طول پیرولیز تشکیل می‌شود، تسهیل کرده و واکنش کاهش اکسیژن (ORR) را بهبود می‌بخشد:

$$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$$

واکنش فنتون برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$)

در حضور Fe^{2+} (یا Co^{2+} که از سایت‌های Co موجود در ZIF-67 حاصل می‌شود)، H_2O_2 تولید شده به رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق واکنش فنتون تبدیل می‌شود:



یون‌های آهن و کبالت به عنوان کاتالیست عمل کرده و تولید $\cdot\text{OH}$ را تسریع می‌کنند.

تجزیه رنگ توسط رادیکال‌های هیدروکسیل

رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) بسیار واکنش‌پذیر و غیر انتخابی هستند و از طریق مسیرهای گوناگون به مولکول‌های رنگ حمله می‌کنند: *اکسیداسیون گروه‌های کروموفوریک*. شکستن سیستم‌های مزدوج در رنگ و از بین بردن رنگ آن. *شکستن حلقه‌های آروماتیک*: تجزیه ساختار رنگ به مولکول‌های کوچک‌تر و کمتر پیچیده.

معدنی‌سازی: تجزیه کامل رنگ به کربن دی‌اکسید، آب و یون‌های معدنی مانند سولفات و نیترات.

نقش کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$

سایت‌های فعال: پیرولیز ZIF-8 (مبتنی بر روی) و ZIF-67 (مبتنی بر کبالت) به تشکیل ماتریس کربنی رسانا با نانوذرات فلزی (عمدتاً کبالت، چون فلز روی تحت دمای بالا تبخیر می‌شود) منجر می‌شود.

و زمان واکنش ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۷، با افزایش غلظت اولیه RB5 از ۱۰ به 50 mg/L ، راندمان حذف به آرامی پس از ۹۰ دقیقه از آزمایش تا 30 mg/L افزایش می‌یابد. سپس با همان سرعت تا 50 mg/L کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین‌تر، سرعت واکنش مولکول‌های RB5 روی سطح الکتروود به اندازه کافی بالا است، که منجر به رقابت بین مولکول‌های RB5 برای واکنش با رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ تولید شده در محل می‌شود که مسئول حذف آلاینده‌ها هستند. در حالی که با افزایش غلظت مولکول‌های آلاینده، رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ کافی برای حذف کامل RB5 وجود نخواهد داشت. در نتیجه، راندمان حذف RB5 کاهش می‌یابد. بنابراین، در غلظت‌های پایین‌تر (30 mg/L - 10)، راندمان حذف RB5 بالاترین میزان را خواهد داشت. در غلظت‌های بالاتر، به دلیل نرخ بالاتر تجمع آلاینده‌ها و تولید ترکیبات حدواسط که برای واکنش با رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ و تسخیر مکان‌های فعال در حال رقابت هستند، راندمان حذف RB5 کمترین مقدار را خواهد داشت [۳۴].

استفاده از کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ در این مطالعه به عنوان کاتالیست نشان داد که افزایش غلظت آلاینده تا حد بهینه باعث بهبود حذف RB5 می‌شود. این نتیجه با مطالعات مشابهی از جمله مطالعه انجام یافته توسط عبرت *خواهان* و همکاران [۳۵] سازگار است که افزایش غلظت آلاینده تا حد مشخصی را به عنوان عاملی مؤثر بر کارایی حذف رنگ معرفی کردند.

شکل ۸ مربوط به نمودار راندمان حذف RB5 را به عنوان تابعی از زمان واکنش و pH برای محلولی با چگالی جریان 30 mA/cm^2 و غلظت اولیه RB5، 30 mg/L را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۸، راندمان حذف RB5 با طولانی شدن زمان فرآیند الکتروفنتون افزایش یافته است. به طور معمول، بیشترین مقدار حذف RB5 در ۳۰ دقیقه اول فرآیند با سرعت واکنش سریع در بین مولکول‌های RB5 و رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ اتفاق می‌افتد. سپس، شیب راندمان حذف RB5 در طول زمان کاهش می‌یابد و در نهایت در یک مقدار ثابت باقی می‌ماند زیرا مقدار رادیکال‌های فعال $\cdot\text{OH}$ کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که افزایش زمان واکنش منجر به فرصت‌های بیشتری برای واکنش رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ و افزایش راندمان حذف RB5 در طول زمان می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد که زمان واکنش بیشتر باعث افزایش راندمان حذف می‌شود، اما بعد از نقطه بهینه، اثر کمی روی حذف داشت. این یافته‌ها مشابه نتایج به دست آمده در مطالعه سیسی و همکاران [۳۶] است که نشان دادند زمان واکنش طولانی ممکن است باعث مصرف کامل رادیکال‌های موجود شود و تاثیر کمی بر حذف بیشتر رنگ داشته باشد.

دستیابی به بالاترین راندمان حذف RB5 یکی از اهداف اصلی فرآیند الکتروفنتون است. شرایط بهینه حذف RB5 از طریق بررسی متغیرهای مؤثر در حذف RB5 تعیین شد. شرایط آزمون بهینه برای

الکتریکی وابسته است و بنابراین، کنترل بیشتری بر شرایط عملیاتی و هزینه‌ها دارد [۳۹]. از منظر هزینه، فرآیند الکتروفنتون اغلب مقرون به صرفه‌تر است، زیرا نیاز به مواد شیمیایی اضافی مانند اوزون یا هیدروژن پراکسید ندارد و تنها انرژی الکتریکی مصرف می‌کند. این موضوع باعث شده است که هزینه‌های عملیاتی، شامل مصرف انرژی و نگهداری الکترودها، در مقایسه با سایر روش‌ها کاهش یابد. بر اساس مطالعاتی که بر روی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته انجام شده، دیگر روش‌ها مانند فوتوفنتون و اوزون‌سازی ممکن است کارایی مشابهی داشته باشند اما به دلیل نیاز به تجهیزات خاص و شرایط محیطی مناسب، معمولاً هزینه‌های عملیاتی بالاتری دارند [۴۰]. از این رو، الکتروفنتون به دلیل هزینه کمتر و سهولت اجرا، به عنوان یک روش مؤثر و مقرون به صرفه در حذف رنگ‌های آلی از پساب‌ها مورد توجه قرار گرفته است.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، با استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی و با ادغام ZIF-8 و ZIF-67 و اجرای فرآیندهای پیرولیز و کلسینه کردن، الکتروکاتالیست مورد نظر تهیه شد. سنتز موفق مواد به دست آمده به کمک آزمون‌های XRD، FT-IR، SEM و BET مورد تایید قرار گرفت. نتایج آنالیز CV کارایی کاتدهای Co-NC/CNTs و Co₃O₄-NC/CNTs را در سیستم‌های الکتروفنتون برای حذف RB5 تأیید کرد. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل RSM برای تعیین اثرات پارامترهای فرآیند و یافتن شرایط بهینه برای حذف RB5 انجام شد. نتایج نشان داد که حذف بهینه RB5 با استفاده از چگالی جریان ۳۰ mA/cm²، pH اولیه ۵، غلظت اولیه RB5 ۳۰ mg/L و زمان فرآیند ۹۰ دقیقه به دست آمد. در نهایت کاتد Co₃O₄-NC/CNTs بالاترین راندمان حذف (۹۳/۶۹٪) RB5 را در شرایط بهینه نشان داد.

قدردانی

نویسندگان این اثر قدردانی صمیمانه خود را از شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی و دانشگاه تبریز به پاس حمایت‌های مادی و معنوی‌شان اعلام می‌دارند.

نانوذرات کبالت به ویژه به عنوان سایت‌های فعال برای بهبود واکنش‌های فتون مانند عمل می‌کنند و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را تسریع می‌کنند [۳۸].

تخلخل و سطح ویژه بالا: این کامپوزیت به دلیل ساختار ZIF، تخلخل و سطح ویژه بالایی را حفظ می‌کند که سایت‌های فعال بیشتری برای جذب رنگ و فعالیت کاتالیستی فراهم می‌کند. *اثر هم‌افزایی:* ترکیب کبالت از ZIF-67 و روی از ZIF-8 می‌تواند اثرات هم‌افزایی ایجاد کند و با بهبود انتقال بار و تولید گونه‌های واکنش‌پذیر، فرآیند الکتروفنتون را تقویت کند.

ساختار شیمیایی آلاینده‌ها تأثیر مهمی بر میزان تخریب آن‌ها در فرآیند الکتروفنتون دارد. آلاینده‌های با ساختار پیچیده و حلقه‌های آروماتیک مانند رنگ‌های آزو (مانند RB5) به دلیل پایداری پیوندهای آروماتیک و آزو، مقاومت بیشتری در برابر تخریب نشان می‌دهند و به رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری نیاز دارند. همچنین، گروه‌های عاملی مانند نیترو (الکترون‌کشنده) باعث کاهش واکنش‌پذیری آلاینده‌ها می‌شوند، در حالی که گروه‌های الکترون‌دهنده مانند OH⁻ و NH₂⁺ واکنش‌پذیری را افزایش می‌دهند. از سوی دیگر، اندازه مولکول و حلالیت نیز بر دسترسی آلاینده به رادیکال‌ها تأثیر می‌گذارد و آلاینده‌های آبگریز یا بزرگتر معمولاً کندتر تخریب می‌شوند.

در مجموع، کامپوزیت Co₃O₄-CNTs فرآیند الکتروفنتون را کاتالیز کرده و از طریق اکسیداسیون به وسیله رادیکال‌های هیدروکسیل، تخریب کارآمد رنگ را تسهیل می‌کند.

مقایسه فرآیند الکتروفنتون با سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در حذف آلاینده‌ها

در مقایسه با سایر روش‌های پیشرفته اکسیداسیون، فرآیند الکتروفنتون به دلیل تولید درجا رادیکال‌های هیدروکسیل، که عامل اصلی در اکسیداسیون و تخریب آلاینده‌های آلی است، برای حذف رنگ‌ها از پساب بهینه شناخته شده است. این فرآیند از نظر کارایی و همچنین مصرف انرژی، به ویژه در شرایط بهینه، عملکردی مطلوب دارد. برخلاف فرآیندهایی مانند فوتوفنتون که به نور فرابنفش و شرایط محیطی خاص نیاز دارند، فرآیند الکتروفنتون تنها به جریان

مراجع

[۱] استوار، فریبا؛ حسن‌زاده، مرضیه، مروری بر رنگینه‌های صنعتی پر کاربرد و روش‌های حذف آنها از آب و فاضلاب،

پژوهش و فناوری محیط زیست، (۵): ۷ تا ۲۹ (۱۳۹۹).

[2] Christie RM. *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Textile Institute and Woodhead, (2007).

- [3] Li Y. T., Fang Q., Zhang L. I., Tao H. W., [Spatial Asymmetry and Short-Term Suppression Underlie Direction Selectivity of Synaptic Excitation in the Mouse Visual Cortex](#), *Cerebral Cortex*, **28**(6): 2059-2070 (2018).
- [4] Liu F., Chung S., Oh G., Seo T. S., [Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal](#), *ACS Appl Mater Interfaces*, **4**(2): 922-927 (2012).
- [5] Azimi S.C., Shirini F., Pendashteh A., [Preparation and Application of \$\alpha\$ -Fe₂O₃@TiO₂@SO₃H for Photocatalytic Degradation and COD Reduction of Woodchips Industry Wastewater](#), *Environmental Science and Pollution Research*, **28**: 56449-56472 (2021).
- [6] Azimi S.C., Shirini F., Pendashteh A., [Treatment of Wood Industry Wastewater by Combined Coagulation–Flocculation–Decantation and Fenton Process](#), *Water environment research*, **93**(3): 433-444 (2023).
- [7] Shokri A., Sanavi Fard F., [Water-Energy Nexus: Cutting Edge Water Desalination Technologies and Hybridized Renewable-Assisted Systems; Challenges and Future Roadmaps](#), *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **57**: 103173 (2023).
- [8] Ostovar F., Abedinzadeh N., Pourkarim S., Mirblooki H., Yazdi M., [Combination of Coagulation and Oxidation Processes for Treatment of Real Fish Canning Wastewater. Desalination and Water Treatment](#), **211**: 131-40 (2021).
- [۹] استوار، فریبا؛ صمدی، ناصر؛ انصاری، رضا، استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون جهت تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌های نفتی، شیمی کاربردی، (۶۱): ۱۶ تا ۸۵ (۱۴۰۰).
- [10] Shokri A., [A Kinetic Study and Application of Electro-Fenton Process for the Remediation of Aqueous Environment Containing Toluene in a Batch Reactor](#), *Russian Journal of Applied Chemistry*, **90**: 452-457 (2017).
- [11] Shokri A., Nasernejad B., Sanavi Fard M., [Challenges and Future Roadmaps in Heterogeneous Electro-Fenton Process for Wastewater Treatment](#), *Water, Air, & Soil Pollution*, **234**(3): 153 (2023).
- [12] Sirés I., Brillas E., [Upgrading and Expanding the Electro-Fenton and Related Processes](#), *Current Opinion in Electrochemistry*, **27**: 100686 (2021).
- [13] Liu J., Cuning B. V., Daio T., Mufundirwa A., Sasaki K., Lyth S. M., [Nitrogen-Doped Carbon foam as a Highly Durable Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution](#), *Electrochim Acta*, **220**: 554-561 (2016).
- [14] Zhou L., Zhou M., Hu Z., Bi Z., Serrano K. G., [Chemically Modified Graphite Felt as an Efficient Cathode in Electro-Fenton for p-Nitrophenol Degradation](#), *Electrochim Acta*, **140**: 376-383 (2014).
- [15] Oh M.H., Yu T., Yu S.H., Lim B., Ko K.T., Willinger M.G., Seo D.H., Kim B.H., Cho M.G., Park J.H., Kang K., [Galvanic Replacement Reactions in Metal Oxide Nanocrystals](#), *Science*, **340**(6135): 964-968 (2013).
- [16] Li X., Wang B., Cao Y., Zhao S., Wang H., Feng X., Zhou J., Ma X., [Water Contaminant Elimination Based on Metal-Organic Frameworks and Perspective on Their Industrial Applications](#), *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **7**(5): 4548-4563 (2019).

- [17] Su D.S., Zhang J., Frank B., Thomas A., Wang X., Paraknowitsch J., Schlögl R, [Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry](#), *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **3(2)**: 169-180 (2010).
- [18] Du L., Xing L., Zhang G., Sun S., [Metal-Organic Framework Derived Carbon Materials for Electrocatalytic Oxygen Reactions: Recent Progress and Future Perspectives](#), *Carbon*, **156**: 77-92 (2020).
- [19] Su P., Zhou M., Lu X., Yang W., Ren G., Cai J., [Electrochemical Catalytic Mechanism of N-Doped Graphene for Enhanced H₂O₂ Yield and in-Situ Degradation of Organic Pollutant](#), *Appl Catal B*, **245**: 583-595 (2019).
- [20] Wang H., Maiyalagan T., Wang X., [Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications](#), *ACS Catalysis*, **2(5)**: 781-794 (2012).
- [21] Zulfa L. L., Hidayat A. R., Utomo W. P., Subagyo R., Kusumawati E. N., Kusumawati Y., Hartanto D., Widyastuti W., Ediati R., [Facile Synthesis of Ni-ZIF-8 with Improved Photodegradation Performance for Methylene Blue](#), *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **10**: 100828 (2024).
- [۲۲] مهر علیزاده، محمدرضا، عبدالهی، بهمن، تهیه الکتروکاتالیست NiTiO₃ جهت تصفیه پساب حاوی آلاینده رنگ آزو به کمک فرآیند اکسایش آندی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۲(۴)**: ۹۱ تا ۱۰۴ (۲۰۲۳).
- [23] Chen Q., Tian L., Ruan M., Liu Y., Peng C., Cui W., Liang W., Shan S., Hu T., [HKUST-1/ZIF-67 Nanocomposites as Heterogeneous Cu-Co-Bimetallic Fenton-like Catalysts for Efficient Removal of Methylene Blue](#), *ACS Applied Nano Materials*, **7(2)**: 2370-2381 (2014).
- [24] Azimi S.C., Shirini F., Pendashteh A., [Synthesis, Characterization, and Application of \$\alpha\$ -Fe₂O₃@TiO₂@SO₃H Photo-Fenton Catalyst for Photocatalytic Degradation of Biologically Pre-Treated Wood Industry Wastewater](#), *Water Environment Research*, **94(3)**: e10695 (2022).
- [25] Gupta V.K., [Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal—A Review](#), *Journal of environmental management*, **90(8)**: 2313-2342 (2009).
- [26] Bahmani P., Rezaei Kalantary R., Esrafilı A., Gholami M., Jonidi Jafari A., [Evaluation of Fenton Oxidation Process Coupled with Biological Treatment for the Removal of Reactive Black 5 from Aqueous Solution](#), *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **11**: 1-9 (2013).
- [27] Lü B., Qi W., Luo M., Liu Q., Guo L., [Fischer-Tropsch Synthesis: ZIF-8@ZIF-67-Derived Cobalt Nanoparticle-Embedded Nanocage Catalysts](#), *Ind Eng Chem Res*, **27**: 12352-12359 (2020).
- [28] Zhu Q., Tang X., Feng S., Zhong Z., Yao J., Yao Z., [ZIF-8@SiO₂ Composite Nanofiber Membrane with Bioinspired Spider Web-Like Structure for Efficient Air Pollution Control](#), *J Memb Sci*, **581**: 252-261 (2019).
- [29] Archana K., Pillai N. G., Rhee K. Y., Asif A., [Super Paramagnetic ZIF-67 Metal Organic Framework Nanocomposite](#), *Compos B Eng*, **158**: 384-389 (2019).

- [30] Zhang Q., Zhou M., Du X., Su P., Fu W., Song G., [Highly Efficient Dual-Cathode Electro-Fenton Process Without Aeration at a Wide pH Range: Simultaneously Enhancing Fe\(II\) Regeneration and Mineralization Efficiency](#), *Chemical Engineering Journal*, **429**: 132436 (2022).
- [31] Zou R., Angelidaki I., Yang X., Tang K., Andersen H. R., Zhang Y., [Degradation of Pharmaceuticals from Wastewater in a 20-L Continuous Flow Bio-Electro-Fenton \(BEF\) System](#), *Science of the Total Environment*, **727**: 138684 (2020).
- [32] Midassi S., Bedoui A., Bensalah N., [Efficient Degradation of Chloroquine Drug by Electro-Fenton Oxidation: Effects of Operating Conditions and Degradation Mechanism](#), *Chemosphere*, **260**: 127558 (2020).
- [33] Ahmadi A., Zarei M., Hassani A., Ebratkhahan M., Olad A., [Facile Synthesis of Iron\(II\) Doped Carbonaceous Aerogel as a Three-Dimensional Cathode and its Excellent Performance in Electro-Fenton Degradation of Cefotaxime from Water Solution](#), *Separation and Purification Technology*, **278**: 119559 (2021).
- [34] Mohammadi H., Bina B., Ebrahimi A., [A Novel Three-Dimensional Electro-Fenton System and Its Application for Degradation of Anti-Inflammatory Pharmaceuticals: Modeling and Degradation Pathways](#), *Process Safety and Environmental Protection*, **117**: 200-213 (2018).
- [35] Ebratkhahan M., Zarei M., Akpınar I.Z., Metin Ö., [One-Pot Synthesis of Graphene Hydrogel/M \(M: Cu, Co, Ni\) Nanocomposites as Cathodes for Electrochemical Removal of Rifampicin from Polluted Water](#), *Environmental Research*, **214**: 113789 (2022).
- [36] Sisi A.J., Khataee A., Zarei M., [Endogenously Doped Mixed-Oxide CoO/Co₂O₃ in ZIF-Derived Carbon Deposited on Graphite Felt for Electrochemical Oxidation of Pharmaceuticals](#), *Electrochimica*, **14**: 145069 (2024).
- [37] Iranpour F., Pourzamani H., Mengelizadeh N., Bahrami P., Mohammadi H., [Application of Response Surface Methodology for Optimization of Reactive Black 5 Removal by Three Dimensional Electro-Fenton Process](#), *Journal of environmental chemical engineering*, **6(2)**: 3418-3435 (2018).
- [38] Elaouni A., El Ouardi M., Zbair M., BaQais A., Saadi M., Ahsaine H. A., [ZIF-8 Metal Organic Framework Materials as a Superb Platform for the Removal and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review](#), *RSC advances*, **12(49)**: 31801-17 (2022).
- [39] Suhan M. B., Shuchi S. B., Anis A., Haque Z., Islam M. S., [Comparative Degradation Study of Remazol Black B Dye Using Electro-Coagulation and Electro-Fenton Process: Kinetics and Cost Analysis](#), *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, **14**: 100335 (2020).
- [40] Brillas E. [Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Their Combined Treatments for the Removal of Insecticides from Waters and Soils. A Review](#), *Separation and Purification Technology*, **284**: 120290 (2022).