

بهینه سازی حذف رنگزای راکتیو با استفاده از اکسایش الکتروشیمیایی با آند

Ti/nanoZnO (مطالعه تجربی)

نسترن اکبری و فریده نبی زاده چپانه*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۷/۲۶

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۷/۲۵

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۲۶

چکیده

در مطالعه حاضر، الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک (EPD) تهیه شد. مورفولوژی، تجزیه و تحلیل عنصری و خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور تهیه شده از طریق آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با یک طیف سنج پراش انرژی اشعه ایکس متصل شده، پراش اشعه ایکس (XRD)، پتانسیل روبشی خطی (LSV)، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، تکنیک‌های کروماتوگرافی (CA) و کروماتوگرافی (CP) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که الکتروکاتالیزور تهیه شده Ti/nanoZnO دارای یک پوشش یکنواخت با مورفولوژی متخلخل تر، مقاومت انتقال بار کمتر و پایداری الکتروشیمیایی بهبود یافته می‌باشد. عملکرد الکتروکاتالیزور با مطالعه حذف الکتروشیمیایی رنگزا راکتیو نارنجی ۷ (RO7)، به عنوان یک آلاینده هدف بر روی الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO بررسی شد. پارامترهای عملیاتی مستقل یعنی pH دانسیته جریان، غلظت الکترولیت و زمان واکنش برای مدل سازی و بهینه سازی فرایند حذف با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) انتخاب شدند. راندمان رنگبری برای RO7 پس از ۶۰ دقیقه مقدار ۲۰/۷۳٪ در شرایط مطلوب، بدست آمد. در نهایت، از یافته‌های این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح بستر تیتانیوم (Ti) با استفاده از نانوذرات ZnO می‌تواند به طور قابل توجهی خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور Ti را بهبود بخشد.

کلمات کلیدی: اکسایش الکتروشیمیایی، رنگزای راکتیو نارنجی ۷، الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO، روش پاسخ سطح.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر فعالیت گسترده صنایع مختلف از قبیل پالایشگاه‌ها، کارخانه‌های تولید پلاستیک، دارو و نساجی منجر به تولید فزاینده‌ای از پساب‌های صنعتی با غلظت بالای آلاینده‌های آلی شده است که بسیاری از این آلاینده‌ها، به ویژه رنگزها به شدت سمی، پایدار و مقاوم در برابر تخریب می‌باشند [۱ و ۲]. غلظت مواد رنگزا در پساب کارخانه‌های نساجی، به طور متوسط در حدود ۳۰۰ mg/L بوده و ورود این مقدار از کدورت رنگی به آب‌های جاری، علاوه بر لطمه به زیبایی محیط زیست، منجر به کاهش فتوسنتز گونه‌های گیاهان آبی و اختلال در اکوسیستم آبی می‌گردد؛ بنابراین، تصفیه مواد رنگزا از پساب صنعتی امری حیاتی است.

با توجه به این که روش های مر سوم تصفیه در حذف این آلاینده های آلی مقاوم، به اندازه کافی عملکرد مناسبی نداشته اند؛ از این رو، اخیراً توجه ویژه محققان به حذف انواع آلاینده های آلی با استفاده از اکسنده قوی رادیکال هیدروکسیل تولید شده در فرآیند الکتروشیمیایی، جلب شده است [۳ و ۴].

یکی از کارآمدترین روش های مبتنی بر الکتروشیمی، فرآیند های اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs) است که قادر به حذف طیف گسترده ای از آلاینده های آلی خطرناک و مقاوم به وسیله رادیکال هیدروکسیل به عنوان یک عامل اکسنده قدرتمند، پاک و غیر انتخاب گر می باشد. همچنین، مزایای فراوانی از جمله انعطاف پذیری، کاربری آسان، امکان اتوماسیون، نیاز کم به افزودن مواد شیمیایی، بازده و عملکرد اکسایش بالا، توانایی معدنی سازی مناسب بر جذابیت این روش افزوده است [۵ و ۶].

مطالعات مختلف نشان داده است که پارامتر های مختلفی از جمله نوع آند، الکترولیت، پتانسیل اعمال شده، دانسیته جریان و pH بر EAOPs موثر می باشند؛ از میان پارامتر های گفته شده، آند و پوشش آن از اهمیت بالاتری در فرآیندها برخوردار است [۷]. از این رو، آندها باید دارای مشخصات خاصی باشند که از جمله آن ها می توان به داشتن طول عمر بالا، مساحت سطح بیشتر، فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب، پایداری فیزیکی و مقاومت در برابر خوردگی خوب، فرآیند ساختی آسان و ارزان اشاره کرد [۸].

الکترودهای مبتنی بر اکسیدهای فلزی با خواص منحصر به فرد و جذابی همچون قیمت پایین، در دسترس بودن و فعالیت بالا، اخیراً توجه محققان را به خود جلب کرده اند. همچنین، استفاده از اکسید فلزاتی مانند TiO_2 ، SnO_2 ، RuO_2 و ZnO به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای الکترودهای متداول، محسوب می شود. در این میان، نانوذرات اکسید روی (ZnO) یک نیمه رسانای نوع n (n-type) با گاف انرژی حدود ۳/۳ eV می باشد. از ویژگی های بارز آن می توان به پایداری شیمیایی بالا، مقاومت مکانیکی بالا، سازگاری با محیط زیست، هزینه کم، سمیت پایین و رسانایی الکتریکی 10^{-7} s/cm تا 10^{-3} s/cm آن اشاره کرد [۹ و ۱۰]. بنابراین، با توجه به ویژگی هایی که برای نانوذرات اکسید روی اشاره شد، این نانو ذره می تواند گزینه مناسبی جهت اصلاح سطح الکتروده باشد. روش های متعددی برای پوشش دهی نانوذرات بر روی سطح الکتروده وجود دارد. در میان روش های موجود، روش لایه نشانی الکتروفوریک^۲ (EPD) به دلیل مزایای آن مانند سادگی فرآیند، مقرون به صرفه بودن و یکنواختی نسبت به دیگر روش ها، برای پوشش دهی سطح الکتروده با ابعاد و اشکال مختلف مناسب می باشد. روش EPD، یک فرآیند کلئیدی است که معمولاً در یک محفظه دو الکترودی صورت می گیرد. بدین صورت که ابتدا ذرات باردار تحت یک میدان الکتریکی به سمت بستر با بار مخالف حرکت می کنند و سپس روی سطح الکتروده قرار گرفته و یک فیلم نسبتاً متراکم و یکنواخت را ایجاد

^۱Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs)

^۲Electrophoretic deposition (EPD)

می‌کنند [۱۱]. بنابراین، در این پژوهش از روش ارزان و کارآمد EPD، برای پوشش دهی نانوذرات ZnO بر روی بستر تیتانیوم استفاده شد. همچنین، جهت مشخصه‌یابی الکترونیکی تهیه شده Ti/nanoZnO، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، پتانسیل روبشی خطی (LSV)، طیف‌سنجی امپدانس الکترو شیمیایی (EIS)، کروماتوگرافی (CA) و کروماتوگرافی سیومتري (CP) استفاده شد.

علاوه بر این، جهت بررسی کارایی الکترونیکی تهیه شده در فرآیند های اکسایش الکترو شیمیایی، الکتروکود Ti/nanoZnO به عنوان آند در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۷^۱ (RO7) مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، به منظور مدل‌سازی فرآیند حذف و بررسی اثر پارامتر های عملیاتی مهم مانند pH، دانسیته جریان، غلظت الکترولیت و زمان واکنش، از طراحی آزمایش روش طراحی مرکب مرکزی^۲ (CCD) استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مصرفی

برای شست‌وشو بستر تیتانیوم، اگزالیک اسید ($C_4H_2O_4$) با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک فراهم شد. همچنین، پودر نانوذرات اکسید روی با خلوص ۹۹/۹٪، میانگین اندازه ذرات ۳۰ nm و مساحت سطح ویژه $40 m^2/g$ ، از شرکت نوترینو خریداری شد. رنگزای RO7 با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$ از الوان ثابت همدان تهیه و به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد. N و N - دی متیل فرم آمید^۳ (DMF) از شرکت کارلو (فرانسه) تهیه و به عنوان حلال در فرآیند پوشش دهی استفاده شد. کلرید سدیم (NaCl)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، هیدروکلریک اسید (HCl) و نیکل (II) کلرید ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) از شرکت مرک خریداری شدند. تمام مواد مصرفی در این پژوهش بدون هیچ گونه خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. محلول حاوی آلاینده نمونه با آب دیونیزه تهیه و نیز از HCl و NaOH برای تنظیم pH اولیه محلول ها استفاده شد.

۲-۲- آماده سازی الکتروکود تیتانیوم

برای آماده سازی الکتروکود های تیتانیوم (Ti)، ورقه های تیتانیوم در ابعاد $2 \times 2 cm^2$ برش خورده و به میله های نازک همجنس آن جوش داده شدند. سپس، در محلول اگزالیک اسید (جهت شست‌وشو آلودگی ها و مواد روغنی سطح الکتروکودها) به مدت زمان یک ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. در مرحله بعد، الکتروکودها به مدت زمان ۱۰ دقیقه در آب دو بار تقطیر درون اولتراسونیک قرار گرفتند و سپس در دمای محیط خشک شدند [۱۲].

¹ Reactive Orange 7 (RO7)

² Central composite design (CCD)

³ Dimethyl formamide (DMF)

۲-۳- پوشش دهی الکتروکود تیتانیم با نانوذرات ZnO از طریق روش لایه نشانی الکتروفور تیک (EPD)

در ابتدا سو سپانسیون حاوی نانوذرات ZnO در حلال DMF با غلظت ۰/۶ g/L تهیه شد و سپس نیکل (II) کلرید (کمتر از ۱/۱) جهت باردار کردن ذرات سو سپانسیون و افزایش چسبندگی نانوذرات به سو سپانسیون اضافه شد. در ادامه، محلول به مدت زمان ۱۰ دقیقه با دستگاه اولتراسونیک پروبی (شرکت توسعه فناوری مافوق صوت 400 W-20 KH) همگن شد. بعد از آماده شدن سو سپانسیون، برای همگن کردن آن در تمامی مراحل بعدی فرآیند لایه نشانی، اولتراسونیک حمام آب (مدل Elmasonic E 30 H) به مدت زمان ۱۰ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله لایه نشانی الکتروکود Ti با نانوذرات ZnO، از سه الکتروکود تیتانیم (دو الکتروکود به عنوان آند برای افزایش سرعت پوشش دهی و یک کاتد به عنوان بستر) استفاده شده است. شایان ذکر است که الکتروکود کاتد، بین دو الکتروکود آند به فاصله ۱ cm قرار گرفت. در فرآیند لایه نشانی، جهت خواندن جریان ۰/۰۰۵ آمپر از مولتی متر دیجیتال (VICTOR 86D) استفاده شد. همچنین، به منظور از بین بردن ناخالصی ها و تبخیر حلال، الکتروکود تهیه شده Ti/nanoZnO به مدت زمان ۳ ساعت در دمای ۳۰۰ C درون کوره (مدل AFE 1200 L-8DH) قرار گرفت.

۲-۴- دستگاههای مورد استفاده

در این پژوهش، ارزیابی مورفولوژی سطح الکتروکودهای Ti توسط آنالیز اسکن میکرو سکویی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با دستگاه TE-SCAN مدل MIRA3 ساخت کشور چک انجام شد. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) که یک روش تحلیلی برای آنالیز عناصر و خصوصیات شیمیایی یک نمونه می باشد با دستگاه Oxford ساخت کشور انگلستان انجام شد. الگوهای XRD نیز با استفاده از دستگاه Bruker D8 XRD ساخت کشور آلمان و در طول موج $1/540 \text{ \AA}$ و اشعه Cu Ka بدست آمده است. رفتار الکتروشیمیایی الکتروکود تهیه شده (به عنوان الکتروکود کار) نیز در یک سل سه الکترودی مجهز به الکتروکودهای پلاتین و Ag/AgCl (sat KCl) به ترتیب به عنوان الکتروکود کمکی و مرجع با دستگاه Origa flex (کمپانی Origalys، کشور فرانسه) مورد بررسی قرار گرفت. شایان ذکر است، آنالیز EIS با دستگاه پتانسیو استات-گالوانو استات Ivium Srate مدل Vertex ساخت کشور هلند انجام شده است. همچنین، طیف جذبی حذف آلاینده نمونه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis) مدل SHIMADZU UV-1650PC بدست آمد.

۲-۵- طراحی آزمایش مربوط به حذف رنگزای RO7

از الکتروکود تهیه شده Ti/nanoZnO، به عنوان آند جهت حذف رنگزای RO7 و از نرم افزار Minitab 16 جهت طراحی آزمایش به منظور بهینه سازی بازده حذف رنگزا RO7 استفاده شد. در این پژوهش، راندمان حذف رنگزای RO7 به عنوان پاسخ و چهار متغیر مستقل pH، غلظت محلول الکترولیت (g/L)، جریان (A) و زمان واکنش (دقیقه) به عنوان فاکتورهای موثر در راندمان

حذف معرفی شدند که به صورت مقادیر واقعی و کدبندی شده در جدول ۱ نشان داده شده است. از این رو، ۳۱ آزمایش برای چهار فاکتور ذکر شده طراحی و انجام شد که مقادیر آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱- مقادیر واقعی و کدبندی شده متغیرهای مستقل ورودی برای حذف RO7 توسط الکتروکود Ti/nanoZnO

سطوح مورد بررسی					متغیرها
۲	۱	۰	-۱	-۲	
۱۱	۹	۷	۵	۳	pH (X ₁)
۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵	C (g/L) (X ₂)
۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	I (A) (X ₃)
۷۵	۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	T (min) (X ₄)

جدول ۲- ماتریس طراحی آزمایش‌ها CCD و پاسخ‌های مربوطه برای حذف رنگزای (RO7) توسط الکتروکود Ti/nanoZnO

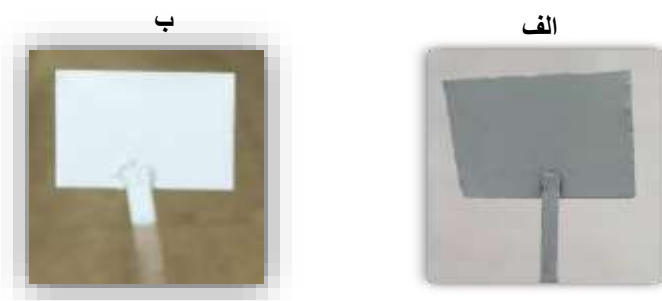
RO7%	پیش بینی شده	مشاهده شده	زمان (دقیقه)	جریان (A)	غلظت کلرید سدیم (g/L)	pH اولیه	آزمایش
۷/۰۱	۶/۰۱	۱۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۱	
۱۹/۱۴	۱۸/۶۸	۳۰	۰/۰۰۲	۱	۵	۲	
۵۵/۶۳	۵۹/۲۵	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۳	۳	
۲۵/۷۱	۲۴/۱۶	۶۰	۰/۰۰۴	۲	۹	۴	
۱۵/۳۷	۱۴/۱۶	۳۰	۰/۰۰۴	۱	۵	۵	
۲۷/۰۴	۲۵/۷۳	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۶	
۱۱/۲۴	۱۲/۴۳	۳۰	۰/۰۰۴	۲	۹	۷	
۲۷/۰۴	۲۹/۰۴	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۸	
۳۱/۲۰	۳۱/۸۸	۳۰	۰/۰۰۲	۲	۵	۹	
۳۰/۴۳	۳۲/۴۷	۷۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۱۰	
۲۷/۰۴	۲۵/۵۷	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۱۱	
۹/۶۷	۱۰/۴۱	۴۵	۰/۰۰۵	۱/۵	۷	۱۲	
۲۱/۶۶	۲۱/۲۴	۶۰	۰/۰۰۲	۱	۹	۱۳	
۳۲/۲۷	۳۰/۶۸	۳۰	۰/۰۰۴	۲	۵	۱۴	
۳۱/۲۴	۲۸/۴۴	۶۰	۰/۰۰۴	۱	۵	۱۵	
۲۷/۰۴	۳۰/۶۰	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۱۶	
۲۶/۹۲	۲۶/۸۹	۴۵	۰/۰۰۳	۲/۵	۷	۱۷	
۲۷/۰۴	۲۴/۴۵	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۱۸	
۴۱/۴۱	۴۲/۶۸	۶۰	۰/۰۰۴	۲	۵	۱۹	
۲۴/۷۳	۲۵/۰۶	۶۰	۰/۰۰۴	۱	۹	۲۰	
۲۸/۰۹	۲۷/۹۰	۶۰	۰/۰۰۲	۱	۵	۲۱	
۷/۳۸	۷/۱۲	۳۰	۰/۰۰۲	۱	۹	۲۲	
۲۸/۱۷	۲۵/۵۹	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۱۱	۲۳	
۲۷/۰۴	۲۶/۸۸	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۲۴	
۱۳/۸۸	۱۴/۹۵	۴۵	۰/۰۰۳	۰/۵	۷	۲۵	
۳۳/۴۲	۳۱/۵۱	۶۰	۰/۰۰۲	۲	۵	۲۶	
۲۷/۰۴	۲۷/۰۳	۴۵	۰/۰۰۳	۱/۵	۷	۲۷	
۱۷/۸۱	۲۰/۰۳	۶۰	۰/۰۰۲	۲	۹	۲۸	

۵/۵۳	۵/۸۲	۴۵	۰/۰۰۱	۱/۵	۷	۲۹
۳/۵۲	۵/۴۱	۳۰	۰/۰۰۴	۱	۹	۳۰
۱۰/۲۶	۱۱/۰۴	۳۰	۰/۰۰۲	۲	۹	۳۱

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی خصوصیات ساختاری و مورفولوژی سطح الکتروود Ti/nanoZnO

شکل ۱ تصاویر دیجیتالی الکتروودهای (الف) تیتانیوم، (ب) تیتانیوم پوشش داده شده با نانوذرات ZnO را نشان می‌دهد؛ همان طور که از تصاویر مشخص است، الکتروود اصلاح شده Ti/nanoZnO به صورت یکنواخت پوشش‌دهی شده است.

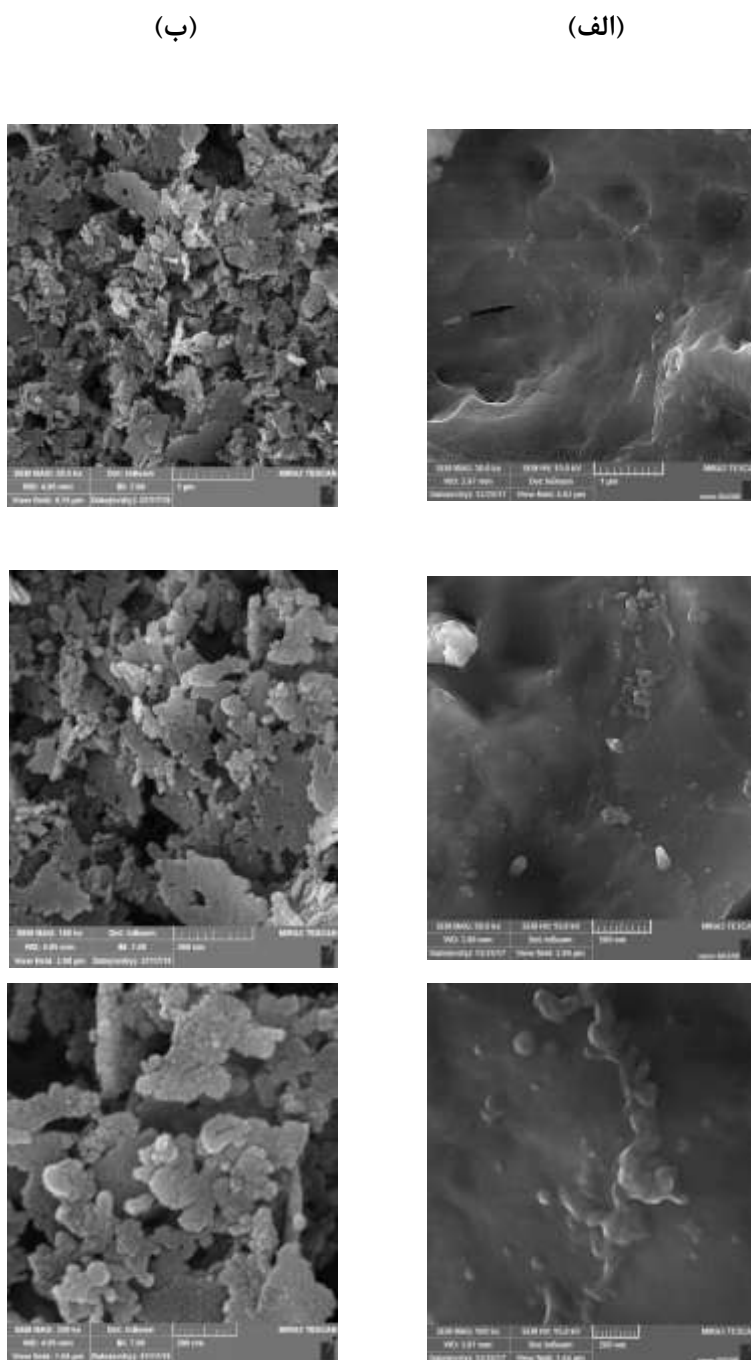


شکل ۱- الف) الکتروود تیتانیوم (ب) الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانوذرات ZnO

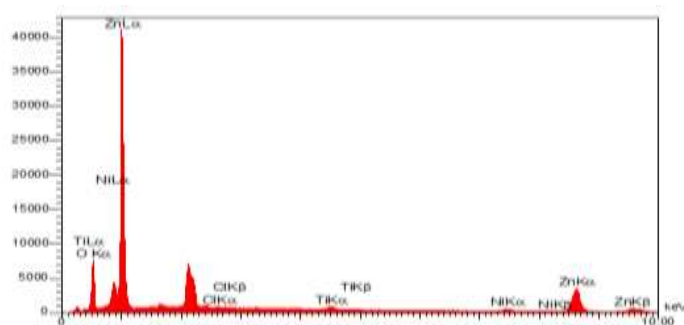
در شکل ۲ با استفاده از آنالیز FESEM، مورفولوژی دقیق تر سطح الکتروودهای الف) Ti، ب) Ti/nanoZnO در سه ابعاد مختلف $1\ \mu\text{m}$ ، $500\ \text{nm}$ و $200\ \text{nm}$ مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۲ (الف) نشان می‌دهد که سطح بستر تیتانیوم نسبتاً زبر و غیریکنواخت است. در این پژوهش برای ایجاد زبری بیشتر سطح، الکتروود در درون محلول اگزالیک اسید قرار گرفت که این امر پوشش‌دهی نانوذرات را روی سطح تیتانیوم بهبود می‌بخشد [۱۳]. در شکل ۲ (ب)، نانوذرات ZnO روی سطح تیتانیوم به صورت متراکم و یکنواخت پوشش‌دهی شدند و ساختار زبرتری را نسبت به الکتروود Ti ایجاد کردند. ظاهر الکتروود گویای آن است که سطح الکتروود اصلاح شده با نانوذرات ZnO دارای تخلخل‌های بیشتری نسبت به بستر تیتانیوم می‌باشد که سبب بهبود فعالیت‌های الکتروشیمیایی می‌شود [۱۴].

آنالیز EDS نیز به منظور بررسی توزیع درصد عناصر پوشش الکتروود اصلاح شده Ti/nanoZnO و تأیید حضور نانوذرات ZnO انجام شد. همان طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود، طیف EDS به وضوح بیانگر حضور عناصر Zn، O و Ti در الکتروود Ti/nanoZnO می‌باشد [۸]. همچنین، در جدول ۳ ترکیب درصد عناصر موجود در الکتروود اصلاح شده Ti/nanoZnO آورده شده است.

در شکل ۴ نمودار XRD الکتروکود Ti/nanoZnO نشان داده شده است که پیک‌های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) در زاویه 2θ برابر $33/14^\circ$ ، $35/09^\circ$ ، $37/11^\circ$ ، $48/67^\circ$ ، $57/97^\circ$ و $64/47^\circ$ مربوط به نانوذرات ZnO می‌باشند [۱۵]. نمودار XRD نشان می‌دهد که نیمه‌رسانای مورد استفاده در این مطالعه، در طی مراحل آماده‌سازی به ماده دیگری تغییری پیدا نکرده است [۱۶].



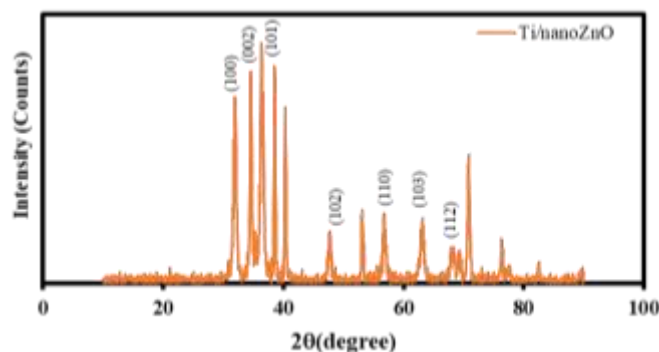
شکل ۲- تصاویر FESEM الکترودهای (الف) Ti، (ب) Ti/nanoZnO



شکل ۳- طیف EDS الکتروند Ti/nanoZnO

جدول ۳- ترکیب درصد عناصر موجود در الکتروند Ti/nanoZnO

عناصر	W% (Ti/nanoZnO)
O	۴۵/۵۴
Zn	۴۵/۳۴
Cl	۳/۶۷
Ti	۲/۴۵
Ni	۳/۰۰
	۱۰۰



شکل ۴- نمودار XRD مربوط به الکتروند Ti/nanoZnO

با جای گذاری مقدار پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه^۱ (FWHM) در رابطه دبی شرر^۲ (رابطه ۱) می توان اندازه کریستال ها را به راحتی محاسبه کرد [۱۷].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{رابطه ۱}$$

که در این رابطه پارامترها به شرح زیر می باشند:

D = اندازه بلور که واحد آن برابر با واحد λ است و معمولاً آنگستروم یا نانومتر است.

λ = طول موج $K\alpha_1$ آند مربوط به دستگاهی که با آن از نمونه، تست XRD گرفته شده است.

^۱ Full width at half maximum (FWHM)

^۲ Debye-Scherrer

$K =$ فاکتور شکل می‌باشد که معمولاً عددی نزدیک به یک به جای آن گذاشته می‌شود.

$\beta =$ مقدار FWHM که باید برحسب رادیان وارد فرمول شود.

$\theta =$ مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش که اگر محور افقی 2θ باشد، باید تقسیم بر ۲ شود تا θ به دست آید.

جدول ۴- اندازه کریستال نانوذرات ZnO

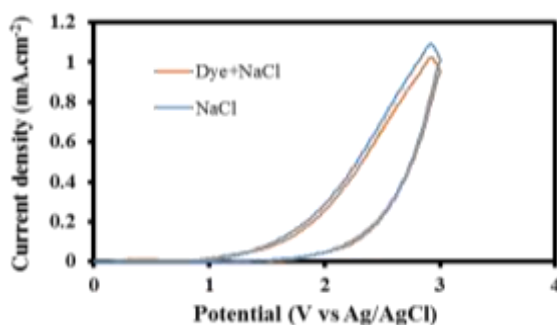
پیک	2θ	β (degree)	β (rad)	D (nm)
(۱۰۰)	۳۳/۱۴۰	۰/۶۰۹	۰/۰۱۱	۱۳
(۰۰۲)	۳۵/۰۹۰	۰/۳۱۴	۰/۰۰۵	۲۶
(۱۰۱)	۳۷/۱۰۵	۰/۵۸۷	۰/۰۱۰	۱۴
(۱۰۲)	۴۸/۶۷۵	۰/۵۱۳	۰/۰۰۹	۱۶
(۱۱۰)	۵۷/۹۷۰	۰/۴۹۲	۰/۰۰۹	۱۸
(۱۰۳)	۶۴/۴۷۰	۰/۴۲۷	۰/۰۰۸	۲۱

همان‌طور که از جدول ۴ مشاهده می‌شود، اندازه کریستال نانوذرات ZnO بین مقادیر ۱۳-۲۶ nm به دست آمد.

۲-۳- بررسی خواص الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO

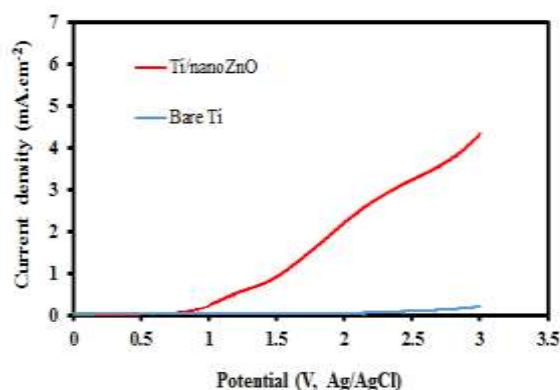
در این پژوهش، جهت بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور اصلاح شده Ti/nanoZnO از آنالیزهای CV، LSV، EIS، CA و CP استفاده شد. در همه آنالیزهای مذکور، الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO به‌عنوان الکتروکاتالیزور کار، الکتروکاتالیزور پلاتین به‌عنوان الکتروکاتالیزور کمکی و الکتروکاتالیزور Ag/AgCl به‌عنوان الکتروکاتالیزور مرجع انتخاب شدند.

آنالیز CV با استفاده از الکتروکاتالیزور تهیه شده در ابعاد $5 \times 5 \times 0.5$ cm²، نتایج با سرعت روبش 50 mV/s در محدوده پتانسیل 3 V- آنالیز CV با استفاده از الکتروکاتالیزور تهیه شده در ابعاد $5 \times 5 \times 0.5$ cm²، نتایج با سرعت روبش 50 mV/s در محدوده پتانسیل 3 V- در محلول الکتروکاتالیزور با حضور رنگزا (NaCl $1/0$ g/L + RO7 $50/0$ ppm) و عدم حضور رنگزا (NaCl $1/0$ g/L) ثبت شد. شکل ۵، منحنی CV الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO را در حضور و عدم حضور رنگزای RO7 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های CV برای الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO تقریباً یکسان و مشابه هستند. از مشاهده شکل می‌توان نتیجه گرفت که دانسیته جریان در دو حالت تغییر چندانی نکرده است و با افزودن رنگزا به محلول الکتروکاتالیزور NaCl هیچ پیک اضافی روی تری رویت نشده است؛ بنابراین، آند اصلاح شده Ti/nanoZnO غیرفعال است [۸].



شکل ۵- منحنی CV الکتروکاتالیزور Ti/nanoZnO در محلول الکتروکاتالیزور NaCl $1/0$ (g/L) در حضور و عدم حضور رنگزای RO7 با سرعت روبش 50 mV/s

در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی، یکی از عوامل مؤثر در بررسی کارایی الکتروکاتالیست آزاد شدن اکسیژن^۱ (OEP) می‌باشد [۱۸]. با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که OEP الکتروکاتالیست Ti/nanoZnO از الکتروکاتالیست Ti کمتر است که دلیل این امر را می‌توان به وجود سایت‌های فعال بیشتر سطح الکتروکاتالیست نسبت داد [۱۹]. همچنین، شکل ۶ نشان می‌دهد پتانسیل و مقاومت انتقال بار در الکتروکاتالیست Ti/nanoZnO نسبت به الکتروکاتالیست Ti کمتر بوده است. بنابراین، الکتروکاتالیست Ti/nanoZnO می‌تواند دارای عملکرد بهتری در اکسایش آلاینده‌های آلی نسبت به الکتروکاتالیست Ti باشد [۲۰].



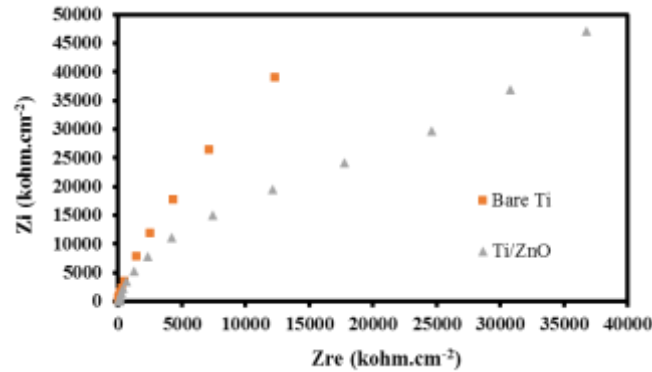
شکل ۶- منحنی LSV الکتروکاتالیست‌های Ti و Ti/nanoZnO در محلول Na_2SO_4 ۰/۱ M با سرعت روبش 50 mV/s

تست بعدی، آنالیز EIS می‌باشد که جهت بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست اصلاح شده و مطالعه تغییر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) نمونه استفاده می‌شود. در این پژوهش، آنالیز EIS، با استفاده از الکتروکاتالیست اصلاح شده Ti/nanoZnO با ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ در پتانسیل مدار باز^۲ و در محلول الکتروکاتالیست Na_2SO_4 ۰/۱ M ثبت گردید. برای رسم مدار معادل و همچنین به دست آوردن مقادیر مقاومت انتقال بار (R_{ct})، مقاومت محلول (R_s)، عنصر با فاز ثابت (CEP) و ظرفیت خازنی دو لایه الکتریکی (C_{dl}) از نرم‌افزار Z-View استفاده شده است. شکل ۷ نشان می‌دهد که الکتروکاتالیست اصلاح شده Ti/nanoZnO مقاومت انتقال بار کمتری نسبت به الکتروکاتالیست Ti دارد. از مطالب فوق می‌توان نتیجه گرفت که رسانایی نانوذرات ZnO، می‌تواند راندمان بالای انتقال الکترونی را تضمین کرده و رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری را تولید کند، بنابراین، الکتروکاتالیست Ti/nanoZnO نسبت به الکتروکاتالیست Ti رسانایی و فعالیت الکتروکاتالیستی بالاتری داشته است [۲۱]. در شکل ۸ نیز، مدار معادل مربوط به نمودار EIS الکتروکاتالیست Ti و Ti/nanoZnO آورده شده است [۲۰]. علاوه بر این، پارامترهای به دست آمده از طریق شبیه سازی با مدارهای معادل الکتروکاتالیست مذکور در جدول ۵ آورده شده است. همچنین، R_{ct} برای الکتروکاتالیست اصلاح شده

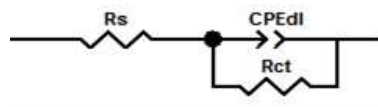
¹Oxygen evolution potential (OEP)

² Open circuit potential

Ti/nanoZnO از ۱۷۵۲۲۰ به ۱۳۷۲۲۰ کاهش یافته است که این امر نشان دهنده‌ی کاهش انتقال بار و افزایش رسانایی در الکتروود اصلاح شده می‌باشد.



شکل ۷- نمودار EIS مربوط به الکترودهای Ti و Ti/nanoZnO در محلول ۰/۱ M Na₂SO₄ و پتانسیل مدار باز

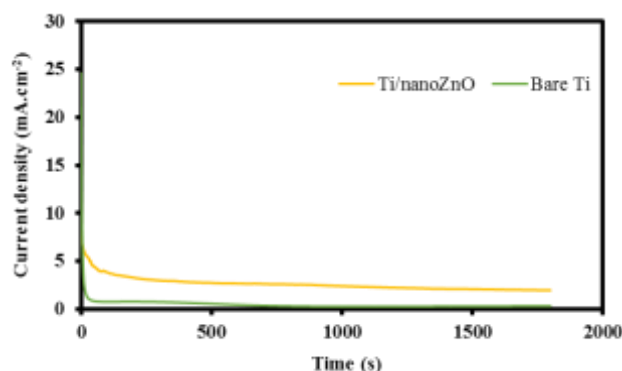


شکل ۸- مدار معادل مربوط به نمودار EIS الکترودهای Ti و Ti/nanoZnO

جدول ۵- پارامترهای به‌دست‌آمده از طریق شبیه‌سازی با مدارهای معادل مربوط به الکترودهای Ti و Ti/nanoZnO

الکتروود	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE_{dl}
Bare Ti	۸/۳۴۴	۱۷۵۲۲۰	۰/۰۰۰۳۰۰۴۹
Ti/nano ZnO	۱۰/۸۳۰	۱۳۷۲۲۰	۰/۰۰۰۱۱۸۰۲

از تکنیک CA جهت ارزیابی میزان ثبات الکتروکاتالیستی و دوام طولانی مدت سطح الکتروود اصلاح شده Ti/nanoZnO استفاده شد. شایان‌ذکر است که الکتروود تهیه شده مذکور با ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ به‌عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۹، آنالیز CA (نمودار جریان-زمان) را نشان می‌دهد که این آنالیز در محلول الکتروولیت ۰/۱ M Na₂SO₄ با پتانسیل ۴ ولت انجام شد [۲۲]. با توجه به شکل ۹، در تمام طول آنالیز مشاهده می‌شود که دانسیته جریان الکتروود Ti/nanoZnO بیشتر از الکتروود Ti می‌باشد. الکتروود Ti در این ولتاژ، دانسیته جریان کمی را نشان می‌دهد که ناپایدار بوده و بعد از ده دقیقه به علت غیر فعال شدن و تشکیل فیلم غیر رسانا روی سطح تیتانیوم در مقدار صفر باقی می‌ماند [۲۱]. دانسیته جریان الکتروود Ti/nanoZnO نیز مشابه الکتروود Ti پس از گذشت زمان، ابتدا کمی کاهش می‌یابد؛ سپس، به مقدار 4 mA cm^{-2} رسیده و در آن مقدار باقی می‌ماند. همچنین، نتایج فوق نشان دهنده‌ی برتری عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود Ti/nanoZnO نسبت به الکتروود Ti می‌باشد [۸].

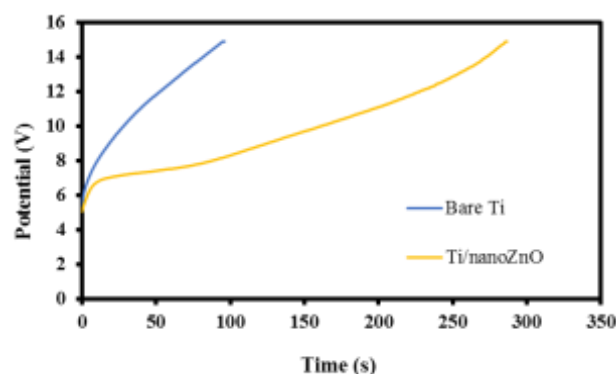


شکل ۹- منحنی CA الکترودهای Ti و Ti/nanoZnO در محلول الکتrolیت $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ در مدت زمان ۳۰ min و پتانسیل ۴V

آنالیز CP، برای تعیین طول عمر تسریع شده دو الکتروود Ti و Ti/nanoZnO در ابعاد $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$ با دانسیته جریان 50 mA cm^{-2} در محلول الکتrolیت $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ استفاده شد. شایان ذکر است که هر چه دانسیته جریان اعمالی کمتر باشد طول عمر واقعی الکترودها بیشتر است؛ در این راستا، کوراً لوزانو^۱ و همکارانش برای به دست آوردن طول عمر واقعی الکترودها رابطه تجربی ۲ را ارائه دادند.

$$\tau_2 = \tau_1 \left(\frac{i_1}{i_2} \right)^2 \quad \text{رابطه ۲}$$

در این رابطه T_1 و T_2 به ترتیب طول عمر تسریع شده و واقعی و i_1 و i_2 به ترتیب دانسیته جریان تسریع شده و واقعی می‌باشند. با استفاده از رابطه ۲ طول عمر واقعی الکترودهای Ti و Ti/nanoZnO به ترتیب $7/5$ و $2/56$ ساعت به دست آمد. علت افزایش طول عمر الکتروود Ti/nanoZnO در مقایسه با الکتروود Ti، پوشش‌دهی یکنواخت سطح الکتروود Ti با نانوذرات ZnO می‌باشد که از پدیده‌ی غیرفعال شدن جلوگیری می‌کند [۲۳].



شکل ۱۰- نمودار طول عمر الکترودهای Ti و Ti/nanoZnO تحت دانسیته جریان 50 mA/cm^2 در محلول $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

۳-۳- آنالیز مدل پیشنهادی برای حذف الکتروشیمیایی رنگزای RO7 توسط الکتروود Ti/nanoZnO

با استفاده از نرم‌افزار Minitab 16 و معادله درجه دوم، رفتار سیستم مورد مطالعه قرار گرفت که در معادله ۱، Y

¹ Correa-Lozano

بازده حذف RO7، X_i متغیرهای مستقل (pH، غلظت الکترولیت، جریان و زمان واکنش)، β_0 ضریب ثابت، β_i ضریب خطی فاکتور X_i ، β_{ij} ضریب کوادراتیک فاکتور X_i و β_{ij} اثر برهم کنش خطی بین X_i و X_j و ε مقدار خطای می باشد [۲۴ و ۲۵].

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{معادله ۱}$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 \quad \text{معادله ۲}$$

مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش بینی شده برای تصفیه پساب حاوی رنگزاهای RO7 توسط الکتروود Ti/nanoZnO در جدول ۲ آورده شده است که می توان با استفاده از مدل کوادراتیک، معادله چندجمله ای (معادله ۳) را برای الکتروود Ti/nanoZnO ارائه کرد:

$$Y = -11/8 - 14/89 X_1 + 64/14 X_2 + 21057 X_3 + 0/927 X_4 + 0/934 X_1^2 + 6/55 X_2^2 - 4839881 X_3^2 - 0/0915 X_4^2 - 1/421 X_1 X_2 + 51 X_1 X_3 + 0/0403 X_1 X_4 + 21701 X_2 X_3 - 0/2077 X_2 X_4 + 107/1 X_3 X_4 \quad \text{معادله ۳}$$

از آنالیز واریانس^۱ (ANOVA) برای ارزیابی مقادیر پیش بینی شده و ضرایب تعیین استفاده می شود. بدین ترتیب، با استفاده از ANOVA، تعامل بین متغیرهای فرآیند و پاسخ مورد بررسی قرار گرفت و صحت مدل ها از طریق مقایسه مقادیر پیش بینی شده با مقادیر واقعی بررسی شد. مقادیری که در سطح اطمینان ۹۵٪ p-value کمتر از ۰/۰۵ دارند، مناسب می باشد ولی پارامترهایی که p-value آن ها بالاتر از ۰/۰۵ هستند تاثیر چندانی در راندمان حذف رنگزای RO7 ندارند و می توان پارامترهای مذکور را حذف کرد. نتایج نشان داد که در طراحی بهینه بازده حذف رنگزای RO7 الکتروود Ti/nanoZnO اکثر پارامترها p-value کمتر از ۰/۰۵ بوده و این امر گویای آن است که مدل پیش بینی شده مناسب می باشد. لازم به ذکر است که برای الکتروود Ti/nanoZnO مقدار R^2 برابر ۰/۹۷۹۱ و مقدار R^2_{Adj} برابر ۰/۹۶۰۷ می باشند. این نتایج رضایت بخش بوده و همبستگی خوبی را بین مقادیر مشاهده شده و پیش بینی شده نشان می دهد [۲۶]. همچنین، مقادیر توزیع آزمون t-students و مقادیر p-value برای تعیین اهمیت ترم های موجود در مدل های پیشنهاد شده مورد استفاده قرار گرفت [۲۴].

جدول ۶- آنالیز واریانس مدل چهارگانه حذف رنگزای RO7 الکتروود Ti/nanoZnO

P-value	F- value	Adj MS	Adj SS	Seq SS	درجه آزادی	Source of variations
۰/۰۰۰	۵۳/۴۴	۲۷۶/۴۴	۳۸۷۰/۱۷	۳۸۷۰/۱۷	۱۴	مدل
		۵/۱۷	۸۲/۷۶	۸۲/۷۶	۱۶	باقیمانده
۰/۴۲۱	۱/۲۲	۵/۵۵	۵۵/۴۸	۵۵/۴۸	۱۰	عدم انطباق
		۴/۵۵	۲۷/۲۸	۲۷/۲۸	۶	خطای خالص
				۳۹۵۲/۹۳	۳۰	مقادیر کلی

^۱Analysis of variance (ANOVA)

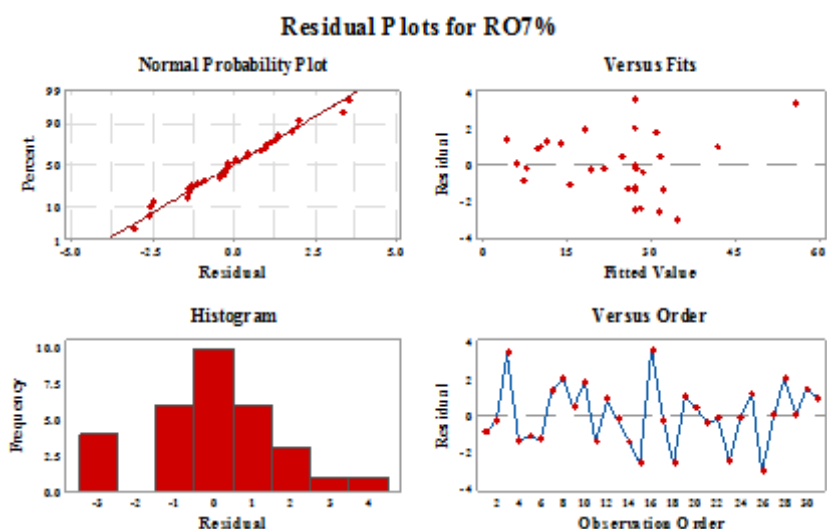
در جدول ۷ مقادیر توزیع t-students و پارامترهای متناظر آن به ترتیب برای الکتروُد Ti/nanoZnO آورده شده است. در پارامترها و برهمکنش‌های بررسی شده، هر چه مقادیر p-value کوچک‌تر باشند، تأییدی بر معنی‌دار بودن پارامترها است. بر اساس جدول گزارش شده با حذف مقادیر p-value بزرگ‌تر از ۰/۰۵ می‌توان برای الکتروُد Ti/nanoZnO معادله ۳ را به ۴ بازنویسی کرد [۲۷].

$$Y = -11/8 - 14/89X_1 + 64/14X_2 + 0/927X_4 + 0/934X_1^2 + 6/55X_2^2 - 4839881X_3^2 - 0/00915X_4^2 - 2/421X_1X_2 + 0/043X_1X_4 - 0/2077X_2X_4 + 107/1X_3X_4$$

معادله ۴

جدول ۷- جدول ضرایب تخمین زده شده و مقادیر t-value و P-value مربوطه برای حذف رنگزای RO7 الکتروُد Ti/nanoZnO

Coefficient	Parameter estimate	Standard Error	t-value	P-value
β_0	۲۷/۰۴۳	۰/۸۶۰	۳۱/۴۶	۰/۰۰۰
β_1 (pH)	-۶/۹۴۸	۰/۴۶۴	-۱۴/۹۷	۰/۰۰۰
β_2 (C (g/L))	۳/۳۴۵	۰/۴۶۴	۷/۲۱	۰/۰۰۰
β_3 (I (A))	۰/۹۵۰	۰/۴۶۴	۲/۰۵	۰/۰۵۸
β_4 (T (min))	۵/۹۳۹	۰/۴۶۴	۱۲/۷۹	۰/۰۰۰
β_{11} (pH×pH)	۳/۷۳۶	۰/۴۲۵	۸/۷۸	۰/۰۰۰
β_{22} (C×C)	-۱/۶۳۹	۰/۴۲۵	-۳/۸۵	۰/۰۰۱
β_{33} (I×I)	-۴/۸۴۰	۰/۴۲۵	-۱۱/۳۸	۰/۰۰۰
β_{44} (T×T)	-۲/۰۵۹	۰/۴۲۵	-۴/۸۴	۰/۰۰۰
β_{12} (pH×C)	-۲/۴۲۱	۰/۵۶۹	-۴/۲۶	۰/۰۰۱
β_{13} (pH×I)	۰/۱۰۲	۰/۵۶۹	۰/۱۸	۰/۸۵۹
β_{14} (pH×T)	۱/۲۱۰	۰/۵۶۹	۲/۱۳	۰/۰۴۹
β_{23} (C×I)	۱/۰۸۵	۰/۵۶۹	۱/۹۱	۰/۰۷۴
β_{24} (C×T)	-۱/۵۵۷	۰/۵۶۹	-۲/۷۴	۰/۰۱۵
β_{34} (I×T)	۱/۶۰۶	۰/۵۶۹	۲/۸۲	۰/۰۱۲

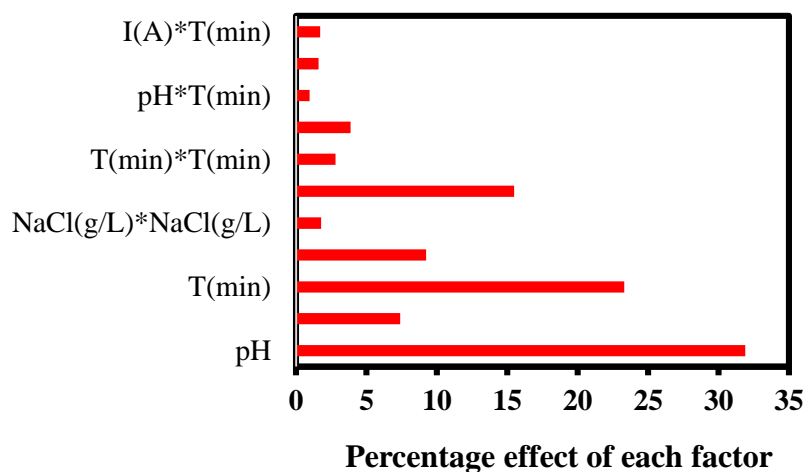


شکل ۱۱- نمودارهای باقیمانده برای حذف رنگزای RO7 توسط الکتروُد Ti/nanoZnO

در ارزیابی مدل‌ها، باقی‌مانده‌ها (اختلاف بین مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده) نقش مهمی را ایفا می‌کنند. نمودار باقی‌مانده‌ها در شکل ۱۱ برای الکتروکود Ti/nanoZnO جهت ارزیابی توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها آورده شده است و نشان می‌دهد که نقاط موجود در نمودار به صورت یک خط راست قرار گرفته‌اند. نمودارهای باقی‌مانده در مقابل مقادیر متناسب نشان می‌دهند که رنگزای RO7 به صورت تصادفی در اطراف خط صفر پراکنده شده‌اند. همچنین، نمودار باقی‌مانده‌ها در مقابل مقادیر مشاهده شده، به وضوح نشان می‌دهند که باقی‌مانده‌ها به صورت تصادفی در محدوده‌ی خط مرکزی تغییر می‌کنند [۲۴].

می‌توان با استفاده از تجزیه و تحلیل نمودار پارتو^۱ مطابق رابطه ۳، درصد نسبی (P_i) هر پارامتر i را تخمین زد.

$$P_i = (\beta_i^2 / \sum \beta_i^2) \times 100 \quad (i \neq 0) \quad \text{رابطه ۳}$$

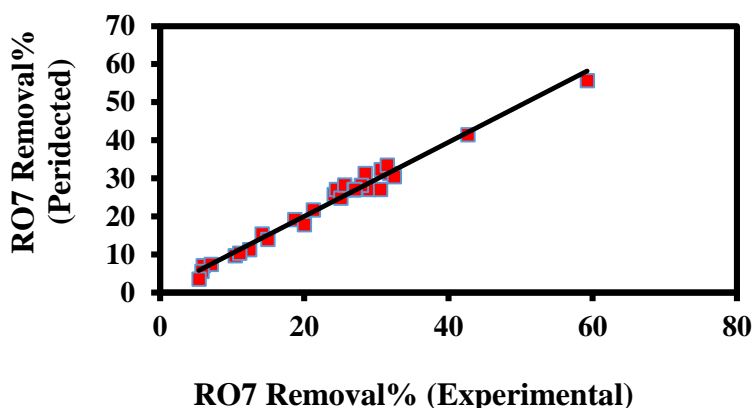


شکل ۱۲- نمودار پارتو برای حذف رنگزای RO7 توسط الکتروکود Ti/nanoZnO

شکل ۱۲ نشان می‌دهد که با توجه به تجزیه و تحلیل نمودار پارتو الکتروکود Ti/nanoZnO، بیشترین تأثیر در حذف رنگزای RO7 مربوط به متغیرهای (pH β_1 ۳۲٪)، (زمان واکنش β_3 ۲۴٪) و (برهمکنش توان در جه دوم جر یان β_{44} ۱۵٪) می‌باشد.

شکل ۱۳ مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی متغیر پاسخ (بازده حذف رنگزای RO7) الکتروکود Ti/nanoZnO را نشان می‌دهد. برای الکتروکود Ti/nanoZnO، مقدار R^2 برابر ۰/۹۷۸۵ گزارش شده است که نتایج فوق نشان می‌دهند که نمودار رگرسیون مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر واقعی بر هم منطبق هستند [۲۵].

¹ Pareto plot



شکل ۱۳- مقادیر آزمایشگاهی متغیر پاسخ نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده برای حذف RO7 توسط الکتروکود Ti/nanoZnO

۳-۴- اثر پارامترهای عملیاتی بر روی حذف رنگزای RO7 توسط الکتروکود Ti/nanoZnO

در این مرحله، بررسی نمودارهای سه‌بعدی و دو بعدی دو پارامتر به صورت هم‌زمان بر روی پاسخ (راندمان حذف رنگزای RO7) الکتروکود Ti/nanoZnO می‌پردازیم. شایان ذکر است که در بررسی برهمکنش دو پارامتر، شرایط دو پارامتر دیگر ثابت در نظر گرفته شده است. بر اساس معادله کوادراتیک ۱، مقادیری که ضریب مثبت دارند با افزایش متغیر، راندمان حذف RO7 زیاد می‌شود؛ در مقابل، مقادیری که ضریب منفی دارند به صورت عکس عمل کرده و با افزایش متغیر میزان حذف رنگزا کاهش می‌یابد. همچنین، اگر برهمکنش متغیرهای مختلف $X_i X_j$ ضریب منفی داشته باشند سبب یک اثر ترکیبی می‌شود، یعنی با افزایش یک پارامتر و کاهش پارامتر دیگر بالاترین راندمان حذف رنگزا به دست می‌آید [۲۸].

در شکل ۱۴ (الف) رابطه‌ی متقابل بین pH و غلظت الکترولیت NaCl را نشان داده شده است. دو پارامتر ذکر شده عکس هم عمل می‌کنند، یعنی کاهش pH و افزایش غلظت الکترولیت NaCl سبب بهبود فرآیند حذف RO7 می‌شود. اگر محیط اسیدی باشد گونه اکسنده HOCl غالب بوده که از دو اکسنده دیگر قوی‌تر است و منجر به افزایش راندمان حذف رنگزای RO7 می‌شود. در محیط اسیدی پتانسیل استاندارد HOCl و Cl_2 بالاتر از ClO^- می‌باشد و طبق واکنش ۱ تولید اکسنده HOCl در pH اسیدی انجام می‌شود؛ اما در pH قلیایی، به دلیل تبدیل اکسنده HOCl به ClO_3^- و ClO_4^- راندمان حذف رنگزای RO7 کاهش می‌یابد [۲۹].



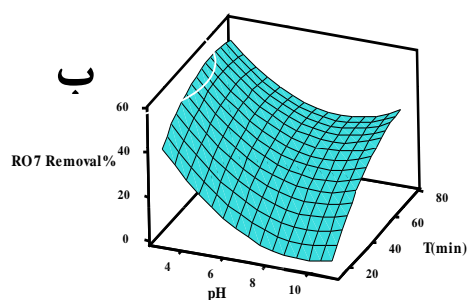
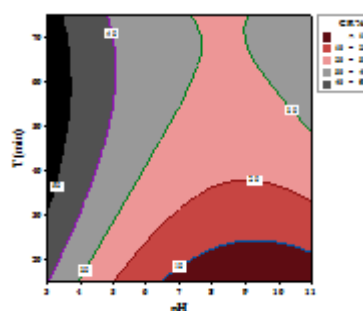
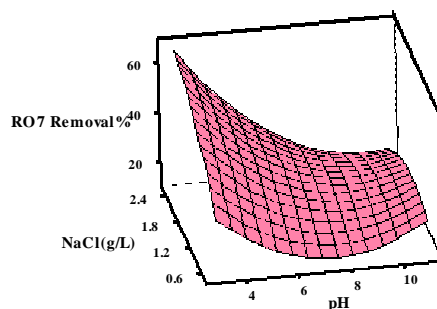
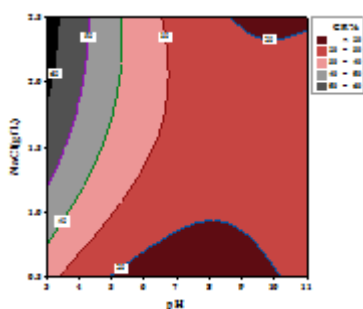
لازم به ذکر است که در این پژوهش، با افزایش غلظت الکترولیت NaCl مقدار اکسنده‌های کلر فعال افزایش یافته، در نتیجه راندمان حذف رنگزای RO7 نیز بیشتر می‌شود [۳۰].

با توجه به شکل ۱۴ (ب)، برهمکنش بین پارامترهای pH و زمان واکنش نشان می‌دهد که افزایش زمان واکنش و کاهش pH سبب افزایش درصد حذف RO7 می‌شود. بنا به توضیحات داده شده در شکل ۱۴ (الف)، می‌توان نتیجه گرفت که pH اسیدی سبب تولید گونه اکسنده HOCl و افزایش راندمان حذف رنگزا شده است. همچنین، طولانی‌تر شدن زمان واکنش سبب تولید

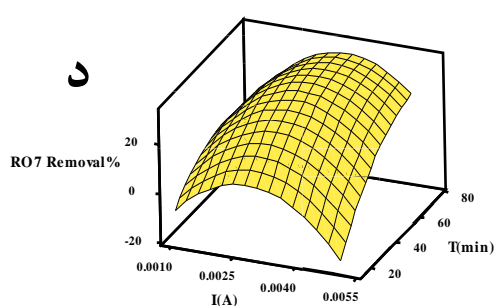
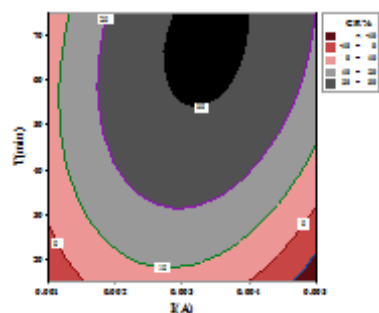
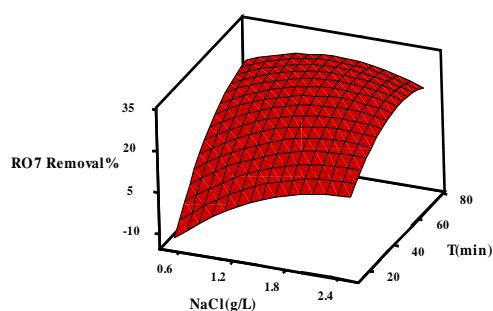
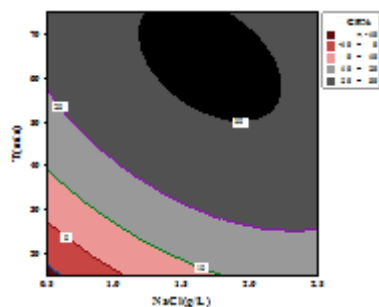
رادیکال‌های هیدروکسیل و بهبود فرآیند حذف می‌شود [۳۱].

برهمکنش غلظت الکترولیت NaCl و زمان واکنش در شکل ۱۴ (ج) نشان داده شده است که اثر هم‌افزایی داشته و افزایش هر دو پارامتر مذکور سبب افزایش راندمان حذف رنگزای RO7 می‌شود. یکی از پارامترهای مهم در انجام یک فرآیند، زمان واکنش است؛ زیرا، مدت‌زمان طولانی‌تر منجر به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل شده که می‌تواند به آلاینده حمله کند و سبب حذف الکتروشیمیایی آن شوند. همچنین، بنا به توضیحات ارائه شده در بررسی برهمکنش‌های فوق می‌توان افزایش راندمان حذف رنگزای RO7 را به افزایش غلظت الکترولیت NaCl و تولید گونه‌های واکنش‌پذیر نسبت داد [۲۶].

تأثیر جریان و زمان واکنش بر بازده حذف رنگزا RO7 با مقادیر ثابت $\text{pH}=7$ و غلظت $\text{NaCl } 1/5 \text{ g/L}$ در شکل ۱۴ (د) آورده شده است. از شکل مشخص است که افزایش جریان و زمان واکنش می‌تواند به میزان قابل توجهی سرعت انتقال الکترون‌ها و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش دهد. در نتیجه، میزان اکسایش رنگزای RO7 نیز افزایش می‌یابد. اما، هنگامی که جریان بیش از حد افزایش یابد م صرف رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل واکنش‌های جانبی بیشتر شده و در نتیجه راندمان حذف RO7 کاهش می‌یابد؛ بنابراین ضروری است پارامترهای مؤثر بر فرآیند بهینه شوند [۸].



ج



شکل ۱۴- منحنی RSM برای حذف رنگزای RO7 برحسب الف) pH و غلظت الکترولیت NaCl ب) pH و زمان واکنش ج) غلظت الکترولیت NaCl و زمان واکنش د) جریان و زمان واکنش

۳-۵- تعیین شرایط بهینه برای حذف رنگزای RO7

مهم‌ترین هدف طراحی آزمایش، تعیین بهینه متغیرهای اصلی در فرآیند حذف رنگزای RO7 توسط الکتروکود Ti/nanoZnO می‌باشد؛ در جدول ۸ بهینه پارامترهای مؤثر در الکتروکود اصلاح شده مذکور آورده شده است. در این راستا، برای صحت درستی مدل پیش‌بینی شده، آزمایشی در شرایط بهینه برای الکتروکود صورت گرفت که نتایج نشان داد، مقادیر حاصل از مدل و مقادیر مشاهده شده رضایت‌بخش بوده‌اند [۲۴].

جدول ۸- مقادیر بهینه پارامترها و متغیر پاسخ در شرایط بهینه حذف رنگزای RO7 توسط الکتروکود Ti/nanoZnO

pH	غلظت الکترولیت (g/L)	جریان I(A)	زمان (min)	RO7% (پیش‌بینی شده)	RO7% (تجربی)
۵	۱	۰/۰۰۳	۶۰	۲۱/۰۷	۲۰/۷۳

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، با استفاده از روش EPD، الکتروکود Ti/nanoZnO تهیه شد. با بررسی آنالیزهای EDS و XRD، حضور نانوذرات ZnO در سطح الکتروکود تأیید شد. نتایج میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM) گویای آن بود که الکتروکود Ti/nanoZnO دارای ساختاری زیرتر از بستر Ti بوده و نانوذرات ZnO ساختار متخلخلی را ایجاد کرده‌اند. همچنین، عدم وجود پیک اضافه تر در آنالیز CV گویای آن بود که الکتروکود تهیه شده ماهیتی غیر فعال داشته است. علاوه بر این، راندمان بالای انتقال الکترونی در الکتروکود تهیه شده با توجه به آنالیزهای الکتروشیمیایی انجام شده بدست آمد که برجسته‌ترین آنالیز

در این رابطه، EIS بود. علاوه بر این، طول عمر طولانی تر و دانسیته جریان بالاتر Ti/nanoZnO به ترتیب با آنالیزهای CP و CA تأیید شد. به منظور بهینه سازی و بررسی کارایی الکتروود تهیه شده، بازده حذف RO7 به عنوان تابع پاسخ و تعامل چهار متغیر pH، غلظت الکتروولیت، جریان و زمان واکنش به عنوان متغیرهای مستقل در طراحی مرکب مرکزی بررسی شدند. نتایج نشان داد که الکتروود Ti/nanoZnO در شرایط بهینه میزان حذف ۲۰/۷۳٪ از رنگزای RO7 در مدت زمان ۶۰ دقیقه است و نتایج به دست آمده با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل مطابقت داشت.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه سمنان کمال تقدیر و سپاس را دارند.

۶- مراجع

- [1] L. Chen, C. Lei, Z. Li, B. Yang, X. Zhang and L. Lei, *Chemosphere*, 210 (2018) 516.
- [2] N. Setarehshenas, S. H. Hosseini, M. Nasr Esfahany, M. Mansouri, G. Ahmadi, 13 (2018) 53.
- [3] P. Nidheesh, M. Zhou and M. A. Oturan, *Chemosphere*, 197 (2018) 210.
- [4] F. Nabizadeh Chianeh, B. Mohammadi, A. Asghari, *Appl. Chem.*, 12 (2017) 209.
- [5] M. El Kateb, C. Trelu, A. Darwich, M. Rivallin, M. Bechelany, S. Nagarajan, S. Lacour, N. Bellakhal, G. Lesage and M. Héran, *Water. Resea*, 162 (2019) 446.
- [6] F. Mahmoudian, F. Nabizadeh Chianeh, S. M. Sajjadi, *Appl. Chem.*, 1399 (2020) 27.
- [7] H. Feng, Z. Chen, X. Wang, S. Chen and J. Crittenden, *J. Chem. Eng*, 413 (2021) 127492.
- [8] M. Esmaelian, F. N. Chianeh and A.R. Asghari, *J. Ind. Eng. Chem*, 78 (2019) 97.
- [9] M. R. D. Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, *J. Environ. manag*, 198 (2017) 78.
- [10] S. Das and V.C. Srivastava, *Material. Scien. Semic. Proce*, 57 (2017) 173.
- [11] W. Wu, Z. H. Huang and T. T. Lim, *Applied. Catal. A: General*, 480 (2014) 58.
- [12] F. Mahmoudian, F.N. Chianeh and S.M. Sajjadi, *J. Electroanal. Chem*, 884 (2021) 115066.
- [13] H. Yue, L. Xue and F. Chen, *Applied. Catal. B: Environmental*, 206 (2017) 683.
- [14] C. Zhang, J. Tang, C. Peng, M. Jin, *J. Mol. Liq.*, 23 (2019) 100276.
- [15] L. Renuka, K. Anantharaju, Y. Vidya, H. Nagaswarupa, S. Prashantha and H. Nagabhushana, *Material. Today. Proce*, 4 (2017) 11782.
- [16] A. Taufik, A. Albert and R. Saleh, P.A. *J. Photochem. Photobiology A. Chem*, 344 (2017) 149.

- [17] A. Dhara, B. Show, A. Baral, S. Chabri, A. Sinha, N.R. Bandyopadhyay and N. Mukherjee, *Solar. Energ*, 136 (2016) 327.
- [18] L. Li, Z. Huang, X. Fan, Z. Zhang, R. Dou, S. Wen, Y. Chen, Y. Chen and Y. Hu, *Electrochim. Acta*, 231 (2017) 354.
- [19] X. Wang, Y. Zhou, Y. Tuo, Y. Lin, Y. Yan, C. Chen, Y. Li and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 320 (2019) 134589.
- [20] Y. Yang, L. Cui, M. Li and Y. Yao, *J. Taiwan. Insti. Chemic. Eng*, 102 (2019) 170.
- [21] Ü. Alver, A. Tanrıverdi, Ö. Akgül, *Synthetic. Metal*, 211 (2016) 30.
- [22] M. Amiri-Aref, J. B. Raof and R. Ojani, *Colloids. Surfa. B: Biointerfaces*, 109 (2013) 287.
- [23] X. Li, H. Xu and W. Yan, *Applied. Surfa. Science*, 389 (2016) 278.
- [24] F. N. Chianeh and J. B. Parsa, Design, *Chemical. Eng. Resea. Design*, 92 (2014) 2740.
- [25] Z. Amani-Beni and A. Nezamzadeh-Ejhieh, *J. collo. Interfa. scien*, 504 (2017) 186.
- [26] M. Shoorangiz, M.R. Nikoo, M. Salari, G.R. Rakhshandehroo and M. Sadegh, *Process. Safet. Environ. Protection*, 132 (2019) 340.
- [27] S. Bahrani, Z. Razmi, M. Ghaedi, A. Asfaram and H. Javadian, *Ultrasonic. sonochem*, 42 (2018) 776.
- [28] L. d. M. da Silva, F. Gozzi, I. Sirés, E. Brillas, S. C. De Oliveira and A. M. Junior, *Science. Total. Environ*, 631 (2018) 1079.
- [29] A. Baddouh, G. G. Bessegato, M. M. Rguiti, B. El Ibrahimi, L. Bazzi, M. Hilali and M. V. B. Zanoni, *J. Environ. Chem. Eng*, 6 (2018) 2041.
- [30] R. Kaur, J. P. Kushwaha and N. Singh, *Electrochim. Acta*, 296 (2019) 856.
- [31] G. Bonyadinejad, M. Sarafraz, M. Khosravi, A. Ebrahimi, S.M. Taghavi-Shahri, R. Nateghi and S. Rastaghi, *Korean. J. Chemical. Eng*, 33(1) (2016) 189.