

ارزیابی کارایی مهم‌ترین روش‌های حذف مواد رنگزا

اسماعیل سهولی^۱، فائزه شه دوست فرد^{۲*}، فریده نظریان^۳

۱- دانشجوی دکترا شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام حسین (ع)، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۵۹۷.

۲- پسادکتر شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶-۶۹۳۱۵.

۳- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، باشگاه پژوهشگران واحد ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۸۸۴۷۶۷۸.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۲/۰۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۱۲/۲۱

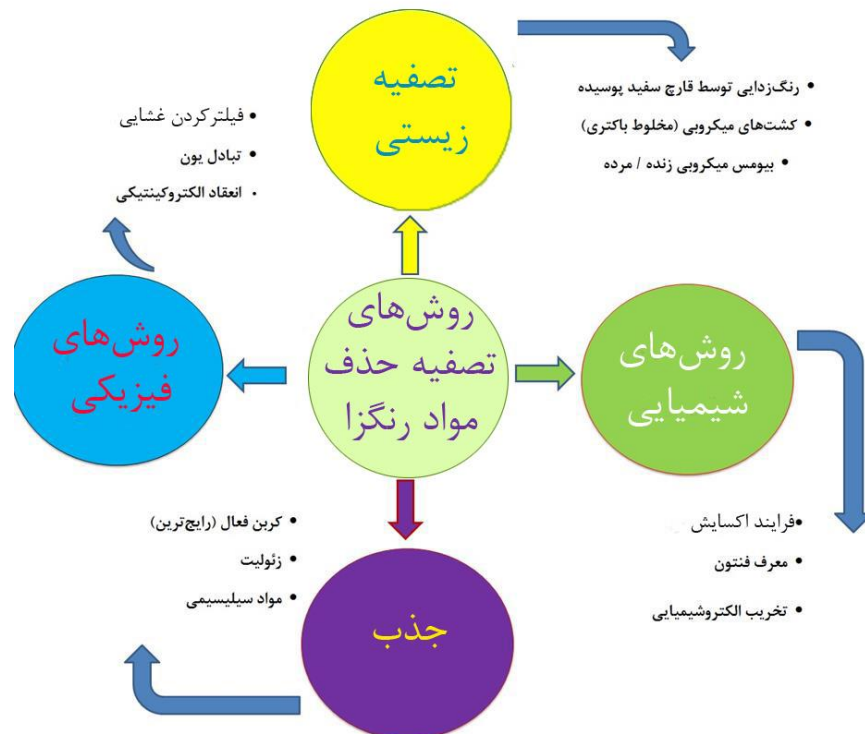
چکیده

با توجه به افزایش نیاز آبی و کمبود منابع آن، استفاده مجدد از پساب به عنوان گزینه‌ای مفید در مدیریت منابع آب مطرح می‌باشد. صنایع رنگرزی از جمله صنایع پرمصرف آب به شمار می‌رود و مشکل عمده فاضلاب تولیدی آن‌ها، وجود مواد رنگزا فراوان و غیرقابل تجزیه بودن آن‌ها است. از بین روش‌های متنوعی که برای حذف مواد رنگزا استفاده می‌شود، می‌توان به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی در طی سه دهه گذشته اشاره نمود. با این حال، تعداد کمی از این روش‌ها مورد استقبال صنایع کاغذ و صنایع نساجی قرار گرفته است. در میان روش‌های متعدد حذف مواد رنگزا، روش جذب فرآیندی موثر و کارآمد است و بهترین نتایج را برای حذف انواع مختلف مواد رنگزا ارائه می‌دهد. اگر حذف مواد رنگزا به درستی انجام گیرد، فاضلاب با کیفیت خیلی خوب تصفیه می‌گردد. در حال حاضر اکثر مراکز تجاری از کربن فعال به دلیل توانایی جذب عالی آن به عنوان جاذب برای حذف مواد رنگزا در فاضلاب استفاده می‌کنند. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده استفاده از روش جذب کربن فعال را به عنوان یکی از بهترین فناوری‌های حذف مواد آلی معرفی کرده است.

واژه‌های کلیدی

آلودگی آب، حذف ماده رنگزا، روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی، روش‌های زیستی.

چکیده تصویری





Evaluation of the Effectiveness of Most Important Treatment Methods for the Decolorization of Dyes

Esmail Sohouli¹, Faezeh Shahdost-fard^{2*}, Farideh Nazarian³

1- Departeman of Chemistry, Faculty of Science, Imam Hossien University, P. O. Box: 16597, Tehran, Iran.

2- Chemistry Department, Faculty of Science, Ilam University, P. O. Box: 69315-516, Ilam, Iran

3- Ilam Researchers Club, P. O. Box:88447678, Ilam, Iran.

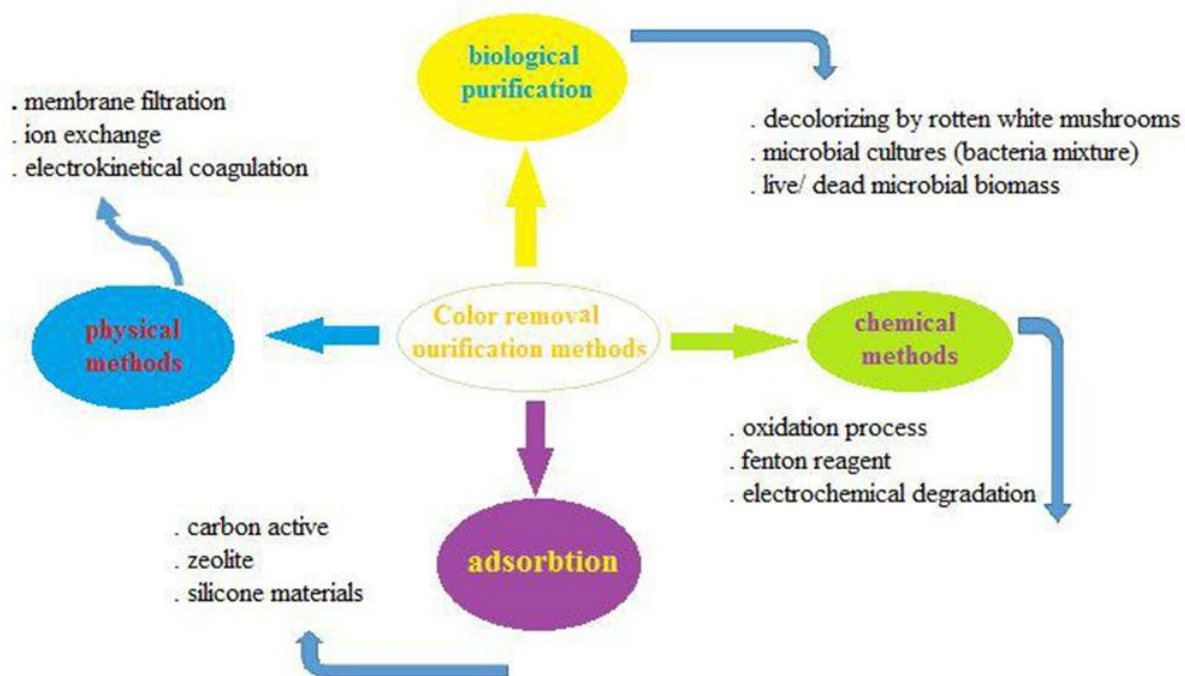
Abstract

According to the increasing the water demand and the lack of its resources, the reuse of effluents is considered a useful option in the water resources management. Dyeing industries are the largest consumer of water, and the major problem of their sewage production is the presence of their plenty of dyes and indissoluble. Among the various methods used to remove dyes, physical, chemical and biological methods can be mentioned over the past three decades. However, a small number of these methods are concerned by the paper industry and textile industries. Among the various methods of elimination of dyestuff, adsorption technique is an effective and efficient method and presents the best results for the decolorization of various types of dyes. If the decolorization of dyes is done properly, the wastewater is treated with good quality. Now, most commercial systems use of activated carbon because of their excellent absorption capacity as an absorbent for the decolorization of dye in the wastewater. United States Environmental Protection Agency (USEPA) has introduced absorption method by activated carbon as one of the best technologies in the decolorization of organic compounds.

Keywords

Pollution of water, Decolorization of dye, Physical method, Chemical method, Biological method.

Graphical abstract



۱- مقدمه

رنگزا بسیار دشوار است، زیرا این مواد مولکول‌های آلی پیچیده‌ای هستند که در برابر هضم هوازی مقاوم بوده و در مقابل گرما، نور و اکسیدکننده‌ها پایدار می‌باشند [۴].

در این مطالعه سعی شده است به طور خلاصه به طبقه‌بندی مواد رنگزا و همچنین تأثیرات خطرناک آن‌ها بر روی محیط‌زیست پرداخته شود و سپس با بررسی روش‌های مورد استفاده جهت حذف مواد رنگزا، بهترین روشی که در مقالات به آن استناد شده است مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲- طبقه‌بندی مواد رنگزا

مواد رنگزای تجاری را می‌توان از نظر ساختار، رنگ و روش‌های کاربردی دسته‌بندی کرد. با این حال، به دلیل پیچیدگی نام‌گذاری مواد رنگزا از نظر سیستم ساختار شیمیایی، طبقه‌بندی بر اساس کاربرد آن‌ها اغلب مطلوب‌تر است. در جدول ۱، طبقه‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی به عنوان طبقه‌بندی معمول مواد رنگزا ارائه شده است و در جدول ۲، بر اساس ماهیت شیمیایی این مواد و کاربردهای آن‌ها دسته‌بندی صورت گرفته است. علاوه بر این، مواد رنگزا معمولاً بر اساس انحلال بار ذراتشان در محیط آبی مانند کاتیونی (تمام رنگ‌های اساسی)، آنیونی (مستقیم، اسید و واکنشی)، و غیر یونی (رنگ پراکنده) نیز طبقه‌بندی می‌شوند [۵].

۳- اثرات سمی مواد رنگزا

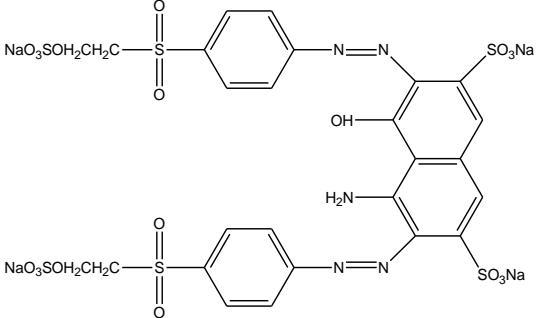
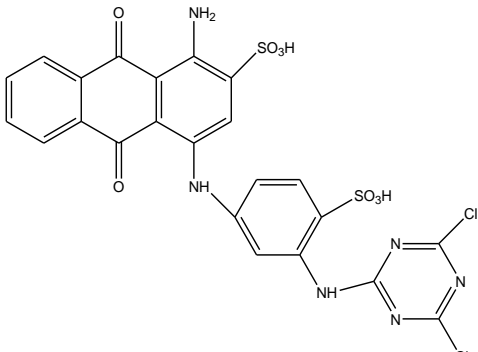
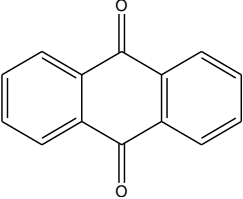
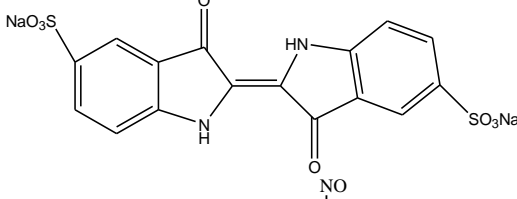
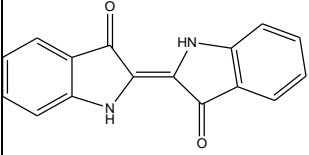
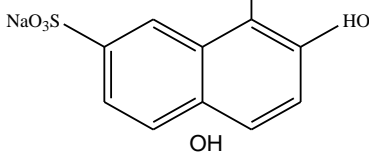
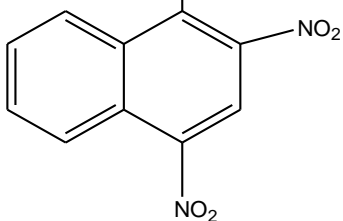
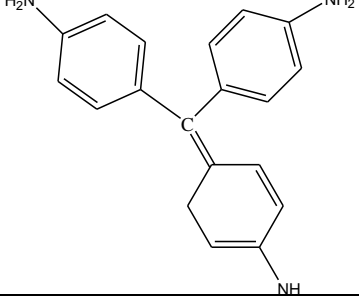
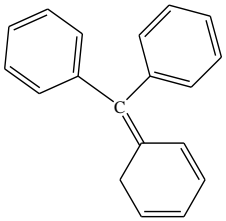
مواد رنگزای پایه دارای شدت رنگ زیادی هستند و حتی در غلظت بسیار کم نیز قابل مشاهده می‌باشند. مواد رنگزای ترکیبی معمولاً بر پایه کرم بوده و سرطان‌زا می‌باشند. مواد رنگزا ممکن است بر اثر فعالیت فتوسنتزی به دلیل کاهش نفوذ نور در زندگی آبزیان تأثیر بگذارند و همچنین ممکن است به علت حضور فلزات، ترکیبات آروماتیک‌ها و غیره برای برخی آبزیان سمی باشند [۶]. علاوه بر این می‌توانند باعث آسیب جدی به انسان‌ها مانند اختلال در عملکرد کلیه، سیستم تولید مثل، کبد، مغز و سیستم عصبی مرکزی شوند [۷]. مواد رنگزای آزو به علت وجود آمین‌های سمی در پساب سمی هستند [۸]. مواد رنگزای بر پایه آنتراکینون در برابر تخریب بسیار مقاوم هستند و به مدت طولانی در پساب‌ها باقی می‌مانند. مواد رنگزای واکنش‌پذیر محلول در آب هستند و ۵ تا ۱۰ درصد از این دسته مواد فاضلاب بسیار رنگی ایجاد می‌کنند که منجر به مشکلات جدی در محیط‌زیست می‌شود. علاوه بر این، مواد رنگزای واکنشی که از لحاظ شیمیایی پایدار و دارای تجزیه زیستی اندک هستند به راحتی وارد گیاه شده و باعث رشد آن گیاه می‌شود، بنابراین حذف آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به اثرات سمی ذکر شده، نگرانی‌های زیادی در مورد استفاده از مواد رنگزا مانند جهش ژنی، شکستگی‌های کروموزومی، سرطان‌زایی و مسمومیت تنفسی وجود دارد. بنابراین تمرکز بر روی روش‌های خاص و روش‌هایی جهت حذف این مواد از انواع مختلف جریان‌های فاضلاب بسیار حائز اهمیت است [۹].

مواد رنگزا ترکیبات شیمیایی هستند که می‌توانند به سطوح مختلف یا پارچه متصل شوند و فام‌های متنوعی را ایجاد کنند. اکثر این ترکیبات مولکول‌های پیچیده آلی هستند و باید در برابر بسیاری از واکنش‌های مواد شوینده مقاوم باشند. مواد رنگزای مصنوعی به طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها و کاربردهای گوناگون مانند صنایع نساجی، کاغذ، دباغی چرم، فرآیندهای مواد غذایی، پلاستیک، لوازم آرایشی، لاستیک، فرآیندهای تولید رنگ و جوهر، ردیابی آب‌های زیرزمینی، تعیین سطح ویژه لجن فعال و دیگر موارد مشابه مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. تخلیه این دسته از ترکیبات شیمیایی به آب کره^۱ به دلیل ماهیت بازدارندگی آن‌ها منبع مهم آلودگی محسوب می‌شود. این امر منجر می‌شود تا مواد رنگزای نامطلوب وارد آب شده و از نفوذ نور خورشید به لایه‌های زیرین آب جلوگیری نموده و از سوی دیگر از تبادل اکسیژن میان هوا و بخش‌های عمقی آب ممانعت به عمل می‌آورد. همچنین به دلیل مصرف فراوان مواد رنگزا در صنایع رنگرزی، پارچه، کاغذ و پلاستیک جهت رنگ‌آمیزی محصولات، این صنایع میزان مصرف آب بالایی داشته‌اند، در نتیجه، مقدار زیادی فاضلاب رنگی تولید می‌شود. از آنجایی که تصور عمومی از کیفیت آب به شدت تحت تأثیر رنگ است و رنگ اولین عنصری است که در فاضلاب شناخته می‌شود. حضور مقدار بسیار کمی ماده رنگزا در آب (کمتر از ۱ ppm برای برخی از مواد رنگزا) بسیار نامطلوب و قابل‌رؤیت است [۲].

مواد رنگزا از جمله ترکیبات شیمیایی هستند که در چند دهه اخیر به دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی و عدم رعایت الزامات زیست‌محیطی وارد محیط‌زیست می‌شوند. امروزه مواد رنگزای نساجی یکی از پرمصرف‌ترین ترکیبات شیمیایی مصرفی هستند. در حدود ده هزار ماده رنگزای مختلف با تولید جهانی سالیانه بیش از هفتصد هزار تن به طور تجاری قابل دسترس هستند که حجم عظیمی از این مواد در جریان آب تخلیه می‌گردد. به طور کلی داده‌های دقیق در مورد میزان مواد رنگزای تخلیه شده به محیط‌زیست طی فرآیندهای مختلف نامعلوم است. باین حال، تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از روش‌های مؤثر، یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی مهندسان محیط‌زیست است [۳]. از آنجایی که مواد رنگزای مصنوعی در آب حلالیت خوبی دارند، این دسته از ترکیبات شیمیایی به عنوان آلاینده‌های رایج آب محسوب می‌شوند. اغلب مواد رنگزا در فاضلاب‌های صنعتی با مقادیر کمی وجود دارند و به‌طور کلی دو درصد از مواد رنگزای تولید شده به طور مستقیم در پساب‌های آبی تخلیه می‌شوند. با توجه به ارزیابی‌های زیست‌محیطی و محدودیت‌های شدید در بررسی ترکیبات آلی پساب‌های صنعتی، لازم است قبل از تخلیه، مواد رنگزا از فاضلاب حذف شود. بسیاری از این مواد رنگزا سمی و حتی سرطان‌زا هستند و این امر خطر جدی برای موجودات زنده آبی محسوب می‌گردد. باین حال، تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد

منظور تمامی آب‌های سطح زمین از دریاچه‌ها، رودخانه‌ها و... می‌باشد Hydrosphere^۱

جدول ۱- طبقه‌بندی مواد رنگزا بر اساس ساختار شیمیایی [۶].

ساختار شیمیایی	مثال	کروموفر	ماده رنگزا
	راکتیو مشکی ۵	—N=N—	آزو
	راکتیو آبی ۴		آنتراکینون
	اسید آبی ۷۱		خمی
	اسیدی سبز ۱	—N=C	نیتروزی
	اسیدی زرد ۲۴	—N(=O)O	نیترو
	بازی قرمز ۹		تری‌آریل متان

جدول ۲- طبقه‌بندی مواد رنگزا بر اساس طبیعت شیمیایی و کاربرد [۵].

گونه‌های شیمیایی	روش کار	ماده	طبقه
آنتراکینون، زانتان، آزو (شامل نیتروزو، نیترو و تری فنیل متان)	به‌طور کلی از حمام خنثی به اسیدی	پشم، نایلون، ابریشم، جوهر، چرم و کاغذ جوهر، کاغذ، پلی	اسید
همی‌سیانین، آزو، سیانین، دیازاهمی‌سیانین، آزین دی‌فنیل متان	استفاده از مواد رنگزای حمام اسیدی	آکریلونیتریل، نایلون تصفیه‌شده و پلی‌استر	باز
فتالوسیانین، آزو، اکسازین و استیلین	استفاده از حمام خنثی یا کمی قلیایی حاوی الکترولیت اضافی	نایلون، ریون، کاغذ، چرم و پنبه	مستقیم
بنزودی‌فورانون، آزو، آنتراکینون، نیترو و استایریل	پخش خوب در آب، اغلب با استفاده از روش‌های نگهدارنده درجه حرارت/فشار بالا یا دمای پایین‌تر	پلی‌آمید، پلی‌استر اکریلیک، استات و پلاستیک	دیسپرس
آنتراکینون، فورمازان، فتالوسیانین، آزو، اکسازین و باز	واکنش مکان واکنش‌دهنده در مواد رنگزا بر روی لیف با گروه عاملی، اتصال کووالانسی به مواد رنگزا تحت تأثیر pH و حرارت.	پشم، پنبه، ابریشم و نایلون	واکنش‌پذیر
ساختارهای نامتقارن	قرار دادن بستر آروماتیک در معرض سولفید سدیم و اکسایش دوباره محصولات حاوی گوگرد ناپایدار بر روی لیف محلول شدن مواد رنگزای نامحلول در آب توسط هیدروژن سولفید سدیم، سپس برجا ماندن با اکسایش دوباره بر روی الیاف	ریون و پنبه	گوگرد
خمی و آنتراکینون		پشم و پنبه	خمی

در این روش‌ها دی‌اکسید کربن، آب و یون‌های معدنی مختلف (به دنبال حضور هترواتم‌ها در آلاینده‌های آلی اولیه) به عنوان محصولات نهایی تولید می‌شوند [۱۲].

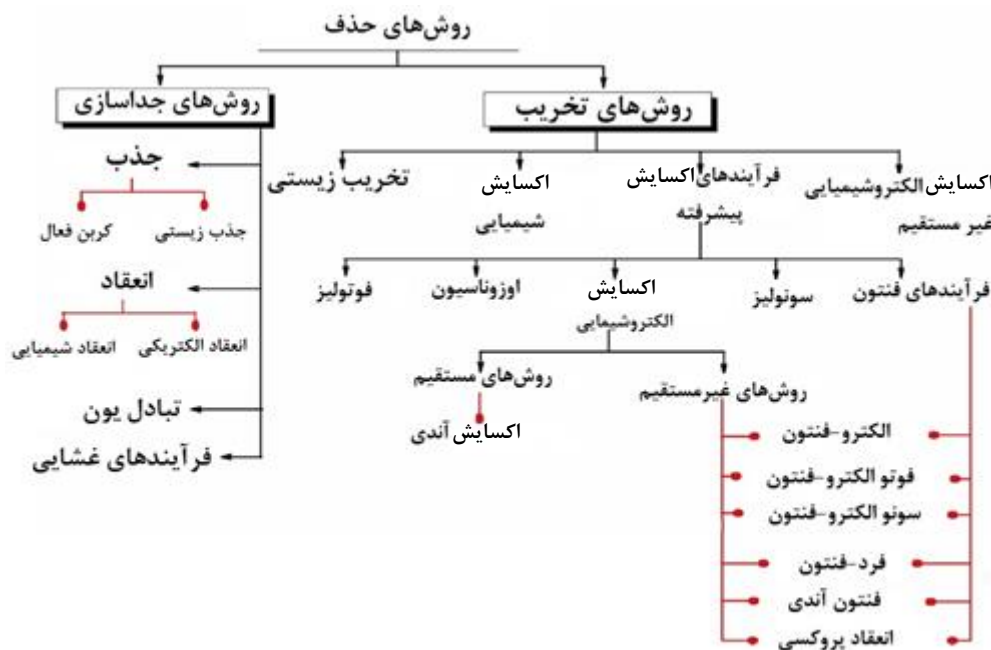
۴-۱- تصفیه زیستی

تصفیه زیستی اغلب در مقایسه با دیگر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی، جایگزین اقتصادی‌تری محسوب می‌شود. روش‌های تجزیه زیستی مانند رنگ‌زدایی قارچی، تخریب میکروبی، جذب با زیست‌توده‌های میکروبی (زنده یا مرده) و سیستم‌های بهبود زیستی معمولاً برای تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود زیرا بسیاری از میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و قارچ‌ها قادر به جمع‌آوری و تخریب آلودگی‌های مختلف هستند [۱۰]. با این حال، کاربرد آن‌ها اغلب به علت محدودیت‌های فرآیندی گسترش نیافته است. تصفیه زیستی به یک زمین با سطح بزرگ نیاز دارد و با حساسیت نسبت به تغییر روزانه و همچنین سمیت برخی از مواد شیمیایی و انعطاف‌پذیری کمتر در طراحی و بهره‌برداری محدود می‌شود. تصفیه زیستی قادر به دستیابی به حذف آلاینده رضایت‌بخش با فرآیندهای تخریب زیستی معمول فعلی نیست. علاوه بر این، اگرچه بسیاری از مولکول‌های آلی تخریب می‌شوند اما بسیاری دیگر به دلیل ساختار شیمیایی پیچیده و منشأ آلی اولیه مقاومت می‌کنند. به طور خاص و با توجه به ماهیت زنبوبیوتیکی^۱ آن‌ها مواد رنگزای آزو کاملاً تخریب نمی‌شود [۱۳].

۴-۲ روش‌های حذف مواد رنگزا

روش‌های متعددی جهت حذف مواد رنگزا وجود دارد. برخلاف دسترسی به روش‌های متنوع جهت حذف آلاینده‌های مواد رنگزا از فاضلاب مانند انعقاد، اکسایش شیمیایی، فرآیند جداسازی غشایی، تخریب الکتروشیمیایی و هوازی و بی‌هوازی میکروبی، هر یک از این روش‌ها دارای محدودیت‌های ذاتی می‌باشند. این روش‌ها را می‌توان به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم کرد [۱۰]. در هر کدام از روش‌های مذکور از روش‌های مختلفی مانند جذب، انعقاد، فیلتراسیون، انعقاد الکتریکی، فوتولیز، سونولیز، تجزیه زیستی، تصفیه خاک مرطوب، اوزوناسیون، کاتالیزور نوری، فیلتراسیون غشایی و غیره استفاده شده است. هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند [۱۱]. براساس سازوکار اصلی حذف ماده رنگزا، این فرآیندها را می‌توان به دو دسته کلی روش‌های جداسازی (فیزیکی و شیمیایی) و روش‌های تجزیه کننده (شیمیایی و زیستی) تقسیم کرد. نمودار شمایی روش‌های مختلف برای حذف ماده رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است. اکثر روش‌های استفاده شده برای حذف ماده رنگزا فرآیند جداسازی هستند و ضعف اصلی این گونه فرآیندها دفع لجن حاوی ماده رنگزا می‌باشد. برای مثال در فرآیند انعقاد، ماده رنگزای جذب شده روی جاذب‌ها هستند و یا در فرآیند غشایی، محلول غلیظ رنگی بعد از مرحله تصفیه هنوز در محیط وجود دارد. بر خلاف این، در برخی روش‌های تخریب شیمیایی ماده رنگزا در معرض یک سری تخریب‌ها بوده که باعث تشکیل برخی از مواد آلی و یا معدنی می‌شود، که از مهم‌ترین این روش‌ها فرآیندهای پیشرفته اکسایش است که تا آخرین عدد اکسایش، یک گونه را تخریب می‌کند.

¹ Xenobiotic



شکل ۱- تصویر شمایی روش استفاده شده در حذف مواد رنگزا از آب [۲۴].

بالا انجام می‌شود. این فرآیند یک جایگزین جذاب برای تصفیه آب‌های آلوده را فراهم می‌کند، به ویژه اگر جاذب ارزان قیمت باشد و قبل از کاربرد آن نیازی به مرحله قبل از تصفیه (پیش‌نیاز) وجود نداشته باشد. جذب یک فرایند جداسازی تعادلی شناخته شده و یک روش مؤثر برای کاربردهای تصفیه آب است. یافته‌ها نشان می‌دهد که جذب نسبت به روش‌های دیگر برای استفاده مجدد آب از نظر هزینه اولیه، انعطاف‌پذیری و سادگی طراحی، سهولت عمل و عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی برتر است. جذب همچنین منجر به تشکیل مواد مضر نمی‌شود. همه این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند [۱۳].

۴-۴- روش جذب

یکی از مؤثرترین فرآیندهای تصفیه پیشرفته فاضلاب که جهت کاهش آلودگی‌های آلی/معدنی خطرناک موجود در پساب صنایع از آن استفاده می‌شود، روش جذب می‌باشد. این روش خود به زیر مجموعه‌ای از روش‌های شیمیایی و فیزیکی تقسیم می‌شود، و به دلیل اهمیت این روش و پرکاربرد بودن آن، در این مقاله به صورت جداگانه بررسی می‌گردد. روش جذب از آغازین روزهای استفاده از زغال استخوان^۱ برای رنگ‌زدایی از محلول‌های شکر و دیگر مواد غذایی و همچنین استفاده از کربن فعال جهت حذف گازهای عصبی از میدان جنگ تاهزاران کاربرد دیگر امروزی به عنوان یک روش مفید جهت تصفیه و جداسازی شناخته شده است. به هر حال، مواد رنگزا و آنهایی که دارای طعم و بو هستند، تمایل به ایجاد پیوند قوی با جاذب دارند. ترکیبات حاوی گروه‌های خاص

۴-۲- روش‌های شیمیایی

روش‌های شیمیایی عبارتند از انعقاد یا لخته‌سازی در ترکیب با شناورسازی و صاف کردن، لخته‌سازی-ته‌نشینی با $Ca(OH)_2$ / $Fe(II)$ ، الکتروفلوتاسیون، انعقاد الکتروکینتیک، روش‌های اکسایش متداول توسط عوامل اکسند (ازن)، پرتوافکنی یا فرآیندهای الکتروشیمیایی. این روش‌های شیمیایی اغلب گران است و اگرچه مواد رنگزا حذف می‌شوند، انباشت لجن زیاد باعث مشکل دفع می‌شود. همچنین احتمال وجود مشکل آلودگی ثانویه به دلیل استفاده بیش از حد از مواد شیمیایی وجود دارد. به تازگی، دیگر روش‌های در حال ظهور، که به عنوان فرآیندهای اکسایش پیشرفته شناخته می‌شوند و بر اساس تولید مولکول‌های بسیار قوی اکسیدکننده مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند، با موفقیت برای تخریب آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگر چه این روش‌ها برای تصفیه آب‌های آلوده به آلاینده‌ها کارآمد هستند، اما هزینه‌های بالایی دارند و از نظر تجاری قابل توجه نیستند. تقاضای انرژی بالای الکتریکی و مصرف مواد شیمیایی مشکلاتی رایج هستند [۱۳].

۴-۳- روش‌های فیزیکی

روش‌های مختلف فیزیکی مانند فرآیندهای غشایی-فیلتراسیون (نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز و غیره) و روش‌های جذب به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، از جمله ضعف عمده فرآیندهای غشایی این است که آن‌ها طول عمر محدودی قبل از اینکه رسوب غشاء اتفاق بیفتد دارند و بنابراین هزینه تعویض دوره‌ای باید در هر تجزیه و تحلیل از زیست‌پذیری اقتصادی آن‌ها گنجانده شود. تحقیقات نشان می‌دهد که جذب فاز مایع یکی از محبوب‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌ها از فاضلاب است، زیرا طراحی مناسب فرآیند رنگ‌زدایی با کیفیت

¹ Bone char

سیلیکاژل، یک بستر از دی‌اکسید سیلیسیم مرطوب است. آلومینا معمولاً استخراج می‌گردد یا به صورت اکسید آلومینیم و هیدروکسید آلومینیم رسوب داده می‌شود. فعال‌سازی کربن با روش فیزیکی از طریق تجزیه حرارتی در دمای بالاتر در مدت زمان طولانی و یا از طریق روش شیمیایی با تغذیه آن با مواد شیمیایی انجام می‌گیرد [۱۴]. کربن فعال دارای ساختار بسیار متخلخل است و سطح بالایی از ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ متر مربع برگرم دارد.

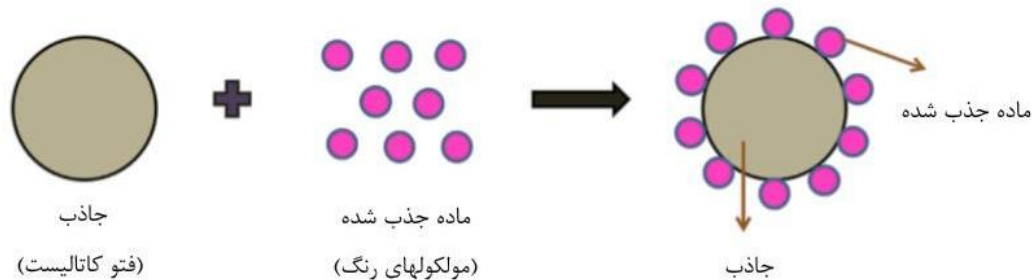
ناتاراجان^۳ و همکارانش میزان جذب سریع ماده رنگزای آلی متیلن آبی^۴ (MB) را بر روی اکسید گرافن^۵ (GO) تولید شده از باتری‌های لیتیم-یون (LIB) گزارش دادند که در آن ۱۰۰٪ ماده رنگزا در عرض ۱۰ دقیقه جذب می‌شود. این جذب سریع متیلن آبی به سه نوع متفاوتی از تعامل بین اکسید گرافن و مولکول‌های ماده رنگزا (شکل ۳) مربوط می‌شود [۱۵] که عبارتند از: (الف) جذب الکترواستاتیکی بین بار مثبت متیلن آبی و بار منفی اکسید گرافن، (ب) تعامل π - π بین ماده رنگزا آروماتیک و (ج) سیستم الکترونی π غیرمستقر اکسید گرافن [۱۵].

³ Natarajan
⁴ Methylene Blue
⁵ Graphene oxide

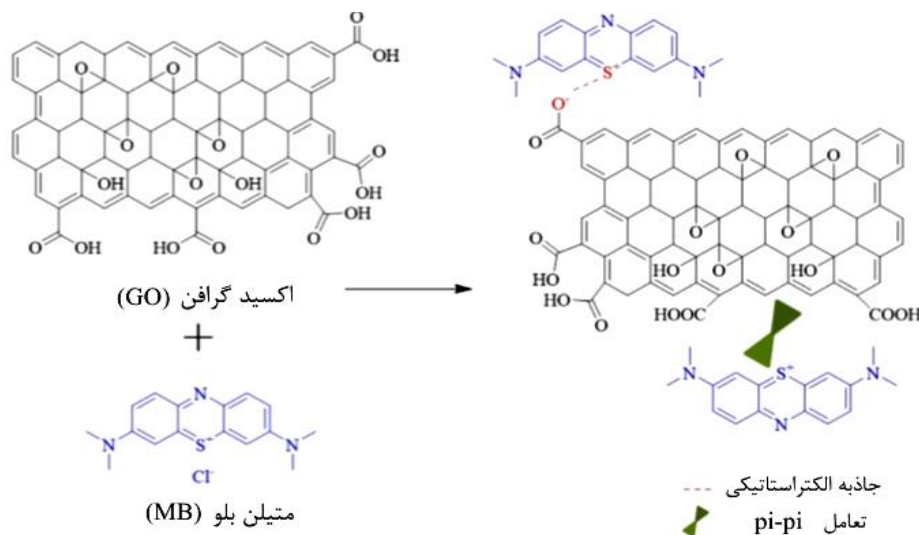
کرومोजنیک^۱ که منجر به رنگی شدن رنگدانه شده است اغلب بر روی جاذب‌هایی مانند کربن فعال جذب می‌شوند. در شکل ۲ نمایش شمایی از حذف ماده رنگزا در پساب با استفاده از جاذب نشان داده شده است. بسیاری از صنایع نساجی از کربن فعال تجاری به عنوان یک جاذب رایج حذف ماده رنگزا برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی استفاده می‌کنند اما استفاده گسترده از این جاذب به دلیل هزینه‌های بالای آن محدود شده است. بدین ترتیب تلاش‌هایی جهت پیدا کردن جاذب‌های جایگزین ارزان‌قیمت به منظور کاهش هزینه تصفیه انجام شده است. برخی محققان از جاذب‌های ارزان‌قیمت مختلف حاصل از مواد طبیعی، ضایعات صنعتی جامد، محصولات زراعی و زیست جاذب‌ها استفاده کرده و روش‌های تصفیه‌های مختلفی مانند روش‌های فیزیکی و شیمیایی جهت بهبود ظرفیت جذب آن‌ها اعمال کرده‌اند. به طور مثال زیست‌توده سلولزی لیگنین به عنوان جاذب کارآمد و مؤثر عمل می‌کند [۱۴].

رایج‌ترین جاذب‌های صنعتی شامل کربن، سیلیکاژل، زیولیت و آلومینا می‌باشند که نسبت سطح به وزن بزرگ‌تری دارند. کربن فعال^۲ (AC) اولین جاذب شناخته شده است که با سوزاندن مواد آلی و تجزیه آن به گرانول‌های کربن پوسته نارگیل، چوب و استخوان به دست می‌آید.

¹ Chromogenic
² Activated carbon



شکل ۲- فرآیند جذب ماده رنگزا با استفاده از جاذب [۱۴].



شکل ۳- شمایی از جذب متیلن آبی توسط اکسید گرافن [۱۵].

مقاله

سینتیک جذب ضعیف، عدم انتخاب‌پذیری، مساحت سطح پایین و بازیابی ضعیف آنها محدود شده‌است [۱۶]. از سوی دیگر، پلی‌یورتان سیکلودکسترین نانواسفنجی (پلیمرهای غیرقابل حل نانوذرات) به عنوان جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی از جمله ماده رنگزا، کود و آفت‌کش‌ها مفید بوده‌اند. همچنین مطالعات نشان داده است. پلیمرهای سیکلودکسترین قادر به حذف آلاینده‌ها به ازای هر تریلیون در قسمت هستند در حالی که زئولیت‌ها و کربن فعال توانایی حذف به ازای هر میلیون در قسمت را دارند. با این حال، تعیین بهترین مواد جاذب متفاوت به دلیل تناقض در ارائه داده‌ها بسیار دشوار است. ظرفیت جذب و بهره‌وری هر کدام از جاذب‌ها به شرایط آزمایش‌ها و روش مورد استفاده برای تصفیه آب (ستون، راکتورها یا روش بسته) بستگی دارد. علاوه بر این، هر نوع از مواد جاذب دارای ویژگی، مزایا و معایبی در تصفیه پساب می‌باشند. از این رو می‌توان مواد موجود در جاذب را تغییر داد تا خواص و ظرفیت جذب انواع مختلف آلودگی‌های آب را بهبود بخشد. به عنوان مثال، سنتز و استفاده از پلیمرهای نامحلول نانوذرات (پلی‌یورتان سیکلودکسترین نانواسفنجی) در تصفیه آب و همچنین اصلاح آنها کاربرد فراوانی دارند [۱۷].

۴-۴-۲- سیکلودکسترین‌ها و کاربرد آنها در تصفیه آب

سیکلودکسترین^۲ (CDS) برای اولین بار در سال ۱۸۹۱ توسط ویلیارز^۳ معرفی شد.

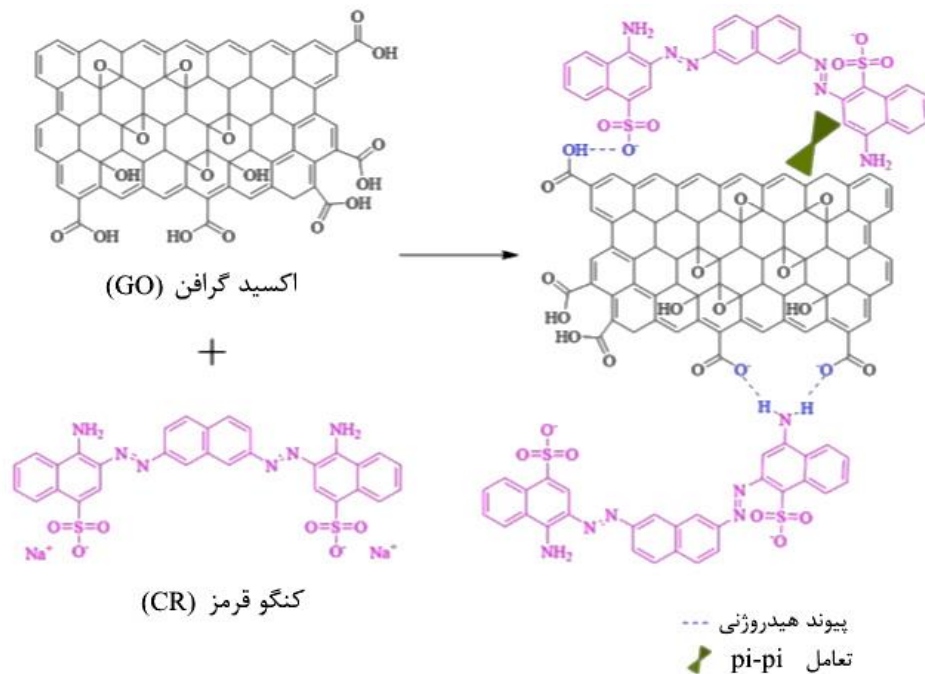
در پژوهش مشابهی به دلایل زیر اکسید گرافن ظرفیت جذب ۱۳۴/۱ میلی‌گرم بر گرم برای ماده رنگزای قرمز کنگو^۱ (CR) نشان داده است. (الف) بار منفی اتم اکسیژن در یون کربوکسیلات (COO⁻) گرافن اکسید می‌تواند با گروه آمینی (NH₂⁺) در کنگو قرمز از طریق پیوند هیدروژنی تعامل داشته باشد، (ب) پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل اکسید گرافن و بار منفی اتم اکسیژن سولفونیل (SO₃⁻) می‌تواند تشکیل شود (شکل ۴) و (ج) یکی دیگر از راه‌های ممکن برای واکنش قرمز کنگو با اکسید گرافن، تعامل π-π بین ورقه‌های اکسید گرافن و حلقه آروماتیک مولکول‌های ماده رنگزا می‌باشد. علاوه بر این، جذب متیلن آبی در اکسید گرافن بیشتر از قرمز کنگو است و این امر نه به دلیل خواص فیزیکی سطحی مثل سطح و حفره‌های سطحی، بلکه به دلیل شیمی سطح می‌باشد [۱۴].

۴-۴-۱- نانومواد جاذب مورد استفاده در تصفیه آب

نانومواد جاذب، نانوجاذب نیز نامیده شده و به عنوان مواد نانومتخلخل طبقه بندی می‌شوند. این دسته از نانومواد، نانساختاری با اندازه منافذ بین ۱ و ۱۰۰ نانومتر هستند که می‌توانند مولکول‌های آلاینده را جذب کنند [۱۶]. از جدیدترین نانوجاذب‌ها می‌توان به سیکلودکسترین‌های نانواسفنجی، نانولوله‌های کربنی و نانوذرات فلزی (مانند دی‌اکسید تیتانیوم و نقره) اشاره کرد. در جدول ۳ مزایا و محدودیت‌های برخی از جاذب‌های معمولی مانند زئولیت‌ها، زبانه‌های کشاورزی، خاک رس و غیره گردآوری شده است.

گزارش‌های پیشین نشان داده‌اند کارایی جاذب‌های متداول به دلیل

² Cyclodextrin
³ Villiers



شکل ۴- تصویری از سازوکار جذب کنگو قرمز توسط اکسید گرافن [۱۴]

جدول ۳- مزایا و محدودیت های برخی از مواد جاذب متداول برای تصفیه فاضلاب [۱۶].

محدودیت‌ها	مزایا	جاذب‌های متداول
گران قیمت هستند (هرچه کیفیت بالاتر باشد هزینه بالاتر است)، گزینش پذیری کمتری دارند، در مورد حذف ۲-متیل ایزوبورنئول غیرفعال هستند و به سختی احیا می‌شوند.	برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب بسیار متداول هستند، اغلب در مراکز تجاری برای حذف آلودگی‌های آلی و مواد رنگزا مورد استفاده قرار گرفته و ظرفیت جذب خوبی از خود نشان می‌دهند.	کربن فعال
ظرفیت جذب پایین است زیرا ظرفیت جذب به شدت بستگی به اندازه ذرات و pH دارد	مواد طبیعی کم هزینه هستند	خاک رس
ظرفیت جذب کم، نفوذپذیری کم، رطوبت را از هوا جذب می‌کنند که باعث می‌شود ظرفیت جذب کاهش یابد آنها نمی‌توانند تمام مواد آلی حل شده معلق و موادی که باعث کدورت آب شده‌اند را حذف کنند، سازوکار جذب روی زئولیت پیچیده است.	برای حذف مواد آلی و معدنی استفاده می‌شوند	زئولیت‌ها
کیتوسان را نمی‌توان به عنوان جاذب غیرمحلول را در محیط اسیدی به کار برد زیرا در محیط اسیدی حل می‌شود با این حال اصلاح آن‌ها می‌تواند ویژگی آن‌ها را بهبود ببخشد	قیمت پایین و سطح نسبتا بالا-آنها را می‌توان برای حذف مواد آلی، رنگ‌های غیرآلی (فلزات سنگین)، آلاینده‌ها مورد استفاده قرار داد	جاذب‌های زیستی مانند کیتوسان
مقاومت کمتر نسبت به محلول آلكائین، آن‌ها نمی‌توانند برای محلول‌های با pH پایین‌تر از ۸ به کار روند	آنها را می‌توان برای حذف مواد آلی، مواد رنگزای غیرآلی (فلزات سنگین) مورد استفاده قرار داد بیشتر از کربن فعال و رزین مبادله کننده یون انتخاب پذیر هستند، دارای رویکرد موثر ارزان و رقابتی بوده و زیست تخریب پذیر هستند. کاهش آلاینده‌ها (آلی و غیرآلی) تا سطح ppb	مواد سیلیسی مانند دانه‌های سیلیکا

رویکردهای جدید و موثر برای حذف هم‌زمان آن‌ها را بسیار ضروری می‌کند. این جاذب در یک استراتژی دو مرحله‌ای با استفاده از اسید سیتریک^۴ (CA) و پلیمر بتا سیکلودکسترین با اتصال متقاطع (CD/CA) از طریق یک سری واکنش‌های استری شدن^۵ و به دنبال آن پیوند زنی مونومر ۲-دی کتیل آمینو اتیل متاکریلات^۶ (PDMAEMA) از طریق واکنش پلیمریزاسیون تهیه شد [۱۹] (شکل ۶). عملکرد جذب مواد سنتزی (CD/CA-g-PDMAEMA) برای EDC (بیس فنل A، BPAY)، ماده رنگزای کاتیونی (متیلن آبی، MB) ۸ و ماده رنگزای آنیونی (متیل نارنجی، MO^۹) در سیستم های تک جزئی و چند جزئی مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) جاذب ۷۹/۰ mg/g برای BPA در pH ۶/۵، ۱۶۵/۸ mg/g برای MO در pH ۴/۰ و ۳۳۵/۵ mg/g برای MB در pH ۱۱/۰ به دست آمد [۱۹].

۴-۳- نانوکاتالیزورها کاربرد آنها در تصفیه آب

نانوکاتالیزورها یا نانوذرات^{۱۰} (NPs) به دلیل ساختار، تراکم و سطح واکنش پذیری بالاتر نسبت به حجم و همچنین اندازه ذرات در تصفیه آب توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۰].

این دسته از الیگوساکاریدهای حلقوی از طریق واکنش‌های نشاسته با آمیلاز باسیلوس ماسرانس^۱ سنتز سه نوع از سیکلودکسترین طبیعی (α-سیکلودکسترین، β-سیکلودکسترین و γ-سیکلودکسترین) به ترتیب با ۶، ۷ و ۸ واحد گلوکز از طریق پیوند گلوکوزیدی (۱، ۴)-α حلقه تشکیل می‌دهند. در بین این سه دسته سیکلودکسترین طبیعی که در اندازه و حلالیت تفاوت دارند β-سیکلودکسترین به دلیل واکنش پذیری خوب و قیمت پایین آن به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در شکل ۵ ساختار سیکلودکسترین‌ها به همراه آنها آورده شده است.

سیکلودکسترین‌ها مولکول‌های شیمیایی مفیدی هستند که در بسیاری از کاربردها از جمله سنتز پلیمری مواد دارویی، مواد آرایشی، پردازش مواد غذایی، طعم‌دهنده‌ها، منسوجات، تخمیر، کاتالیزور و حفاظت از محیط‌زیست استفاده می‌شوند. علاوه بر این پلیمرهای نانو متخلخل سیکلودکسترینی نقش عمده‌ای در تصفیه آب ایفا می‌کنند. این پلیمرهای متخلخل قابلیت به دام انداختن زنجیرهای طولانی آلی و ترکیبات استخلاف دار بنزن را دارند [۱۸].

ژاو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ یک جاذب آمفوتری جدید بر پایه بتاسیکلودکسترین را برای حذف مواد رنگزای کاتیونی/آنیونی و بیس فنل A تهیه کردند. وجود هم‌زمان ماده رنگزای آنیونی، کاتیونی و مواد شیمیایی اخلال‌گر غدد درون‌ریز^۳ (EDCs) در فاضلاب حاوی مواد رنگی، توسعه

⁴ Citric acid

⁵ Esterification

⁶ 2-dimethylamino ethyl methacrylate

⁷ Bisphenol A,

⁸ Methylene blue

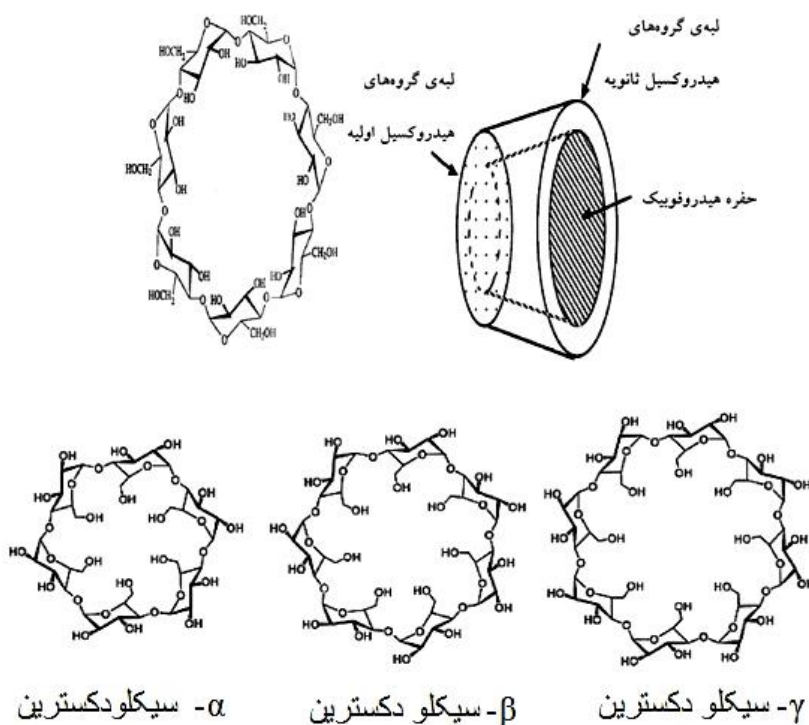
⁹ Methyl orange

¹⁰ Nanocatalysts or nanoparticles

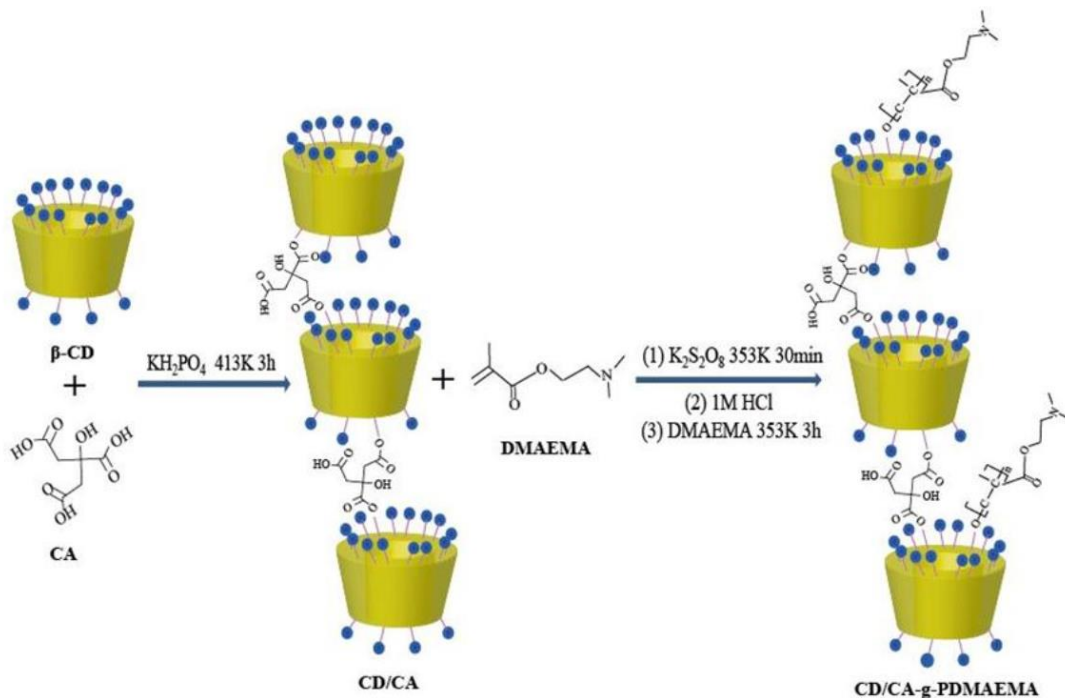
¹ Amylase of Bacillus macerans

² Zhou

³ Endocrine-disrupting chemicals



شکل ۵- تصویرسازی ساختار شیمیایی مولکول سیکلودکسترین و انواع مختلف آن [۱۸]



شکل ۶- شمایی از سنتز (CD/CA-g-PDMAEMA) [۱۹]

قبل از آن که بتوان از آنها جهت ایمنی محیط در تصفیه آب استفاده کرد باید آنها را بر روی یک بستر (مثلا پلیمر نانواسفنجی یا نانولوله‌های عامل‌دار شده) تثبیت کرد با توجه به روش سنتز نانوکاتالیزورها، تمایل به خودتجمعی می‌تواند کاهش یابد. بدیهی است خودتجمعی نانوکاتالیزورها

تحقیقات نشان داده است این دسته از نانومواد جهت حذف یون‌های فلزات سنگین سمی، میکروارگانیزم‌های بیماری‌زا، آلودگی‌های غیرآلی و آلی از آب‌های آلوده و فاضلاب کارآمد هستند با این وجود یکی از نقاط ضعف عمده این نانوکاتالیزورها تجمع و یا آگلومراسیون^۱ آنها می‌باشد. بنابراین

^۱ Agglomeration

فرآیند کاتالیزور نوری از طریق مراحل زیر انجام می‌شود [۲۷]:

- ۱- ایجاد الکترون-حفره از طریق تحریک نیمه‌هادی با تابش انرژی مناسب.
- ۲- جداسازی جفت الکترون-حفره توسط تله‌هایی که سرعت به دام انداختن بالاتری نسبت به سرعت دوباره ترکیب شدن دارند.
- ۳- واکنش احیا توسط الکترون‌ها و حفره‌های جدا شده با بسترهای جذب شده بر اساس محدودیت‌های ترمودینامیکی و جنبشی.
- ۴- تکامل محصول و بازسازی سطح.

۵-۱- سازوکار کاتالیزور نوری غیرمستقیم

همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است وقتی انرژی جذب شده توسط کاتالیزور نوری نیمه‌هادی از منبع انرژی (مانند نور خورشید، نور فرابنفش مصنوعی و یا دیوهای نوری^۶ (LED)) بالاتر از باند گپ^۷ آن باشد به دلیل تحریک الکترون از باند والانس^۸ به باند هدایت^۹ به ترتیب در اثر جذب انرژی، یک الکترون - حفره در باند هدایت و والانس ایجاد می‌شود. حفره‌ای که در باند والانس ایجاد می‌شود با جذب مولکول آب، رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می‌کند، در حالی که الکترون با اکسیژن واکنش می‌دهد تا رادیکال‌های هیدروکسیل آنیونی را تشکیل دهد ($O_2^{\bullet-}$). این رادیکال‌ها قادر به اکسید کردن مولکول‌های آلی جذب شده و واسطه‌های آلی هستند که با اکسیژن مولکولی و یا رادیکال‌های OH^\bullet اکسید می‌شوند و دی‌اکسید کربن و آب تولید می‌کنند. الکترون در باند هدایت رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) با جذب اکسیژن خود تشکیل می‌دهد. پروتوناسیون بیشتر رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) رادیکال هیدروکسیل را شکل می‌دهد و این رادیکال‌ها اکسیژن مولکولی و پراکسید هیدروژن را تشکیل می‌دهند. بنابراین کاتالیزور نوری نیمه‌هادی برانگیخته نوری اجازه می‌دهد تا هر دو فرآیند اکسایش و کاهش در سطح رخ دهد [۲۷].

در هنگام آماده‌سازی با استفاده از روش در محل^۱ در مقایسه با روش خارج از محل کاهش می‌یابد. هنگام استفاده از روش در محل، پیش‌سازهای نانوذرات فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در طول فرآیند سنتز نانوذرات می‌توانند در داخل یا خارج از بستر رشد داده شوند تا مواد نانوساختار تولید کنند. بدین ترتیب می‌توانند به طور مستقیم برای کاربردهای مختلف استفاده شوند. به عبارت دیگر سنتز در محل، سنتز در یک ظرف است. در حالی که هنگام استفاده از روش خارج از محل (یا روش سنتز دو ظرف)، ابتدا نانوذرات تولید می‌شوند سپس آنها را با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی-مکانیکی به بستر انتقال می‌دهند که این امر معمولاً به تجمع مجدد نانوذرات می‌انجامد (شکل ۷) [۲۱].

مطالعات مختلفی بر اساس جاذب‌های ارزان قیمت جهت حذف آلاینده‌های آلی از فاضلاب توسط علی و همکارانش [۲۲]؛ جذب کاتیونی و آنیونی ماده رنگزا توسط ضایعات جامد کشاورزی توسط صالح و همکارانش [۲۳]؛ جاذب‌های غیرمتداول ارزان قیمت جهت حذف ماده رنگزا توسط کرینی^۲ و همکارانش [۲۴]؛ رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی با زیست جاذب‌ها توسط اسرینی‌واسن^۳ و همکارانش [۲۵]، تجزیه زیستی مواد رنگزای مصنوعی توسط علی [۶]؛ و جذب متیلن آبی در جاذب‌های کم‌هزینه توسط رفعت الله و همکارانش [۲۶]، وجود دارد.

۵- کاتالیزور نوری

کاتالیزور نوری^۴ تغییری در سرعت واکنش‌های شیمیایی یا شروع آن‌ها تحت عمل نور در حضور ماده‌ای به نام کاتالیزور نوری^۵ توصیف می‌شود که کوانتوم نور را جذب کرده و در تبدیل شیمیایی واکنش شرکت می‌کند. به عبارت دیگر یک کاتالیزور نوری ماده‌ای است که جفت الکترون-حفره را با جذب کوانتوم نور تولید می‌کند و موجب تغییر شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش که در تماس با آن هستند، می‌شود و ساختار آنها را بعد از این اثر متقابل بازسازی می‌کند. یک

⁶ Light emitting diodes

⁷ Band Gap

⁸ Valance Band

⁹ Conduction Band

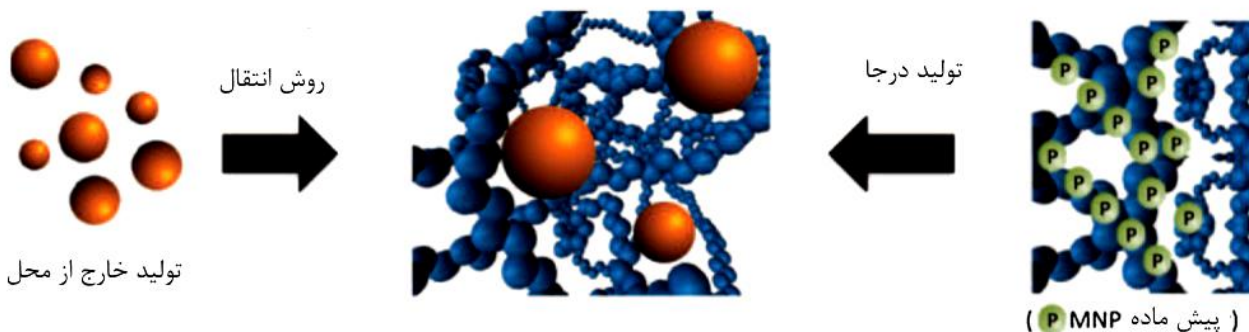
¹ In-Situ

² Crini

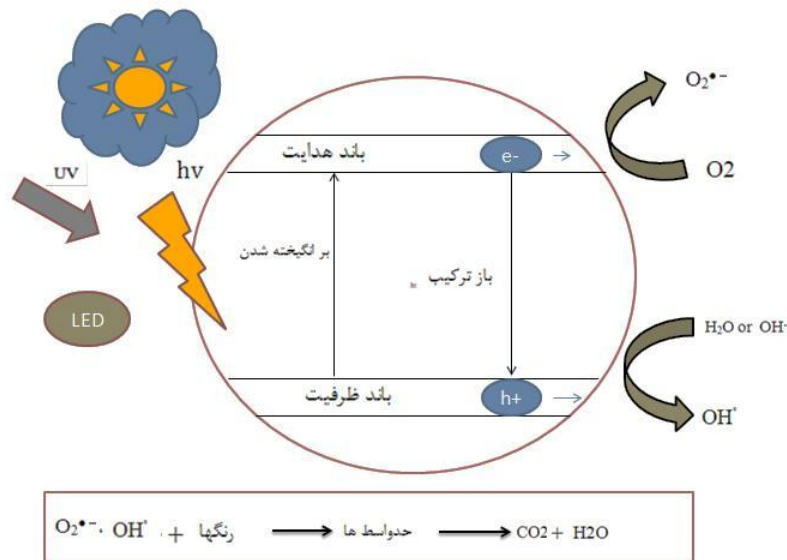
³ Srinivasan

⁴ Photocatalysis

⁵ Photocatalyst



شکل ۷- الگوی شبیه‌سازی نشان دهنده تفاوت بین روش سنتز در محل و خارج از محل نانوکاتالیزورها (یا نانوذرات) [۲۱].

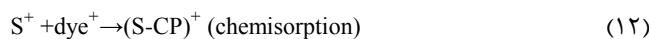
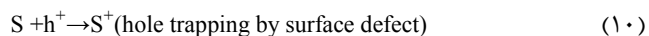
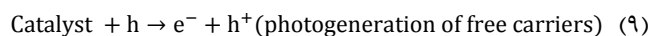


شکل ۸- نمای کلی از فرآیند تخریب ماده رنگزا کاتالیزور نوری LED دیود نورتاب؛ UV: فرابنفش و hv منبع نور [۲۷].

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_t k_d c} \quad (۸)$$

(ب) فرآیند الی-رایدل^۲

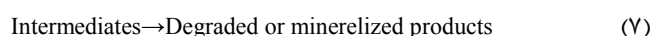
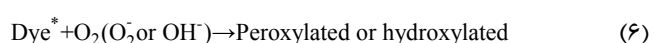
در این فرآیند حامل‌های آزاد در ابتدا از هم جدا شده و به دنبال آن حفره‌ها توسط سطح ناقص به تله می‌افتند. سپس مراکز فعال سطحی^۳ (S) می‌توانند با مولکول‌های ماده رنگزا به صورت جذب سطحی شیمیایی واکنش دهند تا یک گونه جداگانه مانند (S-dye)⁺ ایجاد کنند که می‌تواند برای تولید محصولات تجزیه شود یا مجدداً با الکترون‌ها ترکیب شود. مثالی سازوکار کاتالیزور نوری مستقیم با فرآیند الی-رایدل در واکنش‌های ۹-۱۳ آورده شده است [۲۷].



۵-۳- سازوکار کاتالیزور نوری مستقیم با فرآیند فرآیند الی-رایدل

در فرآیند اکسایش نوری یا اکسیدشدن نوری ماده رنگزا، نوری با طول موج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر را جذب می‌کند و الکترون را به باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم تزریق می‌کند. مواد رنگزای برانگیخته شده به رادیکال‌های رنگدانه کاتیونی (Dye⁺) و الکترون در دی‌اکسید تیتانیوم تبدیل شده که منجر به تشکیل گونه‌های اکسایشی (O₂⁻، H₂O₂⁻ و HO⁻) می‌شود [۲۷].

سازوکار عمومی دقیق تخریب ماده رنگزا پس از تابش توسط دی‌اکسید تیتانیوم توسط واکنش‌های ۱-۷ ارائه شده است.



۵-۲- سازوکار کاتالیزور نوری مستقیم

سازوکار کاتالیزور نوری مستقیم شامل دو فرآیند زیر می‌باشد:

(الف) فرآیند لانگمیور - هینشلوود^۱

فرآیند لانگمیور - هینشلوود به کاتالیزور نوری ناهمگن مرتبط می‌شود و می‌تواند بر اساس تولید الکترون‌ها و حفره‌ها از طریق اکسیدشدن نوری کاتالیزور توضیح داده شود. حفره به وسیله مولکول ماده رنگزا جذب شده بر روی سطح کاتالیزور به دام می‌افتد و یک رادیکال واکنش‌پذیر تشکیل می‌دهد که می‌تواند در نتیجه ترکیب دوباره با یک الکترون از بین برود. کاتالیزور در نهایت احیا می‌شود. عبارت لانگمیور هینشلوود در شکل ساده ارائه شده است (رابطه ۸) [۲۷].

^۲ Eley-Rideal

^۳ Surface active centres

^۱ Langmuir-Hinshelwood

۵-۴- تجزیه ماده رنگزا با استفاده از اثر هم‌افزایی جذب و

کاتالیزور نوری

در زمان باستان، حذف مواد رنگزا با استفاده از جاذب انجام می‌شده است. در چند دهه پیش کری^۱ و همکارانش کاربرد بالقوه کاتالیزور نوری بر پایه نیمه‌هادی، جهت تخریب آلاینده‌های آلی را بررسی کردند و بعدها در سال ۱۹۷۰ فوجیشیما^۲ و هوندا^۳ پدیده شکاف آب ناشی از نور بر روی الکتروکاتالیزور دی‌اکسید تیتانیوم را کشف کردند [۲۷]. این امر منجر به استفاده از نیمه‌هادی در کاربردهای کاتالیزور نوری در پاک‌سازی محیط‌زیست شده است. امروزه بسیاری از محققان فعالیت‌های کاتالیزور نوری متعددی، از مواد مختلف کاتالیزور نوری جهت تخریب ترکیبات مختلف آلی موجود در آب از جمله مواد رنگزا گزارش داده‌اند. بر اساس پژوهش‌های انجام شده بر مبنای کاربرد کاتالیزور نوری جهت تخریب آلودگی مشخص است که عوامل مهمی مانند باند گپ، بلوری‌شدن، ترکیب فاز، سرعت ترکیب شدن دوباره حفره الکترون، نفوذ نور از طریق مواد کاتالیزور نوری، مساحت سطح و قابلیت جذب آلاینده‌ها در سطح کاتالیزورهای نوری به افزایش فعالیت کاتالیزور نوری کمک می‌کنند. بنابراین توجه پژوهشگران به سنتز کاتالیزورهای نوری با سطح بزرگ‌تر که بتواند سطح کاتالیزوری بیشتری را فراهم کند جلب شد و بدین ترتیب جذب بالاتر آلاینده‌ها بر روی سطح مواد کاتالیزور نوری افزایش یافت. به عنوان مثال سنتز نانوکاتالیزورهای لوله‌ای، میله‌ای شکل، سوزنی و گل مانند مواد مختلف فوتوکاتالیستی مانند دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، سولفید کادمیم به منظور افزایش سطح مواد کاتالیزور نوری تهیه شده و جهت تخریب آلاینده‌های مختلف موجود در آب مورد استفاده قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد نانولوله تیتانیوم سه‌الی چهار برابر سطح بزرگ‌تری نسبت به سطح دی‌اکسید تیتانیوم دارد [۲۸].

بررسی اثر هم‌افزایی با استفاده از پودر کربن فعال و پودر دی‌اکسید تیتانیوم

گزارش شده است. سان^۴ و همکارانش علاوه بر این اثر هم‌افزایی جذب و کاتالیزور نوری با دی‌اکسید تیتانیوم در ترکیب کامپوزیت کربن سولفانیل/کربن فعال با استفاده از روش خودآرایی مولکولی نیز مطالعه شده است و اثر هم‌افزایی آنها از طریق تجزیه متیلن آبی با تیتانیوم خالص دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/سولفانیل/کربن فعال شده مورد بررسی قرار گرفته است. رابطه هم‌افزایی بین جذب و کاتالیزور نوری با مقایسه تخریب متیلن آبی تعیین شده است. این کار اطلاعات مهمی در درک اثر هم‌افزایی جهت تهیه مؤثر مواد دی‌اکسید تیتانیوم/سولفانیل/کربن و کاربردهای آنها در تصفیه فاضلاب ارائه کرده است [۲۹].

لی^۵ و همکارانش اثر هم‌زمانی جذب کارآمد کامپوزیت g-C₃N₄ / ZnO را در ویژگی کاتالیزور نوری گزارش دادند. در این مطالعه سازوکار کاتالیزور نوری ممکن در مورد اثر هم‌افزایی جذب g-C₃N₄ و ظرفیت کاتالیزور نوری در فرآیند تجزیه ردامین^۶ B (RhB) پیشنهاد شده است. شکل ۹، فرآیند جداسازی الکترون حفره و اثر هم‌افزایی ظرفیت جذب نور تحت نور مرئی توسط کامپوزیت g-C₃N₄ / ZnO را نشان می‌دهد [۳۰].

۶- فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی^۸ برای حذف

ماده رنگزا

در میان روش‌های مختلف تخریب فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۹ (AOPs) جهت تخریب کارآمد مواد رنگزا در طول سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳۱]. این فرآیندها بر اساس تولید اکسیدان‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل هستند.

⁴ Sun

⁵ Li

⁶ graphite-like carbon nitride

⁷ Rhodamine B

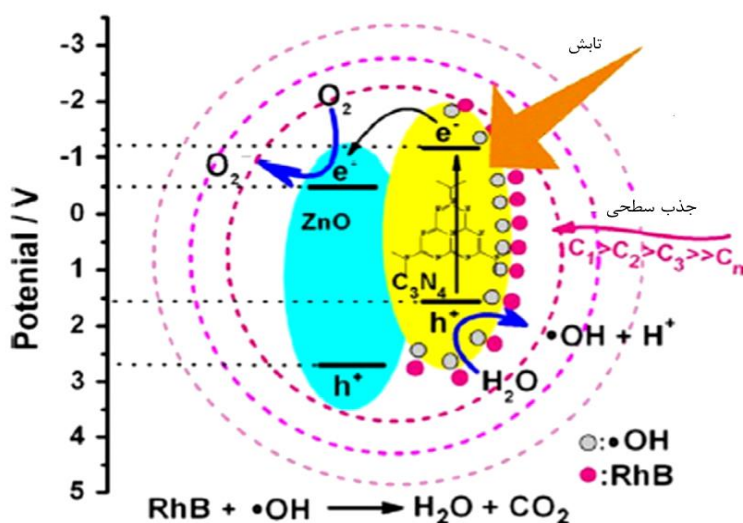
⁸ Electrochemical advanced oxidation processes

⁹ Advanced oxidation processes

¹ Carry

² Fujishima

³ Honda



شکل ۹- جذب برگشت‌پذیر از جذب باز یافتی و انتقال الکترون - حفره در فصل مشترک g-C₃N₄/ZnO. غلظت رودامین B (RhB) در محلول [۱۷].

مقاله

فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی فرآیندهای الکترو-فنتون^۲ (EF) و فوتوالکتروفنتون^۳ (PEF) اجزا اصلی محسوب می‌شوند. فرآیند الکتروفنتون نمونه‌ی خوبی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی غیرمستقیم است که در آن رادیکال‌های هیدروکسیل توسط واکنش بین پراکسید هیدروژن تولید شده الکتروشیمیایی در محل و یون آهن تولید شده به روش الکتروکاتالیتیکی تولید می‌شود. مزیت اصلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی ویژگی سازگاری زیست‌محیطی به عنوان عامل اصلی در تمام فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی الکترون است که یک گونه تمیز درونی می‌باشد [۳۲]. مزایای دیگر مربوط به ماهیت تطبیق‌پذیری، بازده بالای حذف آلاینده‌ها، ایمنی عملیاتی و قابلیت خودکارسازی آنها می‌باشد [۳۳]. علاوه بر این، حضور نمک کلرید سدیم در فاضلاب می‌تواند به بهبود بهره‌وری فرآیند و کاهش مصرف انرژی کمک کند. این فرآیندها برای تخریب کامل فاضلاب مصنوعی و واقعی آلوده به گونه‌های مختلف آلاینده‌های آلی مانند داروسازی و محصولات بهداشتی-مراقبتی شخصی، آفت‌کش‌ها، پسماندهای نساجی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، سورفکتانت‌ها و سموم دفع زباله‌ها مفید می‌باشند [۳۴]. چالش عمده EF و PEF آن است که هر دو فرآیند فقط در شرایط pH اسیدی قوی (یعنی pH در محدوده ۲/۸ و ۳/۵) مطلوب هستند که این امر از دیدگاه محیط‌زیستی منفی و زیان‌آور است. زیرا ممکن است گام نهایی خنثی‌سازی برای به دست آوردن فاضلاب نسبتاً قابل قبول ضروری باشد. علاوه بر این، کارایی EF و PEF هنگام کار خارج از pH در محدوده ۲/۸ و ۳/۵ به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. به عنوان مثال در $pH \leq 2/5$ ، تشکیل یون‌های پراکسونیم ($H_3O_2^+$) باعث ایجاد الکترون دوست‌های پراکسید هیدروژن به روش الکتریکی می‌شود و تمایل آن را نسبت به یون آهن کاهش می‌دهد، علاوه بر اینکه تکامل ترجیحی گاز هیدروژن در کاتد در pH پایین اسیدی رخ می‌دهد؛ در حالی که در $pH \geq 4/5$ ، رسوب‌گیری تدریجی یون آهن (حذف کاتالیزور) به شکل هیدروکسید آهن و تجزیه پراکسید هیدروژن تولید شده به آب و اکسیژن، مانع از تولید رادیکال هیدروکسید می‌گردد [۳۵]. چالش دیگر EF همگن و PEF، غیرقابل بازیافت بودن کاتالیزور مورد استفاده است که موجب نامناسب بودن این روش برای فرآیندهای آزمایشی مستمر شده است (جدول ۵) [۳۴].

۷- مقایسه اجمالی از روش‌های حذف ماده رنگزا

امروزه حذف آلاینده با سطوح بسیار پایین هنوز به عنوان یکی از چالش‌های بزرگ است. روش‌های زیادی مانند تعویض یون، غربال‌های مولکولی، انعقاد، رسوب‌گذاری-لخته‌سازی، اسمز معکوس، اوزوناسیون، کلردار کردن، فرآیندهای جذب فیلتراسیون غشائی، ترسیب شیمیایی، روش‌های الکتروشیمیایی برای حل این مشکل به کار گرفته شده‌اند، که در این مقاله روش‌های پیشرفته‌تر و با کارایی بهتر مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که

این رادیکال دومین عامل اکسندۀ قوی (پس از فلوئور) با پتانسیل کاهش $E_{OH/H_2O} = 2.8 \text{ V} / \text{SHE}$ می‌باشد. هنگامی که این رادیکال‌ها در محل تولید می‌شوند با استفاده از سه روش مختلف به آلاینده‌های آلی با سرعت واکنش بالا حمله می‌کنند. این روش‌ها شامل انتقال الکترون (واکنش اکسید) واکنش (۱۴)، گرفتن اتم هیدروژن (هیدروژن‌زدایی) (واکنش ۱۵)، و افزودن الکتروفیلی به سیستم‌های π (هیدروکسیلی شدن) واکنش (۱۶) می‌باشد. این واکنش‌ها رادیکال‌های آلی تولید می‌کنند و یک زنجیره رادیکالی شامل واکنش با اکسیژن تشکیل می‌دهند (تشکیل رادیکال‌های پروکسی) واکنش‌های تشکیل شده حدواسط واکنش‌های اکسایشی بیشتر با عوامل اکسندۀ تولید شده (H_2O_2 , HO_2 , OH) می‌شود تا اینکه معدنی‌سازی (تبدیل به حالت معدنی) آلاینده‌های آلی کامل شود.



در میان فرآیندهای اکسایش پیشرفته، فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی که طی دهه گذشته توسعه یافته‌اند در کاهش آلاینده‌های مختلف آلی مقاوم از جمله مواد رنگزای مصنوعی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی از رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده الکترولیتی برای معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود. بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در سیستم الکترولیتی، فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی را می‌توان به دو دسته فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم کرد (شکل ۱). در فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی مستقیم رادیکال‌های هیدروکسیل بر روی سطح آند با اکسایش مستقیم آب با توجه به رابطه ۱۷ تولید می‌شوند (M مواد آندی می‌باشد).



میزان و سرعت تولید به فعالیت کاتالیزوری مواد آندی، میزان انتشار آلاینده‌های آلی در مکان‌های فعال آند و چگالی جریان اعمال شده بستگی دارد. مزیت بزرگ این فرآیند عدم نیاز به افزودن خارجی معرف‌ها برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی می‌باشد. در مورد فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی غیرمستقیم، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بر اساس شیمی فنتون از جمله تولید الکتروشیمیایی در محل (الکترو فنتون) و با اضافه کردن خارجی یکی از معرف‌ها (هیدروژن پراکسید یا یون آهن)^۱ است. به دلیل استفاده از مواد الکترودی مناسب، هیدروژن پراکسید به صورت در محل در کاتد تولید می‌شود. رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق واکنش بین هیدروژن پراکسید تولید شده به روش الکترولیتی یا اضافه کردن خارجی و آهن تولید شده آندی یا اضافه کردن خارجی تولید می‌شود. در این دسته از

² Electro-Fenton

³ photoelectro-Fenton

¹ Fered-Fenton

اغلب این روش‌ها با مشکلاتی مانند هزینه‌های بالای آن‌ها، برای موفقیت حذف آلاینده‌ها از آب تا سطوح رضایت‌بخش و تولید لجن همراه هستند. مزایا و معایب این روش‌ها را ارائه می‌کند. برخی محدودیت‌هایی برای روش‌های ارائه شده وجود دارند. جدول ۶ برخی

جدول ۵- مقایسه مزایا و معایب EF و PEF ناهمگن با سایر فرآیندهای اکسایش پیشرفته/الکتروشیمیایی [۳۴].

معایب	مزایا	روش
هزینه احتمالی اضافی به علت تولید کاتالیزور جامد نیاز به انتخاب دقیق‌تر مواد/کاتالیزورها برای جلوگیری از اثرات محیط‌زیستی منفی	قابلیت کار در محدوده وسیعی از pH جداسازی آسان پس از تصفیه، قابلیت استفاده مجدد و بازیافت کاتالیزورها امکان تنظیم pH محلول به سمت محدوده اسیدی قوی مناسب برای تصفیه فاضلاب واقعی	الکترو-فنتون/ فوتوالکتروفنتون همگن
فقط در pH در محدوده ۲/۸ و ۳/۵ کارایی دارد نیاز به خنثی‌سازی پس از تصفیه فاضلاب قابلیت استفاده مجدد و قابلیت بازیافت محدود خنثی‌سازی کاتالیزور	منبع کاتالیزوری کم و ارزان‌تر آسان برای کار در مقایسه با الکترو-فنتون/ فوتوالکتروفنتون همگن	الکترو-فنتون/ فوتوالکتروفنتون ناهمگن
مصرف انرژی الکتریکی بیشتر نیاز به مواد الکترود بسیار گران (مثل الماس دوپ شده با بور) کارایی پایین‌تر نسبت به آنالوگ‌های الکترو-فنتون/ فوتوالکتروفنتون همگن	عدم نیاز به کاتالیزور و کمترین مواد شیمیایی برای عملیات کارآمد در محدوده وسیعی از pH مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های واقعی امکان به کارگیری الکتروود غیرفعال	اکسایش آندی/ الکترواکسیداسیون

جدول ۶- معایب و مزایای روش‌های مختلف به منظور تصفیه و حذف آلاینده [۳۶].

مزایا	معایب	روش‌های تصفیه آب
نیازمند فضای کوچک انتخاب‌گر بالای جداسازی نیاز فشار کم بازده حذف بالا سینتیک سریع ظرفیت تصفیه بالا	فرآیند پیچیده شار نفوذی پایین هزینه عملیاتی بالا به علت رسوب غشایی هزینه بالا به علت رزین‌های سنتزی بازتولید منبع رزین از آلودگی جدی ثانویه رسوب غشایی و مصرف انرژی باعث هزینه عملیاتی بالا می‌شود	جذب فیلتراسیون غشایی تبادل یون روش‌های الکتروشیمیایی (یا الکترو دیالیز)
انتخاب‌گری بالای جداسازی هزینه عملیاتی کم تولید لجن با غلظت بیشتر انتخاب‌گری بالای فلز دوره تشخیص پایین راندمان حذف بالا سرعت‌های بالای سرریز محصولات جانبی با ضرر کمتر حذف هم‌زمان آلاینده‌های آلی و فلزی	هزینه‌های عملیاتی و نگهداری بالا هزینه اولیه سرمایه گذاری بالا مدت زمان طولانی کاربردهای محدود برای تصفیه آب با غلظت کم فلزات سنگین کارآمد نیست تولید لجن هزینه عملیاتی اضافی برای دفع لجن	شناورسازی کاتالیزور نوری ترسیب شیمیایی
هزینه کم شرایط عملیاتی ساده هستند لجن تولید شده با لجن خوب با ویژگی رسوب‌دهی و آب‌گیری گل‌آلودی را به علاوه برداشتن فلزات سنگین حذف می‌کند. هزینه سرمایه گذاری پایین سهولت عملیات داشتن محدوده pH وسیع ظرفیت‌های بالای اتصال به فلزات بازتولید مواد جاذب بازدهی بالا	آن‌ها نمی‌توانند فاضلاب حاوی فلزات سنگین را تصفیه کنند و باید سایر روش‌های تصفیه دنبال شود. انتخاب‌گری پایین (بسته به نوع ماده جاذب مورد استفاده)	لخته‌سازی و انعقاد جذب
بسیاری از روش‌های نمک‌زدایی از آب دریا می‌توانند برای حذف مواد آلی معدنی و باکتری از فاضلاب استفاده شوند.	برای حذف کوچک‌ترین آلاینده‌های آلی موثر نیست منبع تولید زباله هزینه‌ها، فشار و انرژی بالا برای کارکرد خوب این روش لازم است.	اسمز معکوس

مقاله

اقتصادی در حذف ماده رنگزا از فاضلاب‌های نساجی و کارخانه‌های مواد رنگزا از اهمیت ویژه‌ای در کشورهای در حال توسعه، برخوردار است. تاکنون روش‌های مختلفی جهت حذف آلاینده‌ها از پساب گزارش شده است. این روش‌ها را می‌توان به سه دسته کلی روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم کرد. اگرچه این روش‌ها دارای مزایای متعددی می‌باشند، اما با توجه به هزینه‌های بالا و مشکلات دفع ضایعات آن‌ها، بسیاری از این روش‌های معمول برای تصفیه فاضلاب رنگی در صنایع نساجی و کاغذ به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. در حال حاضر، هیچ فرآیند واحدی، اساساً به دلیل ماهیت پیچیده پساب‌ها، قادر به تصفیه مناسب همه آن‌ها نیست. در عمل، ترکیبی از فرآیندهای مختلف اغلب برای دستیابی به کیفیت مطلوب آب به عنوان مقرون به صرفه‌ترین روش استفاده می‌شود. بررسی پژوهشگران نشان می‌دهد تحقیقات در زمینه تصفیه روش ترکیبی جذبی-زیستی انجام گرفته است و همچنان بررسی‌های گسترده‌ای جهت بهبود زیست تخریب بودن ماده رنگزا و به حداقل رساندن تولید لجن ادامه دارد. به طور کلی، از عوامل کلیدی در انتخاب یک روش تصفیه فاضلاب، کاربردی بودن، سادگی طرح و مقرون به صرفه بودن آن است که فرآیند جذب، این مزایا را ارائه کرده و مناسب برای حذف مواد رنگزا از پساب‌ها است.

بعلاوه، این روش‌ها برای آلاینده‌های معدنی و آلاینده‌های آلی اختصاصی هستند اما آلاینده‌های میکروارگانیزم آلی، معدنی و بیماری‌زا نیز به طور هم‌زمان در فاضلاب موجود می‌باشند. در حال حاضر، این روش‌ها با ظهور آلاینده‌های جدید با چالش‌هایی مواجه شده است که استفاده از نانوجاذب‌ها، به عنوان روش‌های جدیدتر توسعه یافته است. این به دلیل سادگی آن‌ها، هزینه کم و بازده بالای آن‌ها است. همچنین این مواد، منبع تولید زباله نیستند، به این معنی که آن‌ها می‌توانند در یک فرآیند جذب مناسب بازتولید شوند [۳۶].

۸- نتیجه‌گیری

حذف آلودگی آب از پساب و برگرداندن مجدد آن به چرخه مصرف موضوع مهمی است که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. فاضلاب تولیدی از واحدهای رنگرزی، یک منبع مهم و قابل توجه آلودگی محیط‌زیست به شمار می‌رود. متأسفانه اکثر صنایع مرتبط، حد استاندارد تخلیه فاضلاب به منابع پذیرنده را رعایت ننموده و موجب ایجاد عواقب جدی و وخیمی بر روی سیستم محیط‌زیستی آب‌های پذیرنده می‌شوند. بسیاری از این مواد رنگزا دارای اثرات سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد منجر به بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده می‌گردند. بهره‌گیری از روش‌های ارزان قیمت و

۹- مراجع

1. A. Balakrishnan, K. S. B. Kameswari, C. Kalyanaraman, "Assessment of aerobic biodegradability for vegetable tanning process wastewater generated from leather industry", *Environ. Toxicol. Water Qual.* 3, 151-160, **2018**.
2. N. Abidi, E. Errais, J. Duplay, A. Berez, A. Jrad, G. Schäfer, M. Ghazi, K. Semhi, M. Trabelsi-Ayadi, "Treatment of dye-containing effluent by natural clay", *J. Clean. Prod.* 86, 432-440, **2015**.
3. V. Gupta, I. Ali, V. Saini, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, "Removal of dyes from wastewater using bottom ash", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3655-3664, **2005**.
4. Q. Sun, L. Yang, "The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle", *Water Res.* 37, 1535-1544, **2017**.
5. M. Purkait, S. DasGupta, S. De, "Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption", *J. Environ. Manage.* 76, 135-142, **2005**.
6. H. Ali, "Biodegradation of synthetic dyes—a review", *Water Air Soil Pollut.* 213, 251-273, **2010**.
7. E. Almeida, C. Corso, "Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized", *Int. J. Environ. Sci.* 1-10, **2018**.
8. M. Baysal, K. Bilge, B. Yılmaz, M. Papila, Y. Yürüm, "Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: kinetics and equilibrium studies on the dye removal", *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 1702-1713, **2018**.
9. T. R. T. dos Santos, G. A. P. Mateus, M. F. Silva, C. S. Miyashiro, L. Nishi, M. B. de Andrade, M. R. Fagundes-Klen, R. G. Gomes, R. Bergamasco, "Evaluation of magnetic coagulant (α -Fe₂O₃-MO) and its reuse in textile wastewater treatment", *Water, Air, Soil Pollut.* 229, 92-100, **2018**.
۱۰. س. احمدی اسب چین، ح. مرادی، ر. تبارکی، "مطالعه تجزیه میکروبی ماده رنگزای ایندیگوکارمین توسط باکتری گرم منفی اسینتوباکتر لوفی" نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۰، ۷۰-۶۵، **۱۳۹۵**.
۱۱. ص. مهدوی، ع. آ. مهدوی، ف. نور محمدیان، "ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای آلی: مروری بر بیش از یک قرن پژوهش"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۱۰۳-۸۵، **۱۳۹۳**.
۱۲. ف. کندری، خ. بدیعی، م. ا. معصومی، "بررسی حذف رنگزاهای آلی از پساب‌های صنعتی توسط نانوجاذب‌ها"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۴۲-۳۳، **۱۳۹۱**.
13. R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, S. Govindwar, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 138-15, **2011**.
14. S. Natarajan, H. C. Bajaj, R. J. Tayade, "Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 32, 225-237, **2017**.
15. S. Natarajan, H. C. Bajaj, "Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: equilibrium, kinetics and mechanism", *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 4631-4643, **2016**.
16. Q. Wu, X. Xu, H. Yang, L. Ke, "Application of nanotechnology in wastewater treatment", DOI: <https://doi.org/10.14256/JCE.2165.2017>, **2017**.

17. A. L. Taka, K. Pillay, X.Y. Mbianda, "Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review", *Carbohydr. Polym.* 159, 94-107, **2017**.
18. M. P. Moreira, G. R. S. Andrade, M. V. G. de Araujo, T. Kubota, I. F. Gimenez, "Ternary cyclodextrin polyurethanes containing phosphate groups: Synthesis and complexation of ciprofloxacin", *Carbohydr. Polym.* 151, 557-564, **2016**.
19. Y. Zhou, Y. Hu, W. Huang, G. Cheng, C. Cui, J. Lu, "A novel amphoteric β -cyclodextrin-based adsorbent for simultaneous removal of cationic/anionic dyes and bisphenol A", *Biochem. Eng. J.* 341, 47-57, **2018**.
20. K. K. Chorawala, M. J. Mehta, "Applications of nanotechnology in wastewater treatment", *Int. j. innov. emerg. res. eng.* 2, 21-26, **2015**.
21. A. Alonso, J. Macanás, G. L. Davies, Y. Gun'ko, M. Muñoz, D. Muraviev, "Environmentally-safe polymer-metal nanocomposites with most favorable distribution of catalytically active and biocide nanoparticles", *Adv. Nano. Res.* 176-200, **2011**.
22. M. Asim, T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater", *J. Environ. Manage.* 113, 170-183, **2012**.
23. M. A. M. Salleh, D.K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalin.* 280, 1-13, **2011**.
24. G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review", *Bioresour. Technol.* 97, 1061-1085, **2006**.
25. A. Srinivasan, T. Viraraghavan, "Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review", *J. Environ. Manage.* 91, 1915-1929, **2010**.
26. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review", *J. Hazard. Mater.* 177, 70-80, **2010**.
27. M. Fox, M. T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chem. Rev.* 93, 341-357, **1993**.
28. C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications", *Renew. sut. energ.* 81, 536-551, **2018**.
29. Z. Sun, X. He, J. Du, W. Gong, "Synergistic effect of photocatalysis and adsorption of nano-TiO₂ self-assembled onto sulfanyl/activated carbon composite", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23, 21733-21740, **2017**.
30. X. Li, M. Li, J. Yang, X. Li, T. Hu, J. Wang, Y. Sui, X. Wu, L. Kong, "Synergistic effect of efficient adsorption g-C₃N₄/ZnO composite for photocatalytic property", *J. Phys. Chem. Solids.* 75, 441-446, **2014**.
31. M. A. Oturan, J. J. Aaron, "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577-2641, **2014**.
32. I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, M. Panizza, "Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 8336-8367, **2014**.
33. A. Bedolla-Guzman, I. Sirés, A. Thiam, J. M. Peralta-Hernández, S. Gutiérrez-Granados, E. Brillas, "Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye", *Electrochim. Acta.* 206, 307-310, **2016**.
34. S. O. Ganiyu, M. Zhou, C.A. Martínez-Huitile, "Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment", *Appl. Catal. B.* 34, 543-550, **2018**.
35. S. O. Ganiyu, T.X.H. Le, M. Bechelany, G. Esposito, E. D. Van Hullebusch, M. A. Oturan, M. Cretin, "A hierarchical CoFe-layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process", *J. Mater. Chem.* 5, 3655-3666, **2017**.
36. A. Abbas, A. M. Al-Amer, T. Laoui, M. J. Al-Marri, M. S. Nasser, M. Khraisheh, M. A. Atieh, "Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications", *Sep. Purif. Technol.* 157, 141-161, **2016**.