

استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جهت حذف مواد رنگزا

طاهره پورصابری^{۱*} و مصطفی حسینی سعدی^۲

۱- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۱۳۷

۲- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۱۳۷

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۱/۲۶

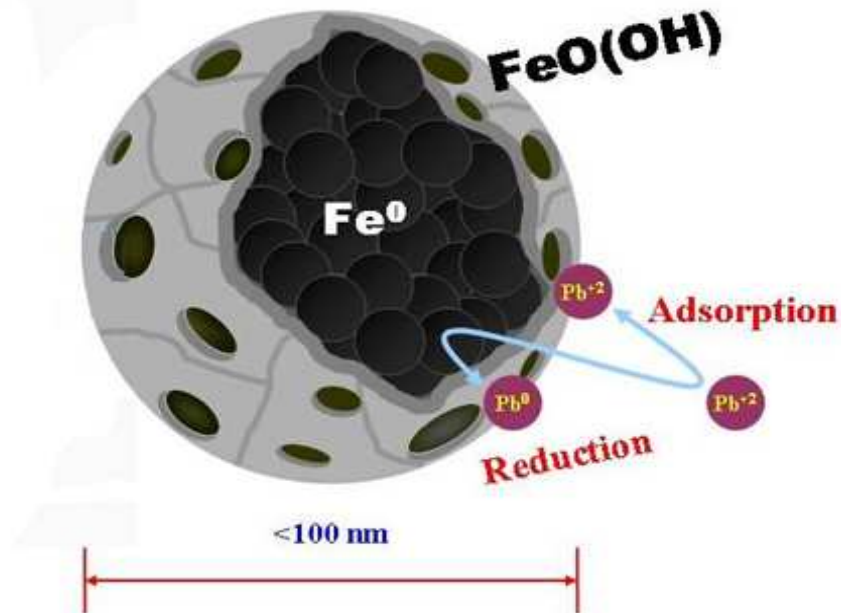
تاریخ دریافت: ۹۰/۱۰/۲۵

چکیده

رشد روزافزون جمعیت کشورها و فعالیت‌های صنعتی از یک سو و رعایت نکردن الزامات زیست‌محیطی از سوی دیگر، سبب شده است تا در چند دهه اخیر، مقادیر زیادی از آلاینده‌ها از جمله مواد رنگزا به واسطه عواملی نظیر دفع نامناسب پساب‌ها و ضایعات مراکز صنعتی، استفاده وسیع از مواد رنگزا و غیره به منابع آب وارد شوند که بسیاری از آنها سمی و غیرقابل تجزیه زیستی هستند. فناوری استفاده از نانوذرات فلزی صفر ظرفیتی در احیای آلاینده‌ها، حرکت جدیدی است که نسبت به روش‌های قبلی اقتصادی‌تر و کارآمدتر است. هدف از این مقاله، بررسی کاربرد این نانوذرات در حذف مواد رنگزا از پساب‌ها می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

حذف مواد رنگزا، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، پساب.



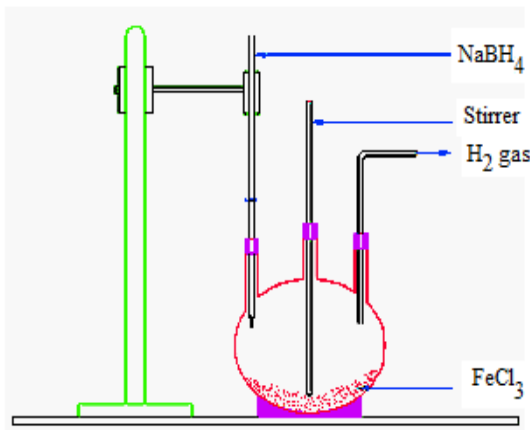
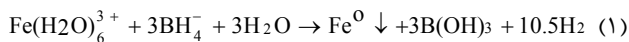
*Corresponding author: poursaberit@ripi.ir

۱- مقدمه

دسته دیگری از مواد شیمیایی پیچیده هستند که می‌توانند توسط Fe^0 احیا شوند [۲۱]. از آنجائیکه بسیاری از مواد رنگزای تجاری در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند، تصفیه پساب‌ها با Fe^0 محصولاتی مانند آمین‌های آروماتیک را ایجاد می‌کند که به راحتی توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند. بازده بالای سمیت‌زدایی، قیمت پایین و بی‌خطر بودن آهن، باعث توسعه یک روش نوین در احیای آلاینده‌های زیست محیطی به ویژه در محیط‌های آبی شده است. از دیگر مزایای NZVI می‌توان به زمان واکنش کوتاه‌تر، احیای کامل ترکیب هدف و تولید محصول نهایی غیر سمی، امکان پاکسازی درجا^۲ و عدم نیاز به دفع زباله اشاره کرد [۲۰].

۳- روش‌های ساخت نانو ذرات آهن صفر

روش آزمایشگاهی سنتز نانوذرات آهن از ابتکاراتی است که توسط وانگ^۳ و ژانگ^۴ انجام شد. در این روش، آهن فریک بوسیله بوروهیدرید سدیم طبق واکنش و شکل ۱ احیا می‌شود:



شکل ۱- شمای سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی [۲۲].

اندازه این نانوذرات آهن ۱۰۰-۱۰ nm با متوسط 50 ± 15 nm می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات تهیه شده به این طریق در شکل ۲ آمده است. در سال ۲۰۰۵، سانگ^۵ و همکارانش سنتز در دو شرایط هوازی و بی‌هوازی را بررسی کردند و نشان دادند که نانوذراتی که در شرایط بی‌هوازی سنتز می‌شوند واکنش‌پذیری بهتری دارند [۲۳]. امروزه روش‌های دیگری نیز برای ساخت نانوذرات آهن صفر به کار می‌رود که عبارتند از:

- حرارت دادن پنتاکربونیل آهن در دمای $250-200$ °C که در این دما پنتاکلرید آهن به نانو ذرات آهن صفر و مونوکسید کربن تفکیک می‌شود.

اگر چه رنگ‌ها زندگی ما را زیبا می‌سازند اما آلودگی را نیز به همراه دارند. سالهاست که آلودگی ایجاد شده به واسطه تخلیه مواد رنگزای صنایع نساجی به یک مشکل زیست محیطی جدی تبدیل شده است. از آنجائیکه مولکول‌های مواد رنگزا در پساب‌ها مشهود هستند، رنگ یکی از شاخص‌های ارزیابی آلودگی آب می‌باشد. مواد رنگزای موجود در فاضلاب‌ها تحت تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی قرار گرفته، در نتیجه اکسیژن محلول در آب را مصرف کرده و باعث تخریب و مسمومیت محیط زندگی آبزیان می‌شوند [۱]. طی دهه گذشته این امر انگیزه زیادی را برای تدوین فرایندهای جدید حذف مواد رنگزا از پساب‌های آلوده فراهم آورده است. تصفیه پساب‌های مواد رنگزا به روش‌های بیولوژیکی [۵-۲]، فیزیکوشیمیایی مانند اکسایش، شناورسازی و انعقاد [۹-۶]، جذب سطحی [۱۲-۱۰] و الکتروشیمیایی [۱۵-۱۳] انجام شده است. هدف پژوهشگران در فرایندهای پاک‌سازی، یافتن ماده‌ای است که آلاینده‌ها را تجزیه نماید اما برای محیط زیست زیانبار نباشد. همچنین لازم است که زدایش آلاینده در کوتاهترین زمان ممکن انجام شود. در نتیجه نیاز به موادی با واکنش‌پذیری بالا داریم. استفاده از ذرات فلزی صفر ظرفیتی در پاک‌سازی آبها و خاکهای آلوده، موضوع بسیاری از تحقیقات بوده و مقالات منتشر شده در این زمینه نشان می‌دهند که این ذرات - مخصوصاً در اندازه نانو- توانایی‌های فوق‌العاده‌ای دارند. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های مهمی در تبدیل آلاینده‌های آلی به محصولات بی‌ضرر با استفاده از فلزات صفر ظرفیتی مانند قلع، روی، پالادیوم و آهن صورت گرفته که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی^۱ (NZVI) رایج‌ترین آنها بوده است [۱۶]. مطالعات وسیع در سال اخیر ثابت کرده است که آلاینده‌های زیست محیطی می‌توانند آهن صفر ظرفیتی را به Fe^{2+} و Fe^{3+} اکسید نموده و خود احیا شوند [۱۹-۱۷]. پیشوند نانو به معنای یک میلیارد است. بنابراین نانو فناوری در حوزه‌هایی کار می‌کند که در آن‌ها ابعاد در محدوده نانومتر (یک میلیارد متر) است. با گذر از ذرات میکرو به نانو، با تغییر برخی از خواص فیزیکی روبرو می‌شویم، که دو مورد مهم آنها عبارتند از افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. زمانی که اندازه ذرات به مقیاس نانو کاهش می‌یابد تعداد اتم‌هایی که می‌توانند در واکنش درگیر شوند افزایش و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می‌شود. در این فناوری ابتدا از براده‌های آهن، سپس از کلوئیدهای آهن در اندازه میکرونی و در نهایت از نانوذرات آهن استفاده شد [۲۰] که نانوذرات آهن قابلیت بیشتری را از خود نشان دادند.

۲- مزایای نانو ذرات آهن صفر

NZVI به صورت پودری یک کاهنده قوی است که ارزان بوده، راحت تهیه می‌شود و پس از استفاده به سادگی توسط آهن‌ربا جمع‌آوری و بازیافت می‌شود. به‌علاوه گستره وسیعی از آلاینده‌ها شامل ترکیبات آلی کلردار، فلزات سنگین و اکسی آنیون‌ها قابل واکنش با آن می‌باشند. مواد رنگزا

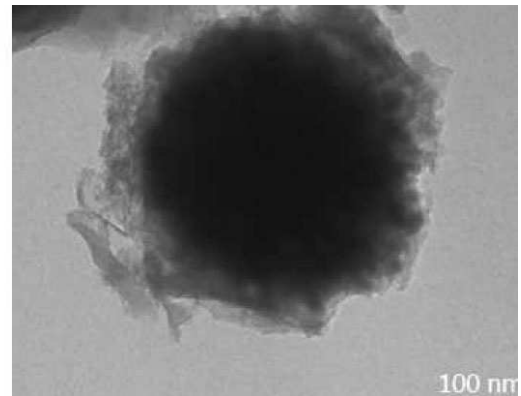
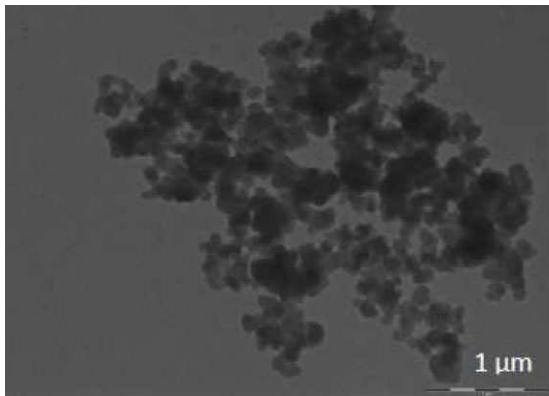
² In situ

³ Wang

⁴ Zhang

⁵ Song

¹ Nano scale Zero-valent Iron



شکل ۲- تصاویر TEM (راست) و SEM (چپ) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده به روش کاهش بوروهیدریدی [۲۳].

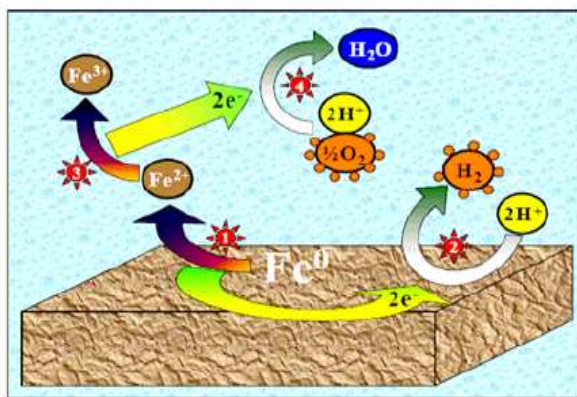
سیستم Mg/Pd برای رنگ‌زدایی استفاده شده و نویسندگان مقاله اظهار داشتند که در انتهای کار به‌طور کلی رنگ مرئی حذف شده است [۲۷].

۵- سازوکار عمل نانو ذرات آهن صفر

بررسی واکنش‌های احیای نانوذرات آهن در محلول‌های آبی نشان می‌دهد که آهن فلزی، Fe^{2+} و هیدروژن گازی احیاکننده‌های اصلی در محیط هستند و احیای آلاینده‌ها در سطح آهن می‌تواند به دو طریق انجام شود:

الف- انتقال مستقیم الکترون از آهن صفر ظرفیتی در سطح فلز
ب- واکنش با Fe^{2+} و هیدروژن که طبق شکل ۳ محصولات ناشی از خوردگی و اکسید شدن آهن می‌باشند.
بنابراین سازوکار احیای ماده رنگزا توسط آهن صفر ظرفیتی (شکل ۴) به‌صورت زیر خلاصه می‌شود [۳۳، ۳۴]:

- انتشار ماده رنگزا از محلول به سطح فلز
- جذب سطحی ماده رنگزا بر سطح فلز
- انتقال الکترون از آهن صفر ظرفیتی به ماده رنگزا و تولید محصول
- واجذب محصول از سطح فلز به درون محلول



شکل ۳- فرآیند خوردگی و اکسایش آهن فلزی (صفر ظرفیتی) [۳۳].

متوسط اندازه ذرات تشکیل شده در این واکنش تقریباً ۵ nm می‌باشند.
• واکنش اکسیدهای آهن با هیدروژن که نانوذرات آهن صفر را در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ nm تولید می‌کند.

• کاهش $FeOOH$ در فاز گازی که میانگین اندازه ذرات تولید شده حدود ۷۰ nm و سطح ویژه ذرات $5 \text{ m}^2/\text{g}$ است [۲۴-۲۶].

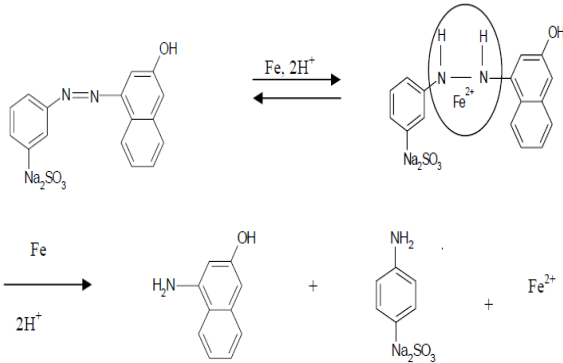
۴- ذرات دو فلزی^۱

در سال ۱۹۹۶ نخستین بار گروه وانگ و ژانگ نانوذرات دو فلزی آهن-پالادیوم را سنتز کردند. پس از آن در روش‌های مشابهی از فلزات کاتالیزوری دیگر مثل پلاتین، نقره، نیکل، کبالت و مس برای تهیه نانوذرات دو فلزی با آهن استفاده شد. بررسی نانوذرات دو فلزی نشان می‌دهد که سرعت و بازده سمیت‌زدایی این ذرات بیشتر از آهن است. برای تهیه نانوذرات دو فلزی آهن-پالادیوم، نانوذرات آهن تازه تهیه شده به محلولی از اتانول و استات پالادیوم اضافه می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات آهنی که به این روش سنتز شدند، نشان می‌دهند که بیشتر از ۹۰٪ ذرات، قطری در حدود یک تا صد نانومتر دارند [۲۲]. در ذرات دو فلزی، لایه‌ی نازکی از فلز کاتالیزور (مانند Ni، Pd و Pt که ذاتاً فعال نیستند) بر سطح فعال فلز کاهنده مانند Fe نشانده می‌شوند. خصلت کاتالیزوری این سیستم باعث کامل‌تر شدن واکنش کاهش می‌شود [۲۸، ۲۹]. مزیت دیگر این سیستم‌های دو فلزی در پایداری بیشتر آنهاست. سطح NZVI در مدت چند ساعت دچار اکسایش شده و از سیاه به قهوه‌ای مایل به قرمز تغییر رنگ می‌یابد، در حالیکه ذرات آهن پوشانده شده با پالادیوم دچار تغییر رنگ قابل مشاهده در هوا نمی‌شوند که به‌علت پایداری آنهاست. به همین دلیل ذرات NZVI فعالیت خود را طی چند روز از دست می‌دهند در حالیکه ذرات Fe/Pd حداقل به مدت دو هفته فعال باقی می‌مانند. این‌گونه تصور می‌شود که نانوذرات طول عمر محدودی در زیر زمین داشته باشند، اما لین^۲ و ژانگ مشاهده کردند که نانوذرات دو فلزی حتی بعد از شش ماه نیز در دوغاب خاک-آب هنوز فعال بودند [۳۰]. از

^۱ Bimetallic particle

^۲ Lien

۶- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حذف مواد رنگزا توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی
در جدول ۱ نگاهی اجمالی به کارهای انجام شده در زمینه حذف مواد رنگزا توسط نانوذرات فلزی صفر ظرفیتی شده است.



شکل ۴- سازوکار احیای ماده رنگزا توسط آهن صفر ظرفیتی [۳۳،۳۴]

به طور موردی سازوکار تجزیه ماده رنگزای اسید نارنجی II توسط Fe⁰ از طریق کاهش پیوند آزوی N=N در شکل ۵ دیده می شود [۳۵]:

شکل ۵- سازوکار تجزیه ماده رنگزای اسید نارنجی II توسط Fe⁰ [۳۵]

جدول ۱- کاربرد نانوذرات فلزی صفر ظرفیتی در تجزیه مواد رنگزا.

| ملاحظات | ترکیب حذف شده | نویسندگان و مرجع |
|--|---|--|
| - اسیدیتهی محیط و مساحت سطحی پودر آهن دو عامل موثر بر سرعت تجزیه مواد رنگزا بوده بطوریکه افزایش این عوامل سرعت واکنش را افزایش می دهد. - شکستن کاهشی پیوند آزو به سولفانیلیک اسید و آمینونفتول مشاهده شد. | پنج ماده رنگزای اسید نارنجی ۲، اسید نارنجی ۵، اسید نارنجی GG، اسید قرمز ۳B و نارنجی ۱ | کائو ^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۹ [۳۵] |
| - ترکیب کاهش توسط آهن صفر ظرفیتی و فوتواکسایش بر روی مواد رنگزا اعمال شد. - ابتدا بدون تخریب ساختار حلقه های بنزنی و نفتالنی، پیوند آزو به ساختار آزوی هیدروژنه تبدیل می شود. - طی فرآیند فوتواکسایش، پیوند آزوی هیدروژنه شکسته شده و بنزن و نفتالن استخلاف دار تولید می شوند که طی اکسایش بعدی به دی اکسیدکربن تبدیل می شوند. | مواد رنگزای آزوی قرمز واکنش ده ۲، نارنجی II و واکنش ده سیاه ۸ | فنگ ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۳۶] |
| - رنگ زدائی از سینتیک درجه اول تبعیت می کرد. - شکستن کاهشی پیوند آزو به سولفانیلیک اسید و آمینونفتول مشاهده شد. - از سیسم دو فلزی Mg ⁰ / Pd ⁴⁺ استفاده شد. - شکستن کاهشی پیوند آزو به آمین ها مشاهده شد. - واکنش از سینتیک درجه اول تبعیت می کرد. | مواد رنگزای آزو مواد رنگزای RB۵، زرد غروب ^۷ FCF ^۷ و تارتراژین ^۸ | نام ^۳ و تراتنیک ^۴ در سال ۲۰۰۰ [۳۷] پاتل ^۵ و سورش ^۶ در سال ۲۰۰۶ [۲۷] |

¹ Cao

² Feng

³ Nam

⁴ Tratnyek

⁵ Patel

⁶ Suresh

⁷ Sunset yellow

⁸ Tartrazine

جدول ۱- ادامه

| ملاحظات | ترکیب حذف شده | نویسندگان و مرجع |
|--|---|--|
| <p>- بازده رنگ‌زدائی ۹۹/۷٪ بدست آمد.</p> <p>- کل کربن آلی (TOC^۱) ۵۷/۴٪ کاهش یافت.</p> <p>- واکنش از سینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کرد.</p> <p>- اثر pH، میزان آهن، اندازه ذرات، غلظت ماده‌ی رنگزا و جو خنثی یا اکسنده بر عملکرد رنگ‌زدائی بررسی شد.</p> <p>- سینتیک واکنش تجزیه ماده رنگزا از درجه اول تبعیت می‌کرد.</p> <p>- طی واکنش ۹۵٪ رنگ و ۷۰٪ کربن آلی محیط کم شد.</p> <p>- برای تهیه کامپوزیت TiO₂/Fe⁰، به روش سل-ژل نانوذرات TiO₂ بر سطح Fe⁰ نشانده شدند.</p> <p>- استفاده از این کامپوزیت در مجاورت تابش UV بطور موثری باعث رنگ‌زدائی می‌شود.</p> <p>- پوشاندن سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، مانع از تشکیل لایه اکسید بر سطح آن شده و چرخه عمر آن را افزایش می‌دهد.</p> <p>- میزان pH و Fe⁰ بر سینتیک تجزیه اثرگذار بودند.</p> <p>- شکستن کاهشی پیوند آزو به سولفانلیک اسید و محصول جانبی دیگر بسته به گروه استخلافی مشاهده شد.</p> <p>- سرعت رنگبری به صورت نارنجی <۱ و متیل نارنجی < ۲</p> <p>- متیل نارنجی تغییر کرد که این مسئله را به اثر گروه‌های استخلافی ربط دادند.</p> <p>- عوامل مختلف اثرگذار مانند میزان NZVI، غلظت اولیه ماده رنگزا و pH بررسی شدند.</p> <p>- نتایج حاکی از توانائی بالای NZVI در رنگبری AB24 به میزان ۹۸/۲٪ بود.</p> <p>- با افزایش میزان آهن، اسیدیته و کلرید سدیم، بازده رنگ‌زدائی افزایش یافت.</p> <p>- با افزایش میزان EDTA و سدیم استات، بازده رنگ‌زدائی کاهش یافت.</p> <p>- پس از بهینه‌سازی شرایط آزمایش مشخص گردید که میزان رنگبری با افزایش میزان NZVI و دمای واکنش افزایش اما با افزایش غلظت ماده رنگزا و pH محلول کاهش می‌یابد.</p> | <p>ماده رنگزای دی آزوی اسید سیاه ۲۴</p> <p>ماده رنگزای آزوی رمازول سیاه B^۵</p> <p>ماده رنگزای آزوی اسید سیاه ۲۴</p> <p>سه ماده رنگزای اورانژ ۱، نارنجی ۲ و متیل نارنجی</p> <p>ماده رنگزای آزوی اسید سیاه ۲۴ (AB24)</p> <p>ماده رنگزای آنیلین آبی</p> <p>ماده رنگزای آزوی متیل نارنجی</p> | <p>چانگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ [۳۸]</p> <p>ولینگتون^۲ و رناتو^۳ در سال ۲۰۰۶ [۳۹]</p> <p>هوانگ^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۴۰]</p> <p>هو^۷ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۴۱]</p> <p>شو^۸ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۴۲]</p> <p>پار^{۱۰} و همکارانش در سال ۲۰۰۸ [۴۳]</p> <p>فن^{۱۱} و همکارانش در سال ۲۰۰۹ [۴۴]</p> |

¹ Chang² Total organic carbon³ Wellington⁴ Renato⁵ Remazol Black B⁶ Huang⁷ Hou⁸ Shu⁹ Acid black 24¹⁰ Pare¹¹ Fan

جدول ۱- ادامه

| ملاحظات | ترکیب حذف شده | نویسندگان و مرجع |
|--|--|--|
| <p>- حذف زیستی مواد رنگزا در حضور ZVI بررسی شد.</p> <p>- از باکتری کاهنده سولفات (SRB²) استفاده گردید.</p> <p>- بازده رنگ‌زدائی ۷۵٪ طی ۲۴ ساعت بدست آمد.</p> <p>- تخریب پیوند N=N مواد رنگزا باعث رنگ‌زدائی می‌شود.</p> <p>- افزایش میزان آهن و کاهش pH باعث افزایش سرعت رنگ‌زدائی می‌شود.</p> <p>- نشان داده شد که در تجزیه متیل نارنجی، ZVI در مقیاس نانو به مراتب واکنش پذیرتر از ZVI در مقیاس میکرو است.</p> <p>- با کاهش pH و افزایش دمای محلول و میزان NZVI، سرعت واکنش افزایش می‌یافت.</p> <p>- بازده رنگ‌زدائی ۷۵٪ طی ۲۴ ساعت بدست آمد.</p> <p>- ZVI بر روی کربن فعال نشانداده شد (ZVI/AC) و از ترکیب آن با سیستم لامپ بدون الکتروود تخلیه میکروویو/اسیدیم هیپوکلریت (MDEL/NaClO) استفاده شد.</p> <p>- بازده حذف رنگ نزدیک به ۱۰۰٪ بود.</p> <p>- ابتدا ZVI/AC پیوند آزو را می‌شکند، سپس MDEL/NaClO محصولات آمین آروماتیک تولید شده را بطور موثر تجزیه می‌نماید.</p> <p>- جهت بررسی امکان رنگبری RB۵ اثر دسته‌های مختلف سورفکتانت‌های غیر یونی (X۱۰۰)، کاتیونی (ستیل تری‌متیل‌آمونیم‌پرومید) و آنیونی (سدیم‌دودسیل‌سولفات) در اصلاح ZVI مورد توجه قرار گرفت.</p> <p>- غلظت ۵۰۰ mg/l ماده رنگزای RB۵ پس از تماس با ZVI به مدت ۳ ساعت به غلظت نرمال شده‌ی ۰/۲۳۶ و در حضور ذرات اصلاح شده با سورفکتانت‌های غیر یونی، کاتیونی و آنیونی به ترتیب به ۰/۱۷۲، ۰/۱۵۴ و ۰/۳۹۳ کاهش یافت. - مشخص شد که با کاهش pH محلول، بازده حذف ماده‌ی رنگزا افزایش می‌یابد و ZVI در محیط اسیدی خاصیت رنگبری بیشتری دارد.</p> <p>- از ترکیب پرسولفات و NZVI استفاده شد.</p> <p>- بازده حذف رنگ ۱۰۰٪ و بازده حذف TOC ۵۴٪ بود.</p> | <p>ماده رنگزای آنتراکینونی آبی واکنش ده ۲</p> <p>مواد رنگزای سیاه واکنش ده ۵ و قرمز واکنش ده ۱۹۸</p> <p>متیل نارنجی</p> <p>ماده‌ی رنگزای قرمز واکنش ده ۱۹۵</p> <p>ماده‌ی رنگزای سیاه واکنش ده ۵ (RB۵)</p> <p>ماده‌ی رنگزای آنتراکینونی آبی واکنش ده ۱۹</p> | <p>آدبی ای^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۴۵]</p> <p>کمپوچان^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۴۶]</p> <p>شیه^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۴۷]</p> <p>فو^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۴۸]</p> <p>چترجیا^۷ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۴۹]</p> <p>لی^۸ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ [۵۰]</p> |

¹ Adebayi

² Sulphate reducing bacteria

³ Chompuchan

⁴ Shih

⁵ Fu

⁶ Microwave discharge electrodeless lamp

⁷ Chatterjeea

⁸ Le

۷- نتیجه گیری

نانوذرات و جمع‌آوری و بازیافت آسان آنها پس از استفاده اشاره نمود. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که اگر سنتز در محیط بی‌هوازی انجام شده و نانوذرات سنتز شده به جای هوا توسط نیتروژن خشک شوند، واکنش پذیری آنها بیشتر خواهد شد. به علاوه گستره وسیعی از آلاینده‌ها از جمله مواد رنگزا که در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند، می‌توانند توسط احیا به محصولات قابل تجزیه توسط میکروارگانیسم‌ها تبدیل شوند. به این طریق نانوذرات فلزی صفر ظرفیتی، نسل جدیدی از فناوری‌های پاک‌سازی پساب‌ها را ارائه می‌دهند.

فناوری جدیدی که مقبولیت گسترده‌ای یافته و نسبت به روش‌های قبلی کارآمدتر است، استفاده از فلزات صفر ظرفیتی برای پاک‌سازی پساب‌های آلوده می‌باشد. با توجه نتایج موفقیت آمیزی که در این زمینه گزارش شده است، در این مقاله مروری بر فعالیت‌های انجام شده در زمینه سنتز، ویژگی‌ها و کاربرد نانوذرات فلزی صفر ظرفیتی - و به‌طور ویژه Fe^0 - در حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنعتی شد. از مزایای این روش می‌توان به ارزان بودن، بازده بالای سمیت‌زدایی، بی‌خطر بودن، سادگی روش سنتز

۵- مراجع

- M. N. Ahmed, R. N. Ram, "Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent", *Environ. Pollut*, 77, 79-85, **1992**.
- A. Mahdavi Talarposhti, T. Donnelly, G. K. Anderson, "Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase Anaerobic packed bed reactor", *Water Res.*, 35, 425-432, **2001**.
- D. T. Sponza, M. Isik, "Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process", *Enzyme Microb. Technol.*, 31, 102-110, **2002**.
- G. Gibbs, J. M. Tobin, E. Guibal, "Influence of chitosan preprotonation on reactive black 5 sorption isotherms and kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1-11, **2004**.
- C. Carvalho, A. Fernandes, A. Lopes, H. Pinheiro, I. Gonçalves, "Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment", *Chemosphere*, 67, 1316-1324, **2007**.
- N. W. Brown, E. P. L. Roberts, A. A. Garforth, R. A. W. Dryfe, "Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye", *Electrochim. Acta*, 49, 3269-3281, **2004**.
- J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, K. Lino, M. Anpo, "High activity TiO_2 photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: Characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL", *Top. Catal.*, 35, 261-268, **2005**.
- A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E. K. Lhadi, "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", *Appl. Catal. B: Environ.*, 57, 55-62, **2005**.
- S. Rajgopal, T. Karthikeyan, B. G. Prakash Kumar, L. R. Miranda, "Utilization of fluidized bed reactor for the production of adsorbents in removal of malachite green", *Chem. Eng. J.*, 116, 211-217, **2006**.
- Y. Wang, J. Yu, "Adsorption and degradation of synthetic dyes on the mycelium of *Trametes versicolor*", *Water Sci. Technol.*, 38, 233-238, **1998**.
- M. M. Nassar, "Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch", *Water Sci. Technol.*, 40, 133-140, **1999**.
- H. Ketelsen, S. M. Windel, "Adsorption of brilliant blue FCF by soils", *Geoderma*, 90, 131-145, **1999**.
- E. Brillas, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, "Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods", *Port. Electrochim. Acta*, 24, 159-189, **2006**.
- A. Sakalis, D. Vanerková, M. Holcapek, P. Jandera, A. Voulgaropoulos, "Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of the degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry", *Chemosphere*, 67, 1940-1948, **2007**.
- V. K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, "Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents", *J. Colloid Interface Sci.*, 312, 292-296, **2007**.
- C. B. Wang, W. Zhang, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2154-2156, **1997**.
- S. H. Joo, D. Zhao, "Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer", *Chemosphere*, 70, 418-425, **2008**.
- C. J. Liao, T. L. Chung, W. L. Chen, S. L. Kuo, "Treatment of pentachlorophenol contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 265, 189-194, **2007**.
- X. Fan, F. Zhang, G. Zhang, J. Du, "Mechanism of 5-amino-2-formylbenzene sulfonic acid formation during reduction of 4, 40-dinitrostilbene-2, 20-disulfonic acid by Zero-Valent Iron", *Dyes Pigm.*, 75, 189-193, **2007**.
- T. Bigg, S. J. Judd, "Zero-valent iron for water treatment", *Environ. Technol.*, 21, 661-670, **2000**.
- M. C. Chang, H. Y. Shu, H. H. Yu, Y. C. Sung, "Reductive decolorization and total organic carbon reduction of the diazo dye CI Acid Black 24 by zero-valent iron powder", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 1259-1266, **2006**.
- C. B. Wang, W. Zhang, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2154-2156, **1997**.
- H. Song, E. R. Carraway, Y. Kim, "Synthesis of nano-sized iron for reductive dichlorination", *Environ. Eng. Res.* 10, 165-173, **2005**.
- A. Parbs, V. Birke, "State-of-the-art report and inventory on already demonstrated innovative remediation technologies. EuroDemo Report D6-2. Available at: <http://www.Eurodemo.info/project-information-2/>, **2005**.
- C. Müller, E. Löbel, P. Rissing, "Sanierung mit Nano-Eisen - Stand der Technik. Altlasten Spektrum", **2006**.
- U.S.EPA. U.S. EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation. <http://epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf/10-20-05-nanosummary.pdf>, **2005**.
- R. Patel, S. Suresh, "Decolourization of azo dyes using magnesium- palladium system", *J. Hazard Mater.*, 137, 1729-1741, **2006**.
- W. X. Zhang, C. B. Wang, H. L. Lien, "Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles". *Catal. Today*, 40, 387-395, **1998**.
- B. Schrick, J. L. Blough, A. D. Jones, T. E. Mallouk, "Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using Bimetallic nickel-iron nanoparticles", *Chem. Mater.*, 14, 5140-5147, **2002**.

30. H. L. Lien, W. X. Zhang, "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**.
31. H. Yang thesis, "Zero-valent iron decolorization of the anthraquinone dye reactive blue 4 and biodegradation assessment of its decolorization products", 39, 8948–8957, **2005**.
32. J. L. Chen, S. R. Al-Abed, J. A. Ryan, Z. Li, "Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron.", *J. Hazard. Mater.*, 83, 243-254, **2001**.
33. L. J. Matheson, P. G. Tratnyek, "Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron meta", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053, **1994**.
34. J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang, S. Han, "Reducing degradation of azo dyes by zero-valent iron in aqueous solution.", *Chemosphere*, 38, 565-571, **1999**.
35. W. Feng, D. Nansheng, H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions", *Chemosphere*, 41, 1233-1238, **2000**.
36. S. Nam, P. G. Tratnyek, "Reduction of azo dyes with zerovalent iron", *Water Res.*, 34, 1837-1845, **2000**.
37. M. C. Chang, H. Y. Shu, H. H. Yu, Y. C. Sung, "Reductive decolorization and total organic carbon reduction of the diazo dye CI Acid Black 24 by zero-valent iron powder " *J. Chem. Tech. Biotech.* 81, 1259–1266, **2006**.
38. W. S. Pereira, R. S. Freire, "Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder", *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 832-838, **2006**.
39. C. Huang, W. Hsieh, J. R. Pan, S. Chang, "Characteristic of an innovative TiO₂/Fe⁰ composite for treatment of azo dye", *Sep. Purif. Tech.*, 58, 152–158, **2007**.
40. M. Hou, F. Li, X. Liu, X. Wang, H. Wan, "The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron", *J. Haz. Mat.*, 145, 305–314, **2007**.
41. H. Shu, M. Chang, H. Yu, W. Chen, "Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 89–97, **2007**.
42. B. Pare, A. Soni, V. W. Bhagwat, "Kinetics of reduction of aniline blue dye using zero-valent iron (Fe⁰)", *Rasayan J. Chem.*, 1, 413-420, **2008**.
43. J. Fana, Y. Guoa, J. Wanga, M. Fanb, "Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles," *J. Haz. Mat.*, 166 904–910, **2009**.
44. A. O. Adebisi, C. A. Togo, T. Mutanda, C. Slatter, C. G. Whiteley, "Decolourisation and degradation of reactive blue 2 by sulphate reducing bacteria (SRB) and zero valent iron in a biosulphidogenic reactor", *African J. Biotech.*, 10, 584-588, **2011**.
45. C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot, P. Pengthamkeerati, "Decolorization of reactive black 5 and reactive red 198 using nanoscale zerovalent iron", *Int. J. Civil Environ. Eng.* 2, 123-127, **2010**.
46. Y. H. Shih, C. P. Tso, L. Y. Tung, "Rapid degradation of methyl orange with nanoscale zerovalent iron particles", *J. Environ. Eng. Manage.*, 20, 137-143, **2010**.
47. J. Fu, Z. Xu, Q. S. Li, S. Chen, S. Q. An, Q. F. Zeng, H. L. Zhu, "Treatment of simulated wastewater containing Reactive Red 195 by zero-valent iron/activated carbon combined with microwave discharge electrodeless lamp/sodium hypochlorite", *J. Environ. Sci.*, 22, 512–518, **2010**.
48. S. Chatterjee, S. Limb, S. Wooo, "Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants", *Chem. Eng. J.*, 160, 27-32, **2010**.
49. C. Le, J. H. Wu, P. Li, X. Wang, N. W. Zhu, P. X. Wu, B. Yang, "Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron", *Water Sci. Tech.*, 64, 754–759, **2011**.