

تعیین شرایط بهینه حذف اسید قرمز ۱۴ توسط نانوذرات آهن اصلاح شده با نیکل در سیستم دوغابی

مرضیه نیک‌صفت^۱، بیتا آیتی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۸ (۰۲۱) ayati_bi@modares.ac.ir

(دریافت ۹۳/۶/۵ پذیرش ۹۳/۱۱/۲۰)

چکیده

در این پژوهش، برای حذف رنگزای اسید قرمز ۱۴ در سیستم دوغابی از نانوذرات دو فلزی آهن- نیکل استفاده شد که ساخت آن از روش رسوب‌دهی شیمیایی کلرید آهن توسط عامل احیا کننده قوی سدیم بورهیدرید بود. پارامترهای غلظت اولیه رنگزا، دز نانوذرات، pH، مدت زمان طی شده از ساخت تا استفاده نانوذرات، سرعت همزن و دما برای رسیدن به شرایط بهینه بررسی شد. سپس برای شناسایی سایر عوامل مؤثر، آزمایش‌های شاهد، در شرایط بهینه انجام شد. شرایط بهینه در دمای 25 ± 2 درجه سلسیوس در غلظت نانوذرات تازه برابر 0.05 گرم در لیتر، غلظت اولیه رنگزا 200 میلی گرم در لیتر، pH برابر $7/5$ و دو دقیقه هم‌زدن به دست آمد. طبق نتایج حاصل، این نانوذرات فعالیت بسیار بالایی داشتند به طوری که راندمان حذف رنگزا در شرایط بهینه پس از 2 ، 30 و 240 دقیقه به ترتیب $90/52$ ، $79/39$ و $96/42$ درصد و همچنین راندمان حذف COD بعد از گذشت 4 ساعت از شروع واکنش برابر $72/61$ درصد به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه فاضلاب، اکسایش و کاهش، نانوذرات دو فلزی Fe-Ni، حذف رنگزا، اسید قرمز ۱۴

۱- مقدمه

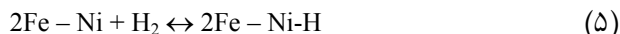
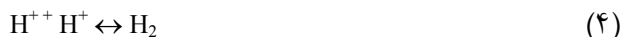
رنگزا، معمولاً روش‌های بیولوژیکی متداول برای حذف این نوع ترکیبات مناسب نیست [۶ و ۷]. روش‌های جذب و انعقاد و لخته‌سازی نیز، تنها آلاینده را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کنند. روش‌های دیگر شامل ترسیب، فیلتراسیون و فناوری‌های غشایی نیز دارای هزینه اجرایی زیادی است که ممکن است مواد سمی فعال دیگری را به محیط زیست وارد نمایند و باعث افزایش نگرانی‌های محیط زیستی دیگری شوند. روش الکتروشیمیایی راندمان قابل توجهی دارد و نیاز به مواد شیمیایی ندارد، ولی هزینه اجرایی آن بسیار زیاد است [۶ و ۷]. از زنی نیز علاوه بر داشتن هزینه زیاد، نیمه عمر بسیار کوتاهی دارد [۸]. بنابراین استفاده از فرایندهایی نظیر نانوفناوری که منجر به حذف یا اکسیداسیون آلاینده‌های رنگی به اشکال بی‌خطر می‌شود، می‌تواند به‌عنوان یک گزینه مناسب برای حذف این نوع آلاینده‌ها باشد [۹].

نانوذرات به‌عنوان عامل اکسید کننده، احیا کننده و کاتالیزور در پاکسازی گسترده وسیعی از آلاینده‌های محیط زیست، عمل می‌کنند [۱۰ و ۱۱]. اساس کار در این فرایند بر پایه تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل است. این رادیکال اکسید کننده از میل ترکیبی بسیار قوی برخوردار است، به طوری که در نتیجه واکنش با ماده

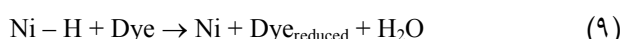
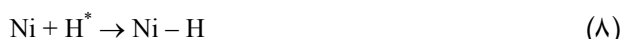
تخلیه فاضلاب‌های رنگی به درون اکوسیستم‌های آبی، علاوه بر اثرات ناخوشایند ظاهری، باعث غنی‌سازی آب‌های پذیرنده، ایجاد اختلال در زندگی آبزیان و جهش‌زایی می‌شوند. وجود این نوع فاضلاب، سمیت را بالا برده و پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان‌ها را افزایش می‌دهد. رنگزاهای مصنوعی مورد استفاده در صنایع نساجی عمدتاً به‌خاطر وجود حلقه‌های بنزنی، سخت‌تجزیه پذیراند و خاصیت سرطان‌زایی دارند. به‌همین دلیل حتی اگر تمام آلاینده‌های فاضلاب هم حذف شوند، رنگزای باقیمانده از نظر محیط زیستی با توجه به نوع و غلظت آن بسیار مهم است [۱ و ۲]. در دسته‌بندی کلی رنگزاهای، ترکیبات آزو بزرگ‌ترین نماینده کلاس رنگزاهای هستند و 60 تا 70 درصد از آنها را تشکیل می‌دهند [۳]. این ترکیبات حاوی عامل رنگی بانده آزو ($-N=N-$) هستند که به همراه آن یک یا چند حلقه آروماتیک نیز حضور دارد [۴].

حذف رنگزا از جریان فاضلاب‌های نساجی از طریق روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا تلفیقی از آنها امکان‌پذیر است [۵].

به‌دلیل سمیت و سخت‌تجزیه‌پذیری فاضلاب حاوی مواد



طبق واکنش‌های ۶ تا ۱۰ همزمان با قرارگیری ذرات دوفلزی آهن-نیکل در یک محلول آبی، یک پیل گالوانی تشکیل می‌شود که آهن به فلز کاتالیزور الکترون داده و در نتیجه، نیکل محافظت کاتدی شده و آهن اکسید می‌شود. بنابراین فلز نیکل الکترون از دست می‌دهد تا رنگزا را احیا کند. زمانی که آهن اکسید می‌شود، با آب تشکیل هیدروکسید و یا اکسید آهن می‌دهد و پروتون‌ها روی سطح نیکل به اتم‌ها و مولکول هیدروژن تبدیل می‌شوند [۱۸] و [۱۹]. یون نیکل به وجود آمده توسط الکترون‌هایی که از آهن آزاد می‌شود، احیا و به نیکل صفر تبدیل می‌شود. بنابراین تا زمانی که پل الکترونی بین دو فلز وجود دارد، احیای رنگزا نیز ادامه پیدا می‌کند و با تشکیل لایه اکسید روی ذرات آهن، واکنش متوقف شده و تشکیل هیدرید نیز مهار می‌شود و باعث کاهش راندمان حذف می‌شود.

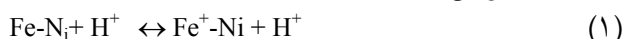


در واقع حضور نیکل نه تنها باعث تسریع در خوردگی و اکسید شدن آهن و افزایش تکامل هیدروژن می‌شود، بلکه از تشکیل لایه اکسید که باعث مسدود شدن سایت‌های واکنش‌پذیر در سطح آهن می‌شوند نیز جلوگیری می‌کند [۱۷]. در سال‌های اخیر از این نانوذررات برای حذف انواع آلاینده‌ها با راندمان بالا استفاده شده است. به‌طور مثال نوزادشان و همکاران، رنگزای راکتیو آبی را با راندمان ۱۰۰ درصد، زینون و همکاران رنگزای دایرکت سیاه جی را با راندمان ۹۵/۸۹ درصد و ونگ و همکاران آموکسی‌سیلین را

آلی، محصولات نهایی بی‌ضرر دی اکسید کربن و آب تولید می‌کند. پژوهش‌های بسیاری از سال ۱۹۹۷ نشان داده که استفاده از نانوفلزات به‌خاطر اثرگذاری سریع، می‌تواند برای از بین بردن آلودگی‌های زیرسطحی بسیار کارآمد باشد [۱۲]. فلزات با ظرفیت صفر مانند $\text{Al}(0)$ ، $\text{Sn}(0)$ ، $\text{Zn}(0)$ و $\text{Fe}(0)$ برای تصفیه آب و فاضلاب بسیار مؤثراند و می‌توانند اکسید شوند و با دادن الکترون باعث احیای آلاینده‌ها و تبدیل آنها به محصولات کم‌خطرتر و یا حذف آنها شوند [۱۳ و ۱۴]. در بین این فلزات کاربرد نانوذرات آهن با ظرفیت صفر^۱ به‌دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، جداسازی راحت‌تر توسط مگنت، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها در اولویت قرار دارند که برای اولین بار توسط گیلهم و آهانسین در سال ۱۹۹۴ برای حذف متان مورد استفاده گرفت [۱۵]. چگونگی تولید و استفاده از نانوذرات آهن صفر در چند سال اخیر موضوع تعداد زیادی از پژوهش‌ها بوده و به‌عنوان یکی از جدیدترین روش‌ها در تصفیه و حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است [۱۳ و ۱۴].

مشکل اساسی در استفاده از نانو ذرات آهن، اکسایش سریع و همچنین کلوخه شدن آنها است که برای اصلاح و رفع این مشکل، روش‌های زیادی بررسی شده است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها در راستای توسعه فناوری نانو ذرات آهن، کاربرد نانوذرات دو فلزی است که از رسوب‌دهی یک فلز نجیب بر روی ذرات آهن، تهیه می‌شود [۱۲]. در واقع، از آهن به‌عنوان فلز پایه و از فلزاتی مانند نیکل، پالادیم، نقره، مس، روی و پلاتین به‌عنوان فلز کاتالیزور، بر روی ذرات استفاده می‌شود [۱۶] که در مقایسه با نانوذرات آهن تنها، انرژی فعال‌سازی^۲ و واکنش نرخ تخریب را کاهش می‌دهد [۱۲]. طبق پژوهش‌های انجام شده، استفاده از ۳/۲ درصد وزنی نیکل نسبت به آهن منجر به نرخ حذف حداکثر می‌شود [۱۶].

همان‌گونه که در واکنش‌های ۱ تا ۵ مشاهده می‌شود، خوردگی آهن موجب تشکیل هیدروژن اتمی و در ادامه مولکول‌های هیدروژن روی سطح نیکل می‌شود. شکل‌گیری و انتقال هیدرید بر روی سطح نیکل به‌طور مؤثر توسط جذب یون‌های هیدروژن از آب کنترل می‌شود. هیدرید نیکل پیوند آزوی رنگزا را می‌شکند و آن را تخریب می‌کند و یک سطح بدون هیدرید نیکل تشکیل می‌شود که می‌تواند H^* جدید تولید شده را جذب کند. با کاهش pH و در نتیجه افزایش H^+ ، هیدرید نیکل تولید شده و راندمان تخریب آلاینده افزایش می‌یابد [۱۷].



^۱ Nano Zero Valent Iron (NZVI)

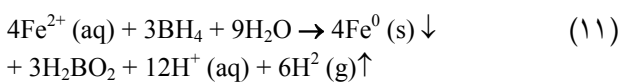
^۲ Activation Energy

کلینر فانگی لب^۴ مدل UE-6SFD و سانتریفوژ مدل CE145 ساخت شرکت شیمی فن برای جداسازی نانوذرات آگلومره شده مورد استفاده قرار گرفت. برای همگن شدن محلول رنگی از شیکر ارلن و بالن اوربیتالی مدل TM52A ساخت شرکت فن آزما گستر و برای تنظیم و ثابت نگه داشتن دما و نیز اختلاط محلول از دستگاه شیکر انکوباتور DAIHAN-WIS-20R با قابلیت تنظیم دما در محدوده ۴ تا ۶۰ درجه سلسیوس استفاده شد. COD راکتور مدل DRB200 ساخت شرکت هیچ، pH متر دیجیتالی مدل ۶۹۱ ساخت مترام^۵ و DO متر مدل HQ30d ساخت شرکت هیچ برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن محلول آب نیتروژن داده شده و ترازوی دیجیتالی کرن^۶ مدل PLS360-3 با دقت ۰/۰۰۱ گرم از دیگر تجهیزات مورد استفاده بودند.

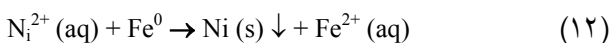
۲-۲-۲ روش کار

۲-۲-۱-۱ ساخت نانوذرات

به منظور جلوگیری از اکسایش بیش از حد و سریع، نانوذرات آهن-نیکل در محل آزمایشگاه ساخته شد. برای آماده‌سازی NZVI، محلول ۱/۵ مولار سدیم بروهیدراید به آهستگی با سرعت ۲-۱ میلی‌لیتر در دقیقه به محلول ۱ مولار کلرید آهن در دمای ثابت و اختلاط سریع ۴۰۰ rpm افزوده شد. طی این واکنش یون فریک تحت تأثیر سدیم بروهیدراید به ذرات سیاه رنگ آهن صفر ظرفیتی مطابق واکنش ۱۱ احیا شد [۲۵].



برای چسبیدن ذرات نیکل روی نانوذرات آهن تشکیل شده، محلول کلرید نیکل به آن اضافه شد. این فرایند در شرایط اختلاط بسیار سریع صورت گرفت و در آن فلز نیکل روی سطح NZVI مطابق واکنش ۱۲ قرار گرفت [۲۶].



پس از تکمیل واکنش‌ها، نانوذرات که به صورت آهن روکش نیکل تشکیل شده بود، به کمک فیلتر خلأ جداسازی و با آب دی‌یونیزه و اتانول سه مرتبه شستشو داده شد. همان‌گونه که در

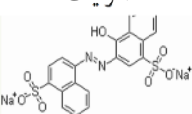
با راندمان ۸۴ درصد حذف کردند [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. با توجه به واکنش‌پذیری و سرعت بسیار بالای واکنش نانوذرات آهن، در این پژوهش از فلز نیکل برای اصلاح این نانوذرات و رفع معایب آن استفاده شد و یک فرایند مؤثر و اقتصادی برای حذف آلاینده‌های رنگی از فاضلاب پیشنهاد شد. به دلیل اهمیت بهداشتی و محیط زیستی رنگزاهای آزوئی، رنگزای اسید قرمز ۱۴ که مطالعات کمی در رابطه با آن صورت گرفته، به عنوان نمونه مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه حذف رنگزا و تأثیر عوامل مداخله کننده در فرایند بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌ها از رنگزای تک آزوئی اسید قرمز ۱۴ به عنوان آلاینده اصلی که مشخصات و فرمول ساختاری آن در جدول ۱ آمده، استفاده شد. همچنین برای ساخت نانوذرات آهن-نیکل سدیم بورو هیدرید، کلرید آهن شش آبه و کلرید نیکل شش آبه مرک^۱ آلمان مورد استفاده قرار گرفت و سپس نانوذرات به کمک اتانول و آب دی‌یونیزه شستشو داده شد. دی‌کرومات پتاسیم، سولفات نقره و سولفات جیوه محصول شرکت مرک برای انجام آزمایش COD با روش رنگ‌سنجی رفلاکس بسته^۲ استفاده شد [۲۳]. تنظیم pH محلول توسط هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک مرک انجام شد.

جدول ۱- مشخصات رنگزای اسید قرمز ۱۴ [۲۴]

شاخص رنگ	اسید قرمز ۱۴
نوع	آمونیاک
ساختار شیمیایی	
فرمول مولکولی	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ S ₂ O ₇
طول موج بیشینه (نانومتر)	۵۱۵
وزن مولکولی (گرم بر لیتر)	۵۰۲/۴
حلالیت در آب در دمای ۱۹ درجه سلسیوس (گرم بر لیتر)	۵۰-۱۰۰

همچنین تجهیزات اصلی اسپکتروفتومتر DR4000 محصول شرکت هیچ^۳ برای اندازه‌گیری غلظت رنگزا، حمام اولتراسونیک

⁴ Fungilab

⁵ Metrohm

⁶ Kern

¹ Merck

² Colorimetric, 5220 D, Closed Reflux Method

³ Hach

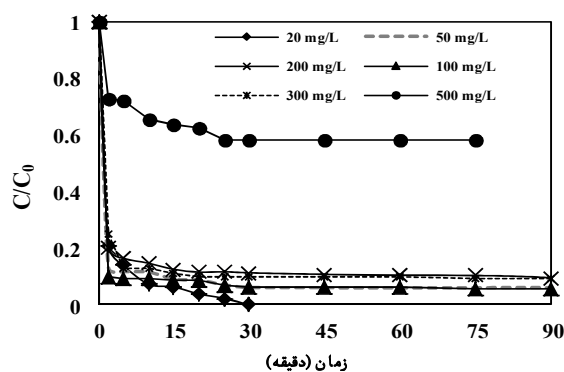
لازم به ذکر است که پارامتر دما و دور همزن بسیار کم مورد مطالعه و بررسی واقع شده است. میزان حذف به روش اسپکتروفتومتری در طول آزمایش‌های شاهد نیز با هدف مقایسه راندمان سیستم‌های تکی و ترکیبی نسبت به سیستم کلی در شرایط بهینه، صورت گرفت. پس از پیدا کردن پارامترهای بهینه و راندمان حذف سیستم، آزمایش تکمیلی تغییرات COD به منظور اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز برای تبدیل ترکیبات آلی به CO₂ و یون‌های غیر آلی در شرایط بهینه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- غلظت بهینه رنگزا

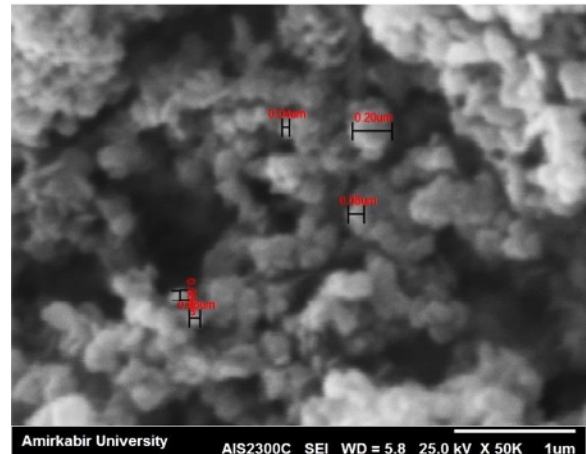
نتایج بررسی غلظت‌های اولیه رنگزا در شکل ۲ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که سرعت حذف در چند دقیقه اول بسیار زیاد بوده و با گذشت زمان، کمتر می‌شود. به طور مثال در ۵ دقیقه اول، برای رنگزا با غلظت اولیه ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، به ترتیب راندمان حذف رنگزا برابر با ۸۶/۱۸، ۸۸/۲۴، ۹۰/۶۵، ۸۳/۵۶، ۸۸/۸۲ و ۲۷/۶۳ درصد به دست آمده است.

این نتایج بیانگر این است که نانوذرات بسیار فعال بوده و در زمان کم، درصد بالایی از آلاینده را حذف می‌کنند؛ به طوری که پس از گذشت ۵ دقیقه، برای غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر بیش از ۵۰ درصد حذف صورت می‌گیرد. همچنین ملاحظه می‌شود که چون بعد از مدتی لایه‌ای از اکسید، روی اغلب نانوذرات را می‌پوشاند، این ذرات فعالیت بالای خود را از دست داده و مانع از انتقال الکترون از هسته آهن صفر شده و تقریباً غیر فعال می‌شوند و دیگر توانایی حذف آلاینده را ندارند و راندمان حذف تقریباً ثابت می‌ماند. نتایج مشابهی توسط سایر محققان نیز ارائه شده است [۱۷، ۲۰، ۲۱، ۲۷، ۲۸]. در نهایت با توجه به نتایج حاصل و غلظت معمول رنگزاها در کارگاه‌ها و همچنین در



شکل ۲- اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف نسبت به زمان
([Fe-Ni]=۰/۱ gr/L و pH=۷/۵، rpm=۲۰۰=دور همزن)

شکل ۱ مشاهده می‌شود، مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ تهیه شده، اندازه نانوذرات تولیدی در محدوده ۳۰ تا ۲۰۰ نانومتر بوده که مناسب بودن آنها را برای انجام آزمایش‌ها، تأیید می‌کند. پس از سنتز، به منظور استفاده‌های بعدی، نانوذرات سنتز شده در استون یا اتانول نگهداری و برای حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ از محلول آبی استفاده شد.



شکل ۱- عکس SEM نانوذرات دوفلزی آهن-نیکل با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر

۲-۲-۲- انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش، آزمایش‌ها بر روی فاضلاب سنتزی در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری در دمای آزمایشگاه (۲±۲۵ درجه سلسیوس) سه بار تکرار شدند. میزان رنگزای باقیمانده، برای مطالعه و مقایسه موج بیشینه ۵۱۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. به این صورت که یک پارامتر پس از بهینه شدن، در آزمایش‌های بعدی به صورت ثابت در نظر گرفته می‌شد و به همین ترتیب تمام پارامترها بهینه شدند. در جدول ۲ پارامترهای مورد بررسی و سطوح آن‌ها ارائه شده است.

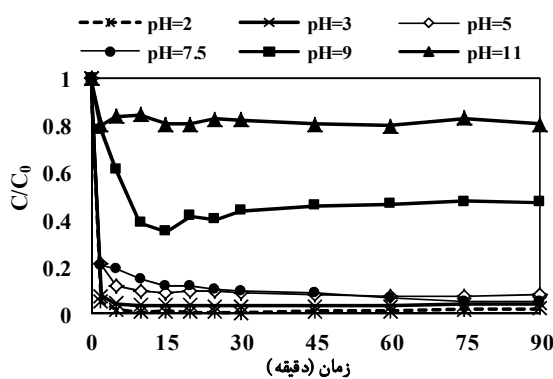
جدول ۲- پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌ها

پارامتر	مقدار
غلظت اولیه آلاینده (میلی‌گرم در لیتر)	۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰
غلظت نانو ذرات (گرم در لیتر)	۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲
pH	۲، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱
مدت زمان نگهداری نانو ذرات پس از ساخت (روز)	۰، ۲، ۴، ۶، ۸
سرعت هم‌زدن (rpm)	۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰
دما (درجه سلسیوس)	۴، ۲۵، ۴۵

^۱ Scanning Electronic Microscope (SEM)

در pH برابر ۱۱ (محیط بسیار قلیایی) ذرات تقریباً غیر فعال می‌شوند. در بسیاری از پژوهش‌ها نیز افزایش نرخ واکنش حذف با کاهش pH گزارش شده است [۲۹ و ۳۰].

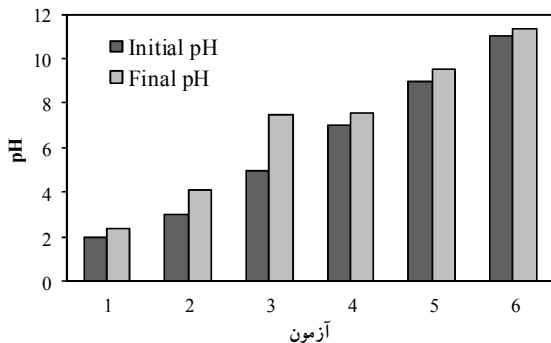
در محیط‌های اسیدی، اکسید شدن نانوذرات آهن و در محیط‌های بازی، غیر فعال شدن آن‌ها سریع می‌شود [۳۱]. این امر ممکن است به دلیل در دسترس قرار گرفتن الکترون‌های بیشتر از هسته آهن صفر در اثر انحلال لایه اکسید در pH کم باشد. غیر فعال بودن سطح نانوذرات در pH های بالا نیز مانع از انتقال الکترون از هسته آهن صفر می‌شود. پس pH، نه تنها در نرخ واکنش تأثیر می‌گذارد، بلکه در مسیر واکنش نیز مؤثر است [۱۲].



شکل ۴- اثر pH بر راندمان حذف نسبت به زمان

($[Dye]=200\text{ mg/L}$, $[Fe-Ni]=0.05\text{ gr/L}$, دور همزن = ۲۰۰ rpm)

با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین راندمان در pH برابر ۲ به دست آمد ولی با توجه به شکل ۵ که تغییرات pH را در قبل و بعد از واکنش نشان می‌دهد و اهمیت pH فاضلاب تخلیه شده به محیط، pH برابر ۷/۵ (معادل pH طبیعی رنگزا و نانوذرات در کنار هم که هیچ تنظیمی روی آن انجام نشده و مواد شیمیایی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد) با راندمان حذف قابل قبول ۹۲ درصد، به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۵- تغییرات pH قبل و بعد از واکنش در شرایط بهینه

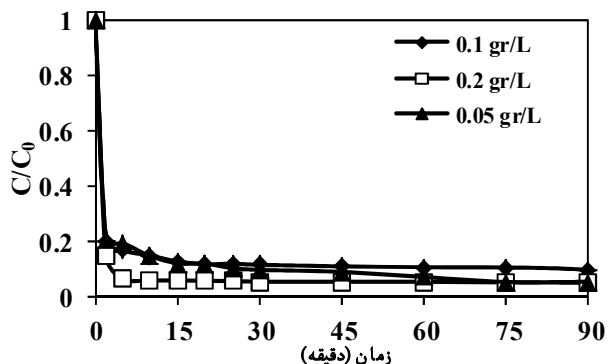
($[Dye]=200\text{ mg/L}$, $[Fe-Ni]=0.05\text{ gr/L}$, دور همزن = ۲۰۰ rpm)

نظر گرفتن مسائل اقتصادی، غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

۳-۲- غلظت بهینه نانوذرات

واضح است که در غلظت ثابت رنگزا، با افزایش غلظت‌های بررسی شده نانوذرات، راندمان حذف نیز بالا می‌رود. ولی به دلیل اهمیت مسائل اقتصادی در هر پروژه و پیشگیری از استفاده بیش از حد نانوذرات، تعیین غلظت بهینه آنها ضروری است. همانگونه که در شکل ۳ نشان داده شده، در این پژوهش سه غلظت نانوذرات آهن-نیکل شامل ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ گرم در لیتر برای حذف رنگزا با غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر (غلظت بهینه به دست آمده در مرحله قبل) بررسی شدند.

طبق نتایج حاصل، راندمان حذف رنگزا بعد از چهار ساعت به ترتیب معادل ۹۴/۴۲، ۹۴/۸۹، ۹۵/۶۵ درصد به دست آمد. به عبارتی نانوذرات آهن-نیکل بسیار فعال بوده و حتی در غلظت بسیار پایین ۰/۰۵ گرم در لیتر که به عنوان غلظت بهینه نانوذرات انتخاب شد، نیز توانایی حذف بالایی دارند. لازم به ذکر است که به دلیل حجم ۲۵۰ میلی‌لیتری پایلوت، غلظت نانوذرات سنتز شده در هر نوبت بسیار کم بوده و جداسازی آنها با خطای زیادی مواجه است. به همین دلیل آزمایش در غلظت‌های پایین‌تر نانوذرات انجام نشد.

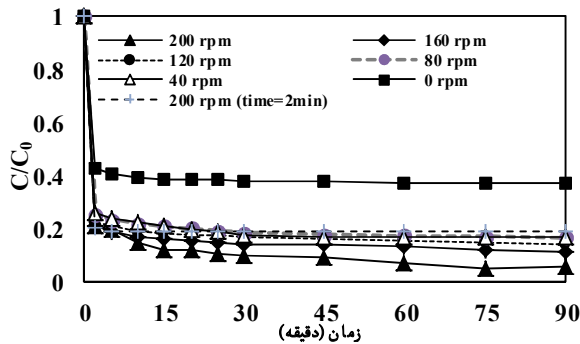


شکل ۳- اثر غلظت نانوذرات دوفلزی Fe-Ni بر راندمان حذف نسبت

به زمان ($[Dye]=200\text{ mg/L}$, $pH=7.5$, دور همزن = ۲۰۰ rpm)

۳-۳- pH بهینه

همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می‌یابد به طوری که پس از گذشت ۶۰ دقیقه از واکنش، در شرایط بهینه به دست آمده، راندمان حذف برای pH برابر ۲، ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب برابر ۹۳/۹۷، ۹۶/۶۳، ۹۲/۳۶، ۹۲/۱۱، ۵۳/۴۱ و ۲۰/۱۰ به دست آمد که می‌توان نتیجه گرفت



شکل ۷- بررسی اثر دور هم زدن محلول بر حذف رنگزا در شرایط بهینه
 $([Fe-Ni]=0.05 \text{ gr/L}, [Dye]=200 \text{ mg/L}, pH=7/5)$

از آنجا که نانوذرات دوفلزی آهن-نیکل بسیار فعال بوده و بیش از پنجاه درصد راندمان حذف رنگزا در چند دقیقه ابتدایی واکنش، اتفاق می‌افتد و نظر به اهمیت مسائل اقتصادی و مصرف انرژی در هر پروژه، در این پژوهش، تأثیر همزدن محلول در ۲ دقیقه ابتدایی واکنش، نیز بررسی شد. به این صورت که در شرایط بهینه به دست آمده، در آزمایش اول به طور دائم از ابتدای واکنش تا پایان ۴ ساعت، محلول با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد در حالی که در آزمایش بعد، فقط در دو دقیقه اول از همزن با همان سرعت استفاده شد. مشاهده شد که راندمان حذف بعد از گذشت ۴ ساعت از شروع واکنش برای دو آزمایش به ترتیب برابر ۹۴/۴۲ و ۸۱/۴۵ به دست آمد. بنابراین، اهمیت همزدن محلول در ۲ دقیقه ابتدایی شروع واکنش، کاملاً محسوس بوده و نسبت به زمان عدم کاربرد همزن، حدود ۲۰ درصد افزایش در راندمان مشاهده شد؛ ولی در مقایسه با زمانی که واکنش با هم زدن دائم محلول انجام شد، افزایش راندمان ۱۰ درصد بود. به عبارتی می‌توان برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی و نیز رسیدن به یک راندمان قابل قبول در حذف رنگزا، تنها در ۲ دقیقه ابتدایی واکنش از همزن استفاده کرد.

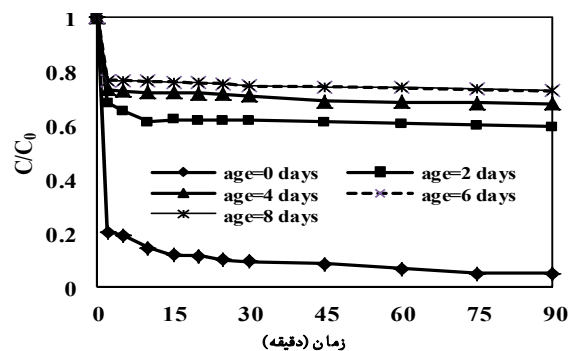
۳-۶- دما

دما یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در واکنش‌های شیمیایی از جمله اکسید شدن آهن است. هرچه شدت برخورد بین ذرات واکنش دهنده در واحد زمان بیشتر باشد، سرعت واکنش بیشتر می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۸ نیز مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگزا با دما نسبت مستقیم دارد. به طوری که پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع آزمایش، راندمان حذف در دماهای ۲، ۴، ۲۵ و ۴۵ درجه سلسیوس، به ترتیب ۲۳، ۹۰ و ۹۵ درصد بود. با توجه به قابل توجه نبودن اختلاف راندمان حذف بین دماهای ۲ و ۲۵ درجه سلسیوس، دمای ۲۵±۲ درجه سلسیوس، به عنوان دمای بهینه

۳-۴- مدت زمان بهینه مصرف نانوذرات

ذرات NZVI در محلول‌های آبی به سرعت با آب و اکسیژن موجود واکنش داده و اکسید می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با این که نانوذرات در محیط نیتروژن ساخته و در زیر آب نگهداری شده‌اند، با گذشت زمان از ساخت نانوذرات، راندمان حذف به طور چشمگیری کاهش یافته است. به طوری که حتی بعد از دو روز نیز راندمان حذف به کمتر از نصف رسید. پس می‌توان نتیجه گرفت که برای حذف رنگزا با راندمان بالا، باید از نانوذرات تازه ساخته شده، استفاده کرد.

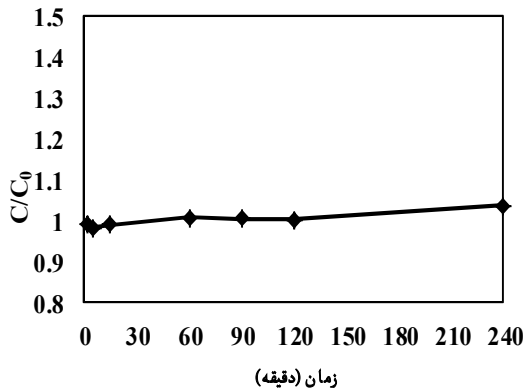
پژوهش‌های دیگر نیز نشان می‌دهد که اثر گذشت زمان بر روی نانوذرات دوفلزی نیز همانند نانوذرات بدون فلز کاتالیزور است. به عبارتی بعد از مدت کمی نانوذرات اکسید شده و فلز کاتالیزور از روی نانوذرات جدا می‌شود [۳۲]. در پژوهش‌های سایر محققان نیز گزارش شده که با گذشت زمان، ذرات NZVI اکسید و نانوذرات آهن صفر کم می‌شوند [۳۳ و ۳۴].



شکل ۶- اثر گذشت زمان از ساخت نانوذرات تا استفاده از آن‌ها بر راندمان حذف نسبت به زمان
 $([Fe-Ni]=0.05 \text{ gr/L}, [Dye]=200 \text{ mg/L}, pH=7/5)$
 (دور همزن = ۲۰۰ rpm)

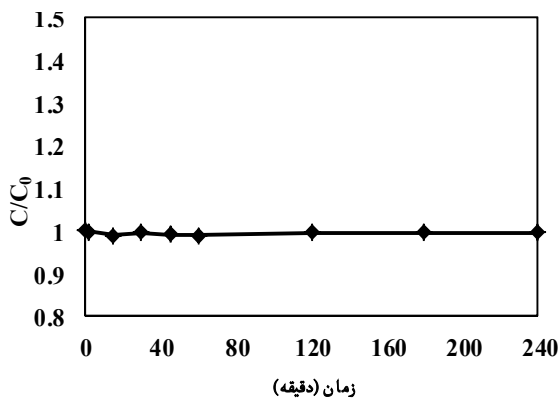
۳-۵- دور همزن بهینه

در ادامه پژوهش، با توجه به اهمیت مصرف انرژی، دور همزن به عنوان یک پارامتر مؤثر، مورد بررسی قرار گرفت. به این صورت که در شرایط بهینه از همزن با دورهای متفاوت استفاده شد که نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است و نشان می‌دهد که پس از ۴ ساعت از شروع واکنش، راندمان حذف برای زمانی که دور همزن ۰، ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه بود، به ترتیب ۶۳/۶۴، ۸۴/۰۴، ۸۵/۲۵، ۸۷/۷۸، ۹۱/۹۳ و ۹۴/۴۲ به دست آمد. در پژوهش نائیج و همکاران در سال ۱۳۹۱، نیز دور همزن در محدود ۴۰ تا ۵۰ دور در دقیقه بررسی شد ولی تفاوت محسوسی در راندمان حذف نیترات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده نشد [۳۵].



شکل ۹- اثر اتانول تنها بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه (pH=۷/۵, [Dye]=۲۰۰ mg/L, [Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L) با میزان اتانول برابر ۳ ml/L

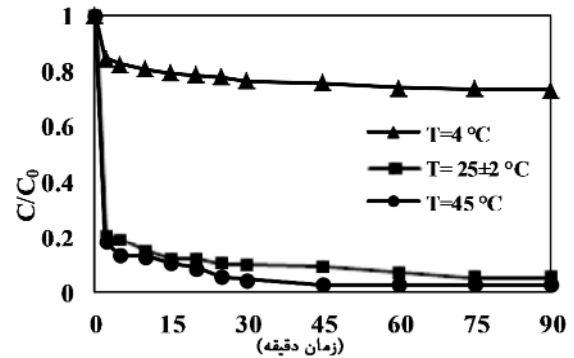
اثر نیکل وارد شده به محلول بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود که نیکل تنها، تأثیری در راندمان حذف ندارد و عامل مزاحم یا تقویت کننده در فرایند حذف محسوب نمی‌شود. لازم به ذکر است، با وجود این که نیکل یک فلز سنگین است و خود نیز باعث آلودگی محلول می‌شود اما از آنجا که مقدار بهینه استفاده شده در انجام واکنش بسیار کم است و نیز با توجه به استانداردهای مجاز برای تخلیه پساب در محیط‌های مختلف (۲ میلی‌گرم در لیتر)، افزودن این فلز به عنوان کاتالیزور در این واکنش مشکل خاصی را از لحاظ آلودگی ایجاد نمی‌کند [۲۶].



شکل ۱۰- اثر نیکل تنها بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه (pH=۷/۵, [Dye]=۲۰۰ mg/L, [Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L)

۳-۷-۳- اثر احیاگر

با در نظر داشتن استفاده از احیاگر قوی سدیم بورهیدرید در ساخت نانوذرات، همان‌گونه که در شکل ۱۱ نیز مشاهده می‌شود، این احیاگر می‌تواند رنگزا را کاملاً احیا کند. پس لازم است که برای



شکل ۸- اثر دما بر راندمان حذف نسبت به زمان در شرایط بهینه (pH=۷/۵, [Dye]=۲۰۰ mg/L, [Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L, rpm دور همزن)

انتخاب شد.

نتایج مشابهی در پژوهش‌های گذشته، گزارش شده است. به‌عنوان مثال طبق آزمایش‌ها شی و همکاران در سال ۲۰۱۰، پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع آزمایش، راندمان حذف رنگزای متیل اورانژ توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با غلظت ۳ گرم در لیتر در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۸۳ درجه سلسیوس، به ترتیب ۹۶، ۴۸ و ۹۶ درصد به‌دست آمد [۳۶].

۳-۷-۳- آزمایش‌های شاهد

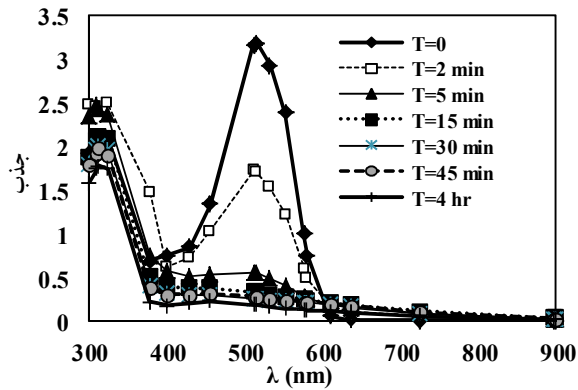
به‌منظور بررسی نقش هر یک از پارامترهای محیطی بر حذف رنگزا و به‌دلیل این که در پژوهش‌های دیگر تأثیر این پارامترها به تنهایی بررسی نشده بود، در این تحقیق آزمایش‌های شاهد شامل بررسی اثر اتانول، نیکل، احیاگر و نور در شرایط بهینه به‌دست آمده، انجام شد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۳-۷-۳-۱- اثر اتانول تنها

با توجه به روش ساخت نانوذرات دو فلزی آهن-نیکل، به‌منظور عدم تداخل سدیم بورهیدرید در فرایند حذف، باید در نهایت، نانوذرات تولید شده سه مرتبه با اتانول شسته شوند و بعد از ساخت در زیر اتانول نگهداری شوند [۲۵ و ۲۶]. در این تحقیق، اثر احتمالی اتانول بر حذف رنگزا نیز بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، اتانول تنها، تأثیری در حذف رنگزا ندارد. پس عامل مزاحم یا تقویت کننده در فرایند حذف تلقی نمی‌شود و می‌توان برای سسستن نانوذرات تولیدی از آن استفاده کرد.

۳-۷-۳-۲- اثر نیکل تنها

طبق پژوهش‌های قبلی، فلز کاتالیزور پس از مدتی از روی نانوذرات جدا شده و وارد محلول می‌شود [۳۰ و ۳۲]. به این منظور



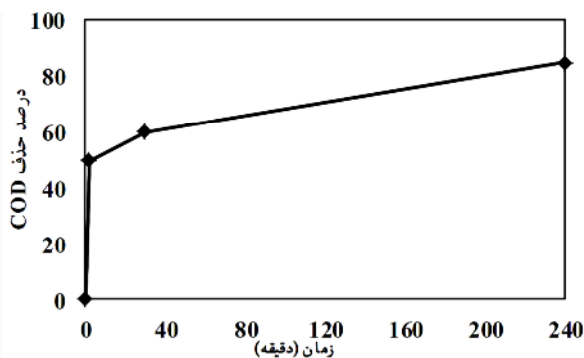
شکل ۱۳- تغییرات منحنی جذب رنگزا در شرایط بهینه
 ([Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L, [Dye]=۲۰۰ mg/L, pH=۷/۵)

مدت چهار ساعت نیز پیک به طور کامل از بین نرفته است که نشان دهنده آن است که ترکیبات واسطه شامل حلقه‌های بنزنی و نفتالینی هنوز به طور کامل تجزیه نشده و برای تجزیه کامل رنگزا باید زمان بیشتری در نظر گرفته شود.

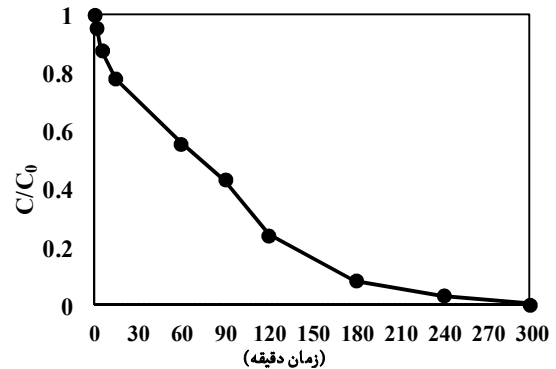
۳-۷-۶- تغییرات COD

با توجه به این که رنگبری ماده رنگزا به مفهوم تجزیه و حذف کامل آلودگی نیست و در این حالت تنها پیوندهای عامل رنگزا شکسته شده‌اند و احتمال وجود ترکیبات حلقوی و خطر محیط زیستی آن وجود دارد، برای بررسی میزان تجزیه ترکیبات و نیز حضور مواد باقیمانده ناشی از تخریب کاهشی، تغییرات غلظت COD در شرایط بهینه برای فاضلاب سنتزی بررسی شد (شکل ۱۴).

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود حین واکنش، COD محلول به طور پیوسته کاهش می‌یابد؛ به طوری که بعد از گذشت چهار ساعت از شروع واکنش، میزان COD ورودی از ۲۸۲ به ۴۲ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد. میزان حذف COD در طول واکنش برابر ۸۴/۷۷ درصد بود که نشان دهنده قابلیت مناسب نانوذرات مورد استفاده در تجزیه ترکیبات موجود است.



شکل ۱۴- راندمان حذف COD در فاضلاب سنتزی نسبت به زمان در شرایط بهینه (T= ۲۵±۲ °C, [Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L, [Dye]=۲۰۰ mg/L, pH=۷/۵)

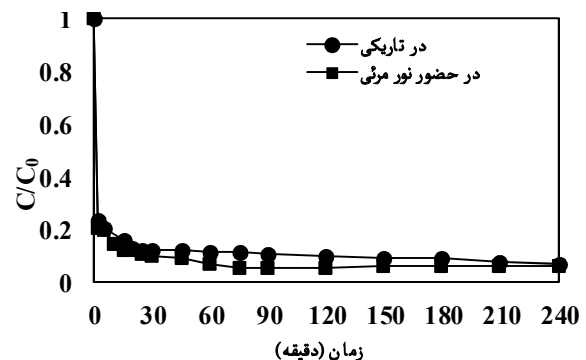


شکل ۱۱- اثر احیاگر تنها بر بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه ([Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L, [Dye]=۲۰۰ mg/L, pH=۷/۵)

جلوگیری از تداخل آن در راندمان حذف رنگزا، نانوذرات بعد از سنتز به طور کامل با اتانول شستشو داده شود.

۳-۷-۴- اثر نور

با توجه به انجام تمام آزمایش‌ها در حضور نور مرئی، بررسی تأثیر آن در راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، نور مرئی تأثیر قابل توجهی در راندمان حذف رنگزا ندارد و نقش اصلی تصفیه را نانوذرات بر عهده دارند.



شکل ۱۲- اثر نور بر راندمان حذف رنگزا نسبت به زمان در شرایط بهینه ([Fe-Ni]=۰/۰۵ gr/L, [Dye]=۲۰۰ mg/L, pH=۷/۵)

۳-۷-۵- تغییرات منحنی جذب رنگزا در شرایط بهینه

همان‌گونه که در شکل ۱۳ ملاحظه می‌شود، منحنی جذب رنگزا قبل از شروع واکنش دارای دو پیک، یکی در ۵۱۵ نانومتر در ناحیه مرئی مربوط به پیوند آزویی رنگزا و دیگری در ۳۱۰ نانومتر مرتبط با حلقه‌های بنزنی و نفتالینی در ناحیه UV است [۳۷]. پیک مربوط به پیوند آزویی با گذشت زمان و تأثیر نانوذرات دو فلزی آهن-نیکل، از بین می‌رود که این موضوع مطابق با حذف رنگزا از محیط است. ولسی در طول موج ۳۱۰ نانومتر، پس از

۴- نتیجه‌گیری

آزمایش‌ها نشان داد که نانوذرات دوفلزی آهن-نیکل در pH نزدیک به خنثی (۷/۵) و دمای محیط (25 ± 2) بسیار فعال بوده و در غلظت‌های بسیار کم ۰/۰۵ گرم در لیتر هم، قابلیت خوبی در حذف رنگزا دارند. با گذشت زمان از ساخت نانوذرات، راندمان حذف به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. لذا برای حذف رنگزا با راندمان بالا، باید از نانوذرات تازه ساخته شده، استفاده کرد. در نهایت این که برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی، همزدن محلول در دو دقیقه ابتدای واکنش، کفایت می‌کند. همچنین ملاحظه شد که

اتانول، نیکل و نور تأثیری در حذف رنگزا ندارند. در حالی که احیاگر می‌تواند به تنهایی رنگزا را به‌طور کامل حذف کند. اما با توجه به شستشوی کافی نانوذرات توسط اتانول پس از ساخت آنها و اطمینان کامل از عدم وجود آن در زمان انجام آزمایش، این پارامتر هم تأثیری در راندمان حذف رنگزا در آزمایش‌های انجام شده، ندارد.

۵- قدردانی

به این وسیله از ستاد فناوری نانو و معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس، برای حمایت مالی از این طرح، سپاسگزاری می‌شود.

۶- مراجع

1. Chequer, F. M. D., de Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., and de Oliveira, D. P. (2013). "Textile dyes: Dyeing process and environmental impact." *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 6, 151-176.
2. Nayebi Gavgani, R., Auati, B., and Ganjidoust, H. (2014). "Efficiency of immobilized nano-TiO₂ on concrete surface in AB113 removed." *J. of Water and Wastewater*, 25-2 (90), 99-107. (In Persian)
3. Somasiri, W., Li, X.F., Ruan, W.Q., and Jain C. (2008). "Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater." *Bioresource Technology*, 99, 3692-3699.
4. Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V., and Rasoulifard, M. H. (2008). "Electro-fenton treatment of dyesolution containing orange II, influence of operational parameters." *Electroanalytical Chemistry*, 615, 165-174.
5. Abo-Farha, S.A. (2010). "Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, fenton-like, photo-fenton and photo-fenton-like." *Journal of American Science*, 6 (10), 128-142.
6. Khataee, A.R., Vatanpour V., and Amani Ghadim, A. R. (2009). "Decolorization of C.I. acid blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study." *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1225-1233.
7. Riera-Torres, M., Gutiérrez-Bouzán, C., and Crespi, M. (2010). "Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents." *Desalination*, 252, 53-59.
8. Zille, A. (2005). "Degradation of dyes with microorganisms studies with ascomycete yeasts." University of Minho, Braga, Portugal.
9. Samarghandi, M. R., Shirzad Sibani, M., Maleki, A., Jafari, S.J., and Nazemi, F. (2011). "Determination and Efficiency of titanium dioxide photocatalytic process in removal of reactive black 5 (RB5) dye and cyanide from aquatic solution." *J. of Mazandaran University of Medical, Science*, 21 (81), 44-52. (In Persian)
10. Boparai, H.K., Joseph, M., and O'Carroll, D.M. (2011). "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles." *Hazard. Mater.*, 186, 458-465.

11. Hwang, Y.H., Kim, D.G., and Shin, H.S. (2011). "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron." *Hazard. Mater.*, 185, 1513-1521.
12. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., and Kocur, Ch. (2013). "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation." *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
13. Shang Hee, J., and Francis Cheng, I. (2006). *Nanotechnology for environmental remediation*, Springer Pub.
14. Xu, Y., and Zhang, W.X. (2000). "Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 2238-2244.
15. Gillham, R. W., and O'Hannesin, S.F. (1994). "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron." *Ground Water*, 32, 958-967.
16. Barnes, R.J., Riba, O., Gardner, M.N., Scott, T.B., Jackman, S.A., and Thompson, I.P. (2010). "Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions." *Chemosphere*, 79, 448-454.
17. Bokare, A.D., Chikate, R.C., Rode, C.V., and Paknikar, K.M. (2008). "Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution." *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 270-278.
18. Schrick, B., Blough, J.L., Jones, A.D., and Mallouk T.E. (2002). "Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles." *Chem. Mater.*, 14, 5140-5147.
19. Tosco, T., Papini, M. P., Viggì, C. C., and Sethi, R. (2014). "Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review." *J. of Cleaner Production*, 77, 10-21.
20. Nozadashan, N., Aber, S., Khataee, A.R., Fattollahnejad, N., and Kazemian, N. (2011). "Synthesis and characterization of zero-valent Iron nanoparticles and their application of the removal of reactive navy blue SP-BR dye." *Reginal Chemistry Congress*, Islamic Azad University, Miyaneh Branch, Iran. (In Persian)
21. Xinwen Liu, Chen Zhengxian, Chen Zuliang, Megharaj llavarapu, and Naidu Ravendra. (2013). "Remediation of direct black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles." *Chemical Engineering Journal*, 223, 764-771.
22. Weng, X., Chen, Z., Chen, Z., Megharaj, M., and Naidu, R. (2014). "Clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles used for reductive degradation of amoxicillin in aqueous solution: Characterization and kinetics." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 404-409.
23. APHA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th Edition, Washington D.C., USA.
24. Rasaulifard, M.H., Naghavi, S.S., and Keshmirzadeh, E. (2012). "Survey of removal of acid red 14 using advanced oxidation process with nano particle of Iron oxide and hydroxyapatite." *6th National conf. and Exhibition of Environmental Engineering*, Tehran. (In Persian)
25. Lee, C., Jee, Y.K., Won, I.L., Nelson, K.L., Yoon, J., and Sedlak, D.L. (2008). "Bactericidal effect of zerovalent iron nanoparticles on Escherichia coli." *Environmental Science and Technology*, 42, 4927-4933.
26. Lien, H.L., and Zhang, W.X. (2007). "Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effect of palladium on hydrodechlorination." *Environmental*, 77, 110-116.

27. Valinejad, O., Rasoulifard, H., and Nazadashan, N. (2011). "Synthesis of nZVI-Chitozan and their application in removal of acid red 14 in contaminated water solutions." *International Conf. of Water and Wastewater*, Water and Wastewater Engineering Company, Tehran, Iran. (In Persian)
28. Chompuchan, C., Satapanajaru T., Suntornchot, P., and Pengthamkeerati P. (2010). "Decolorization of reactive black 5 and reactive red 198 using nanoscale zerovalent iron." *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2, 3-8.
29. Satapanajaru, T., Anurakpongsatorn, P., Pengthamkeerati, P., and Boparai, H. (2008). "Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron." *Water Air Soil Poll.*, 192, 349-359.
30. Zhu, N.R., Luan, H.W., Yuan, S.H., Chen, J., Wu, X.H., and Wang L.L. (2010). "Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles." *J. Hazard. Mater.*, 176, 1101-1105.
31. Song, H., and Carraway, E.R. (2006). "Reduction of chlorinated methanes by nano-sized zero-valent iron. Kinetics, pathways, and effect of reaction conditions." *Environmental Engineering*, 23, 272-284.
32. Yan, W., Herzing, A.A., Li, X.Q., Kiely, C.J., and Zhang, W.X. (2010). "Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity." *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4288-4294.
33. Sarathy, V., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., Baer, D.R., Amonette, J.E., and Chun, C.L. (2008). "Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: Effects on structure and reactivity." *Physical Chemistry*, 112, 2286-2293.
34. Liu, Y., and Lowry, G.V. (2006). "Effect of particle age (Fe⁰ content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination." *Environmental Science and Technology*, 40, 6085-6090.
35. Naeef, O.B., Mohseni Bandapaj, A., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A., and Rezaei Kalantary, R. (2012). "Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano Iron on zeolite." *Iranian J. of Health and Environment*, 5 (3), 343-354. (In Persian)
36. Shih, Y. H., Tso, C. P., and Tung, L. Y. (2010). "Rapid degradation of methyl orange with nanoscale zerovalent iron particles." *Nanotechnology*, 7, 16-17.
37. Bansal, P., Singh, D., and Sud, D. (2010). "Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS." *Separation and Purification Technology*, 72, 357-365.