

رفع آلودگی از محیط زیست با استفاده از نانوذرات آهن فلزی

محمدرضا کمالی (کارشناس ارشد ارزیابی محیط زیست - دانشگاه آزاد اسلامی - واحد علوم و تحقیقات تهران)

علی رضا کمالی (دکترای مواد - دانشگاه صنعتی مالک اشتر)

سید محمد مهاجرزاده (کارشناس ارشد مهندسی مکانیک - دانشگاه مادی مسکو)

جواد فهیم (کارشناس ارشد مهندسی مواد- دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران جنوب)

کلمات کلیدی: رفع آلودگی، نانوذرات آهن، دی اکسید تیتانیوم،

نانوفناوری.

Tel: 021-22808723

021-44632174

جواد فهیم
محمد رضا کمالی

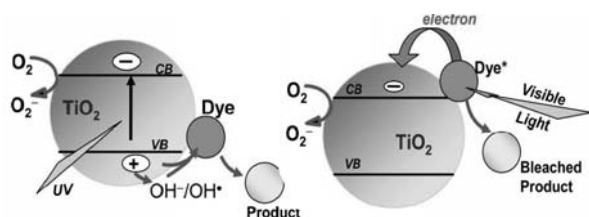
چکیده

پودر فلزات نقشی مهم در آشکارسازی و رفع آلودگی مواد آلاینده از محیط زیست به خود اختصاص داده است. در این میان نانوذرات آهن به عنوان ماده ای جدید در رفع آلودگی از محیط زیست بکار گرفته شده اند. بدین ترتیب راه حلی به صرفه و اقتصادی برای حل بسیاری از چالش های محیط زیستی در زمینه حذف آلودگی ها ابداع شده است. اکسیدهای فلزی نظیر در مقیاس نانومتری به عنوان موادی ارزان قیمت، قابلیت شرکت در فرآیندهای فتوکاتالیستی و رفع آلودگی را دارند. در این مقاله ضمن مرور خواص نانوذرات فلزی و اکسیدی در فرآیند رفع آلودگی از محیط زیست، فرآیند آلودگی زدایی توسط نانوذرات آهن فلزی مورد بررسی قرار گرفته و به عنوان نمونه فرآیند رفع آلودگی کروم ۶ ظرفیتی (Cr(VI)) توسط این نانوذرات شرح داده شده است.

مقدمه

در فرآیند رفع آلودگی های آلی از محیط های گوناگون مورد توجه هستند. از جمله این نانوذرات می توان به نیمه هادی هایی از قبیل دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید روی (ZnO) اشاره نمود. مواد یاد شده در دسترس و ارزان قیمت بوده و سمیت چندانی ندارند [۱۲ و ۱۳].

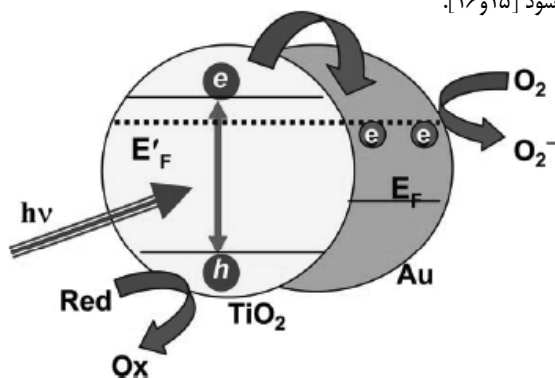
نانوذرات نیمه هادی به طور مستقیم و غیر مستقیم در فرآیندهای فوتوکاتالیستی شرکت می نمایند. این موضوع در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. انتقال بار نور القا در نانوخوشه های نیمه هادی [۶]

توزیع بار مورد نیاز در ذرات نیمه هادی هنگامی اتفاق می افتد که الکترون های سست آن ها برانگیخته شوند. الکترون هایی که در اثر برانگیختگی توسط نور تولید شده اند، به همراه حفره های موجود در سطح نانو ذره، قادر به اکسیداسیون و احیای مواد جذب سطحی شده هستند. به همین ترتیب کلونی های نانوذرات نیز باعث گسترش واکنش فوتوکاتالیستی می شوند. در این کارکرد، نانومواد نیمه هادی به عنوان واسطه های انتقالی بار بین مولکول های جذب سطحی شده عمل می کنند.

با طراحی و تولید نانوکامپوزیت های متشکل از یک فلز و یک نیمه هادی نظیر Ag/TiO_2 ، امکان بهبود خواص کاتالیستی فتوکاتالیست ها امکان پذیر می گردد (شکل ۲). برخورد با نیمه هادی به صورت غیر مستقیم باعث انتقال بار واسطه پر انرژی در مسیر دلخواه می شود. ترسیب یک فلز نجیب بر روی نانوذرات نیمه هادی عامل مهمی برای به حداکثر رساندن کارایی واکنش های فتوکاتالیستی به شمار می رود [۱۴]. عموماً چنین فرض می شود که فلزات نجیب (از قبیل پلاتین) به عنوان یک سینک برای بارهای تولید شده توسط نور عمل کرده و باعث انتقال بارها در فصل مشترک مولکول ها می شود [۱۵ و ۱۶].



شکل ۲. انتقال الکترون و تعادل لایه فرمی در یک نانوکامپوزیت فلزی نیمه هادی [۶]

در هزاره جدید، بشر به طور جدی با چالش پاک سازی منابع طبیعی از جمله آب و هوا روبروست [۱]. در این راستا دانشمندان کوشیده اند ضمن بهره گیری از فن آوری های نو و بهینه، آثار سوء توسعه بر محیط زیست را کاهش داده و به حداقل برسانند. نانو فناوری از جمله مهمترین این فناوری ها است که کاربردهای آن در همه جا با هزینه کمتر، دوام و عمر بیشتر، مصرف انرژی پایین تر، هزینه نگهداری کمتر و خواص بهتر همراه است. از این رو به کارگیری این دانش در عرصه مهندسی محیط زیست نیز، به سان دیگر جنبه های دانش بشری، با شتاب رو به توسعه گذارده است [۲].

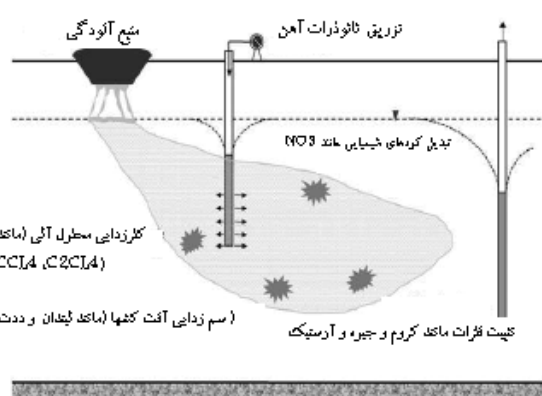
از جمله مهم ترین کاربردهای نانو فن آوری در محیط زیست می توان به استفاده از آن در کاهش انتشار آلاینده ها، رفع آلودگی و پایش محیط زیست، تولیدات سبز، تصفیه آب و غیره اشاره نمود [۳]. در فرآیند رفع آلودگی از محیط زیست، هم اکنون گزارش های بسیاری وجود دارند که از به کارگیری طیف وسیعی از نانو مواد در این زمینه حکایت دارند [۴ و ۵]. در این رابطه نانو فناوری خواهد توانست با بهره گیری از نانو ذرات نیمه هادی روش هایی جدید برای پاک سازی محیط زیست پیشنهاد نماید. در این قبیل فناوری ها، نانوذرات به عنوان کاتالیزور یا حس گر آلودگی مورد استفاده قرار می گیرند. به علاوه به کارگیری نور و امواج فراصوت، جهت فعال سازی این نانو ذرات، طراحی فناوری های اکسیداسیون سبز برای رفع آلودگی از محیط زیست را امکان پذیر نموده است. ویژگی های الکترونیکی و نوری وابسته به شکل و اندازه نانو ذرات، بایستی جدید و مهیج از مطالعات را برای محققین محیط زیست در راه شناخت نقش آن ها در فرآیند رفع آلودگی محیط زیست گشوده است [۶]. تمرکز فعلی این مطالعات بر فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون می باشد [۷]. تجاری شدن محصولاتی از قبیل شیشه های خودپالا، کاشی های گندزدا و فیلترهای مانع آلودگی، اولین موفقیت های نانو سیستم ها در کاربردهای محیط زیستی هستند [۸]. به حداکثر رساندن کارایی انتشار بارهای نورالقا در سیستم های نیمه هادی، هنوز هم به عنوان چالشی مهم در میان جوامع علمی مطرح می باشد. مطالعات پیشین عمدتاً بر روی قوانین و مکانیزم های واکنش های فوتوکاتالیستی در فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون متمرکز بوده است [۹-۱۱].

در این مقاله، کاربرد نانو ذرات فلزی در فرآیندهای رفع آلودگی مورد بررسی و بحث قرار گرفته است.

کاربرد اکسیدهای فلزی نانومتری در رفع آلودگی محیط

زیست

در حال حاضر نانوذراتی که به وسیله نور فعال می شوند به منظور استفاده



شکل ۳- ذرات آهن یا مقیاس نانو برای رفع آلودگی در محل. اخیراً محققان این ذرات را به عنوان تکنیک اصلاحی پیشنهاد نموده‌اند. مزایای کاربرد نانوذرات آهن عبارتند از:

(۱) اثر بر تبدیل مقادیر زیادی از آلاینده‌های محیط زیستی، (۲) ارزان قیمت بودن و (۳) غیرسمی بودن [۲].

عموماً به منظور شدت بخشیدن به واکنش و اطمینان از رشد یکسان بلورهای آهن، به میزان بیش از حد هیدرید بور نیاز نمی‌باشد. ذرات آهن پالادیمی از طریق خیساندن ملایم نانوذرات آهن با محلول اتانول حاوی ۱- وزنی از استات پالادیم ($[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$) تهیه می‌شود. این فرآیند باعث احیا و ترسیب پالادیم بر روی سطح آهن می‌شود. در روش‌های مشابه به منظور تهیه ذرات کامپوزیتی از آهن و پالادیم، آهن و آرگون، آهن و نیکل، آهن و کبالت، آهن و مس استفاده شده است [۲۱]. در شکل (۴) یک تصویر فتومیکروگراف گرفته شده از نانوذرات آهن توسط نوعی میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، نشان داده شده است.

اندازه‌گیری بیش از ۱۵۰ ذره محصول، نشان داد که قطر ۸۰ آن‌ها کم تر از ۱۰۰ نانومتر و قطر ۳۰ آن‌ها از ۵۰ نانومتر کم تر است. نانوذرات فلزی آهن آلودگی زده‌های قوی به حساب می‌آیند و دارای قابلیت آگلومره شدن با سطح خاک هستند. تحقیقات نشان داده‌اند که نانو ذرات کربنی به عنوان پشتیبانی برای آهن و کامپوزیت‌های دوفلزی (از قبیل آهن و نیکل) به شمار می‌روند [۲۲ و ۲۳].

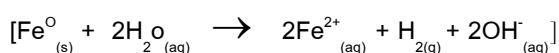
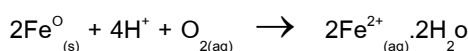


شکل ۴- فتومیکروگراف تهیه شده از یک دسته نانوذره آهن. طول میله میزان ۲۰۰ نانومتر است [۱].

محققین بسیار علاقه مندند با دست‌کاری سطح نانو ذرات توسط رنگ‌های آلی یا غیرآلی، حساسیت آن‌ها را از اشعه ماورای بنفش به سمت نور مرئی افزایش دهند؛ چرا که تنها ۵ درصد طیف نور را امواج ماورای بنفش تشکیل می‌دهند [۲].

کاربرد نانوذرات آهن فلزی در رفع آلودگی

آهن فلزی (Fe^0) از احیاکننده‌های متوسط با قابلیت واکنش با اکسیژن محلول (DO) و گاه آب بر اساس معادلات زیر می‌باشد [۱].



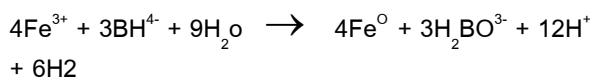
معادلات بالا، واکنش‌های خوردگی الکتروشیمیایی کلاسیکی هستند که در آن‌ها آهن در نتیجه مواجهه با اکسیژن و آب اکسید می‌شود. واکنش‌های خوردگی را می‌توان از طریق دست‌کاری شیمی محلول و یا ترکیب فلز شدت بخشید و یا از انجام آن ممانعت به عمل آورد.

از آغاز دهه ۹۰ میلادی، شیمی خوردگی آهن در فرآیندهای تصفیه مواد شیمیایی خطرناک و سمی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷ و ۱۸]. در این خصوص محققین بسیاری موضوع را بررسی و به نتایج مشابهی دست یافته‌اند. در این قبیل واکنش‌ها، آلاینده‌ای مانند تتراکلروان (C₂Cl₄)، الکترون‌های حاصل از اکسیداسیون آهن را به سرعت جذب نموده و احیای ماده به اتن در واکنش زیر به وقوع می‌پیوندد [۱]:



کاربردهای محیط زیستی آهن فلزی توسط بسیاری از محققین مورد بررسی و تایید قرار گرفته است. از جمله مزایای این فرایندها، هزینه نسبتاً پایین و عدم تشکیل ترکیبات سمی است [۱۹]. همچنین از این فناوری‌ها می‌توان جهت رفع آلودگی در محل استفاده نمود (شکل ۳) [۲].

عموماً نانوذرات را می‌توان با استفاده از هیدرید سدیم بور بعنوان یک احیاکننده‌ی کلیدی تهیه نمود. بعنوان مثال اگر NaBH_4 (۰/۲ مول) به محلول FeCl_3 و $0.5\text{H}_2\text{O}$ مولار به نسبت حجمی ۱:۱ اضافه شود، نانوذرات آهن از طریق واکنش زیر تولید می‌شود [۲۰].



حذف کروم؛ رویکردی از کاربردهای نانوذرات آهن فلزی

رفع آلودگی از آب های زیرزمینی توسط نانو ذرات در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کروم (Cr) آلاینده اصلی آب های زیرزمینی به شمار می رود. این ماده به طور گسترده در فرآیندهای صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد. کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) ماده ای سمی و سرطانزا برای انسان و حیوانات به شمار می رود. در این میان کروم سه ظرفیتی (Cr(III)) دارای سمیت کم تر و نیز قابلیت تحرک کم تری نسبت به کروم شش ظرفیتی و قاعدتاً دارای خطر کم تری می باشد. بنابراین فرآیند کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی دارای مزایای فراوانی برای محیط زیست و روشی مناسب برای از میان بردن آلودگی از مناطق آلوده به شمار می رود [۲۵].

محققین بسیاری بر رفع آلودگی کروم شش ظرفیتی تمرکز نموده و روش های تصفیه فراوانی در این خصوص توسعه یافته است. در این زمینه جذب سطحی فیزیکی شیمیایی مورد مطالعه و بررسی گسترده قرار گرفته است. با این وجود این فرآیندها پرهزینه بوده و تنها موجب انتقال کروم سمی می شود اما در حذف آن توفیقی ندارد. از سوی دیگر حذف آلودگی به روش بیولوژیکی به وسیله باکتری ها یا سایر عوامل زیستی به طور قابل ملاحظه ای قادر به کاهش آلودگی ناشی از کروم شش ظرفیتی بوده و از نظر اقتصادی نیز به صرفه است [۲۶]؛ اما رشد باکتری ها خود عاملی محدود کننده می باشد. احیا کننده های شیمیایی مختلفی با کارایی و سرعت بالا جهت حذف کروم شناخته شده اند. بسیاری از این احیا کننده ها از قبیل، آهن فلزی و غیره در گذشته نیز استفاده شده اند [۲۷ و ۲۸]. در این میان به نظر می رسد آهن فلزی از بهترین و کارآمدترین این مواد باشد [۲۹].

آهن فلزی، احیا کننده مهمی برای کروم ۶ ظرفیتی به شمار می رود. این ماده به منظور حذف آلودگی از قسمت های آلوده و تبدیل کروم ۶ ظرفیتی به کروم ۳ ظرفیتی غیر سمی به کار می رود. مطالعات نشان داده اند در دوز ۰/۴ گرم بر لیتر، ۱۰۰ درصد کروم ۶ ظرفیتی (۲۰ میلیگرم بر لیتر) به کروم ۳ ظرفیتی تبدیل شده است.

در سال ۱۹۹۵ پاول و همکارانش دریافتند که ساز و کار کاهش ظرفیت کروم شش ظرفیتی به وسیله آهن فلزی، فرآیندی چرخه ای و شامل چندین واکنش خردگی الکترو شیمیایی است. آلوتیز و شر نیز در سال ۲۰۰۲ تاثیر میزان غلظت آهن فلزی و اسیدیته را بر روی سرعت احیا کروم ۶ ظرفیتی توسط آهن فلزی بررسی نمودند [۲۵].

اخیراً ثابت شده است نانو ذرات آهن فلزی، به دلیل فعالیت سطحی بسیار زیاد خود، به شدت نرخ احیای آلاینده را افزایش می دهند. نانو ذرات تازه تشکیل، به دلیل تمایل به واکنش سریع با محیط اطراف از قدرت احیا کنندگی بالایی برخوردار هستند [۳۰].

تحقیقات اخیر آزمایشگاهی به طور گسترده ای، نانوذرات آهن را به عنوان احیاکننده یا کاتالیزوری قوی برای از میان بردن محدوده وسیعی از آلاینده های محیط زیستی شامل ترکیبات آلی کلرینه شده و یون های فلزی مدنظر قرار داده اند [۲۴]. در جدول (۱) نمونه هایی در این خصوص آورده شده است [۱]. تقریباً تمامی هیدروکربن های هالوژنه را می توان از طریق نانوذرات آهنی و به منظور تشکیل هیدروکربن ها، احیا نمود. مدارک نمونه نشان می دهند که مواد بر پایه آهن در جابه جایی بسیاری دیگر از آلاینده ها شامل آنیون ها (از قبیل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و NO_3^- ، فلزات سنگین از قبیل نیکل و جیوه و رادیونوکلئیدها (از قبیل ^{232}UO) دارای کاربردی موثر هستند.

جدول ۱. آلاینده های معمول محیط زیست که توسط نانوذرات آهن امکان حذف آن ها از محیط وجود دارد

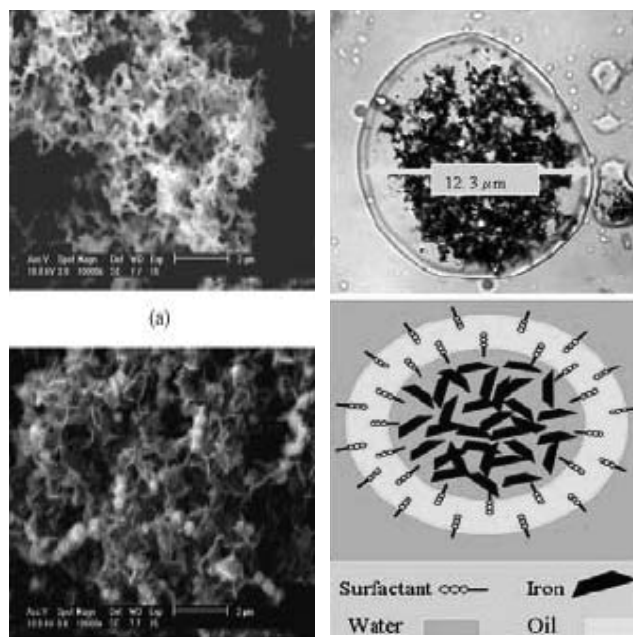
متان های کلرینه	تری هالومتان ها
(CCl_4)	(CHBr_3)
(CHCl_3)	(CHBr_2Cl)
(CH_2Cl_2)	(CHBrCl_2)
(CH_2Cl)	اتن های کلرینه
بنزن های کلرینه	(C_2Cl_4)
(C_2Cl_2)	(C_2HCl_3)
(C_2HCl_2)	($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$)
($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$)	($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$)
($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$)	($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$)
($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$)	سایر هیدروکربن های پلی کلرینه
آفت کش ها	PCBs
DDT($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$)	Dioxins
($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$)	($\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}$)
رنگ های آلی	سایر آلاینده های آلی
($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{NaO}_5\text{S}$)	(NDMA) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$)
($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4$)	TNT($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$)
($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{NaO}_5\text{S}$)	آنیون های غیر آلی
Acid Red Arsenic	($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
فلزات سنگین	(AsO_4^{3-})
(Hg_{2+})	(ClO_4^-)
(Ni_{2+})	(NO_3^-)
(Ag_+)	
(Cd_{2+})	

نتیجه گیری

واکنش های مبتنی بر فرآیند خوردگی از گذشته جهت رفع آلودگی و حفظ محیط زیست مورد استفاده بوده است. ظهور نانو فناوری و امکان تولید نانو ذرات فلزی نظیر نانو ذرات آهن فلزی موجب انقلابی در رفع آلودگی ها شده است. احیای کروم ۶ ظرفیتی به کروم ۳ ظرفیتی از کاربردهای مهم ذرات نانومتری آهن است. نانو ذرات اکسیدهای فلزی نیمه هادی نظیر دی اکسید تیتانیم دارای قابلیتی منحصر به فردی در ظهور خاصیت فتوکاتالیزوری بوده و از اقبال فزاینده ای جهت احیای آلودگی های در تماس به سطح این مواد برخوردارند.

فهرست منابع

1. Wei-xian Zhang;2003; Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview; Journal of Nanoparticle Research. 2003 ,332–323 :5.
۲. آزاده اخوان بلورچیان، محمدرضا کمالی ومحمدحسین گلشنی، نانو فناوری و کاربرد آن در مهندسی محیط زیست، فصل نامه دنیای نانو، شماره ۱۲، سال چهارم، بهار ۱۳۸۷.
- 3 . Kong; J.; et al. Science 17 .625–622 ;287 ;2000.
- Cui; Y.; Wei; Q.; Park; H.; Lieber; C. M. Science ;2001 1292–1289;293.
- 4 . Kamat; P. V.; Huehn; R.; Nicolaescu; R. J. Phys. Chem. B. 794–788 ;106 ;2002.
- 5 . Subramanian; V.; Wolf; E.; Kamat; P. V. J. Phys. Chem. B 446;11–439;11 ;105 ;2001.
- 6 . PrashantV. Kamat, Dan Meisel;2003; Nanoscience opportunities in environmental remediation; C. R. Chimie 1007–999 6.
- 7 . P.V. Kamat, D. Meisel, Nanoparticles in Advanced Oxidation Processes, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 282 (2002) 7.
- 8 . A. Fujishima, K. Hashimoto, T.Watanabe, TiO₂ photocatalysis. Fundamentals and Applications, Bkc, Inc. Tokyo, Japan, 1999.
- 9 . P.V. Kamat, Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces, Chem. Rev. 93 267 (1993).
- 10 . M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev. (1995) 95 69.



شکل ۶. تصویر گرفته شده توسط ESEM از نانوذرات آهن قبل از واکنش (a) و پس از واکنش (b)

شکل ۵. نانو ذرات آهن فلزی آگلومره {۳۱}.

از سوی دیگر آگلومره شدن سریع نانو ذرات آهن، به نوبه خود، باعث تولید ذرات درشت و کاهش سریع فعالیت نانو ذرات می شود. از این رو طراحی فرآیندی جدید برای افزایش پایداری نانو ذرات آهن فلزی ضروری می باشد. در این خصوص راونیدران و همکارانش در سال ۲۰۰۳ نشان دادند که می توان از آهار به عنوان ماده ای مناسب جهت اصلاح این نقیصه در نانوذرات آهن در محیط های آبی استفاده نمود (شکل ۶).

هی و ژائو در سال ۲۰۰۵ گروهی جدید از نانوذرات کامپوزیتی دوفلزی پایدار شده توسط آهار را معرفی نمودند. در این مواد آهار از آگلومره شدن نانوذرات جلوگیری می کند.

واکنش احیای کروم شش ظرفیتی و ترسیب توامان کروم (III) و آهن (III) به ترتیب زیر است [۳۰]:

گام اول در انجام این واکنش ها، آماده سازی آهن فلزی یا پایدار کردن نانوذرات آهن فلزی بوسیله آهار می باشد. تحقیقات هم اکنون در موارد زیر در جریان است:

- ۱- تعیین مشخصات آهن فلزی توسط میکروسکوپ الکترونی مجهز به اسکن محیطی (ESEM)
- ۲- کمی کردن اثر دوز نانوذرات آهن فلزی
- ۳- مقایسه کارایی احیای کروم ۶ ظرفیتی توسط انواع مختلف ذرات آهن فلزی
- ۴- آنالیز فرآیند واکنش از لحاظ الکتروشیمیایی

- 23 . Ponder S., J.G. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig, L. Davis, N. Edelstein, W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, D.K. Shuh & T.E. Mallouk. 2001. Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chem. Mater.* ,(2)13 486–479.
- 24 . Lien H., 2000. Nanoscale bimetallic particles for dehalogenation of halogenated aliphatic compounds. Unpublished Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania.
- 25 . Bowman, R.S., 2003. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. Microporous and Buerge, I.J., Hug, S.J., 1999. Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.*, -33:4285 4291.
- 26 . Chen, J.M., Hao, O.J., 1998. Microbial chromium(VI) reduction. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, 251-28:219.
- 27 . Hua, B., Deng, B., 2003. Influences of water vapor on Cr(VI) reduction by gaseous hydrogen sulfide. *Environ. Sci. Technol.*, 4777-37:4771.
- 28 . Buerge, I.J., Hug, S.J., 1999. Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.*, 4291-33:4285.
- 29 . Alowitz, M.J., Scherer, M.M., 2002. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, 306-36:299.
- 30 . NIU Shao-feng, LIU Yong, XU Xin-hua, LOU Zhang-hua, 2005 , Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles, *Journal of Zhejiang University SCIENCE*
- 31 . Beshoy Latif, August 2006, Nanotechnology for Site Remediation: Fate and Transport of Nanoparticles in Soil and Water Systems, University of Arizona, U.S. Environmental Protection Agency.
- 11 . N. Serpone, Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1 (1997) 104.
- 12 . Zhang; W.-X.; Wang; C.-B.; Lien; H.-L. *Catal. Today* 395–387 ;40 ;1998.
- 13 . Elliott; D. W.; Zhang; W.-X. *Environ. Sci. Technol.* 4926–4922 ;35 ;2001
- 4 . 1A.J. Bard, Design of semiconductor photoelectrochemical systems for solar energy conversion, *J. Phys. Chem.* 172(1982) 86.
- 15 N. Chandrasekharan, P.V. Kamat, Improving the photoelectrochemical performance of nanostructured TiO₂ films by adsorption of gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 10851 (2000) 104.
- 16 . V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Green emission to probe photoinduced charging events in ZnO–Au nanoparticles. Charge distribution and Fermi-level equilibration, *J. Phys. Chem. B* (2003) 107 7485–7479.
- 17 . Gillham R.W. & S.F. O'Hannesin, 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 967–958 ,32
- 18 . O'Hannesin S.F. & R.W. Gillham, 1998. Long-term performance of an in situ 'ironwall' for remediation of VOCs. *GroundWater* 170–164 ,36.
- 19 . EPA (US Environmental Protection Agency), 2003c. Databases of innovative technologies. <http://www.epa.gov/tio/databases>
- 20 . Wang C. & W. Zhang, 1997. Nanoscale metal particles for dechlorination of PCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 2156–2154 ,(7)31.
- 21 . Xu Y. & W. Zhang, 2000. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes. *Indus. Eng. Chem. Res.* 2244–2238 ,(7)39.
- 22 . Ponder S.M., J.G. Darab & T.E. Mallouk, 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 2569–2564 ,34.