

PARTICULE DE FIER ZERO-VALENT PENTRU DECOLORAREA COLORANȚILOR AZOICI DIN APA REZIDUALĂ TEXTILĂ

Alexandre Loukanov, *Catedra de Geoecologie, Universitatea de Mine și Geologie “St. Ivan Rilski”*, Sofia 1700, BULGARIA

Nikolay Petrov, *Catedra de Geoecologie, Universitatea de Mine și Geologie “St. Ivan Rilski”*, Sofia 1700, BULGARIA

Anatoli Angelov, *Catedra de Geoecologie, Universitatea de Mine și Geologie “St. Ivan Rilski”*, Sofia 1700, BULGARIA

Seiichiro Nakabayashi, *Catedra de Chimie, Facultatea de Științe, Universitatea Saitama, Saitama 338-8570, JAPAN*

ZERO-VALENT IRON NANOPARTICLES FOR DECOLORIZATION OF AZO DYES FROM TEXTILE WASTEWATER

Alexandre Loukanov, *Dept. of Eng. geoecology, University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”*, Sofia 1700, BULGARIA

Nikolay Petrov, *Dept. of Eng. geoecology, University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”*, Sofia 1700, BULGARIA

Anatoli Angelov, *Dept. of Eng. geoecology, University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”*, Sofia 1700, BULGARIA

Seiichiro Nakabayashi, *Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University, Saitama 338-8570, JAPAN*

ABSTRACT: Lucrarea de față a fost realizată pentru decolorarea negrului Reactiv 5, care este un colorant azoic prezent în apele reziduale textile prin nanoparticule de fier zerovalent sintetic (ZVIN). Nanoparticulele (< 100 nm) discutate apar sub forma unei structuri tipice de miez-înveliș (core-shell). Miezul este alcătuit din fier zero-valent sau metalic, iar învelișul este format din oxizi de fier (II) și fier (III). În condiții ambientale nanoparticulele de fier zerovalent sunt reactive în apă și servesc ca un donor excelent de electroni, ceea ce le face un material versatil pentru tratarea coloranților azoici. Se poate concluziona că eficiența distrugerii a fost sporită prin doză de nanoparticule de fier zerovalent și timp de reacție datorită suprafeței mari și activității interioare mari. Rata constantă de reacție crește puternic odată cu scăderea pH-ului soluției. Aceste descoperiri au demonstrat îndepărtarea rapidă a coloranților azoici din apele reziduale prin tratamentul cu nanoparticule de fier zerovalent.

CUVINTE-CHEIE: nanoparticule de fier zerovalent, Negru reactiv 5, decolorare a coloranților azoici

ABSTRACT: The present work was conducted for decolorization of Reactive black 5, which is an azo dye occurred in the textile wastewater, by synthetic zero-valent iron nanoparticles (ZVIN). The nanoparticles (< 100 nm) discussed in this contribution exhibit in a typical core-shell structure. The core consists primarily of zero-valent or metallic iron, while the shell is formed from iron (II) and iron (III) oxides. Under ambient condition ZVIN are fairly reactive in water and can serve as an excellent electron donor, which makes them versatile material for treatment of azo dyes. It could be concluded that the destruction efficiency were enhanced with ZVIN dosage and reaction time due to the high surface area and high inherent activity. The reaction rate constant strongly increases with decreasing pH of the solution. These findings demonstrated the fast removal of azo-dyes compound in wastewaters by treatment with NZVI.

KEY WORDS: Zero-valent iron nanoparticles, Reactive black 5, Azo dye decolorization

1. INTRODUCERE

Industria textilă suferă din cauza cantităților mari de ape reziduale care sunt foarte colorate cu diverși compuși cum ar fi chimicalele auxiliare organice, sărurile anorganice, metalele grele și detergenții neionici (Pekakis et al. 2006, Mantzavinos și Psillakis 2004). Coloranții sintetici sunt în general rezistenți la biodegradarea oxidativă din moment ce sunt realizați pentru a avea o rezistență ridicată la spălarea cauzată de oxidarea chimică, biologică și indusă de lumină. Dintre cele 10,000 de tipuri diferite de pigmenți disponibili, coloranții azoici reprezintă peste 50 % din coloranții textili folosiți în industrie (Tang și An 1995). Unele studii care folosesc noroi activat sugerează că biotransformarea este înceată pentru coloranții azoici solubili în apă (Hitz et al. 1978). Coloranții azoici se caracterizează prin legături duble azot-azot (-N=N-), rapiditate superioară la materialul aplicat și stabilitate fotolitică mare. Culoarea și toxicitatea lor influențează calitatea apei și eficiența anumitor tehnici de tratare a apei. Stabilirea de tehnologii de îndepărtare pentru coloranții azoici este o problemă urgentă. Un singur tratament nu poate totuși elimina toate substanțele contaminante din apa reziduală.

Folosirea nanoparticulelor de fier zero-valent pentru decontaminarea agenților de contaminare din sol și apă a fost subiect pentru multe studii. Majoritatea studiilor asupra degradării chimicalelor organice s-au concentrat pe inițierea unor mecanisme reducătoare (Tratnyek et al. 2002). Scopul acestei lucrări este să demonstreze utilizarea nanoparticulelor de fier zero-valent pentru decolorarea negrului reactiv 5 (RB 5) ca un colorant azoic reprezentativ în apele reziduale textile. La temperatura ambientală și condiții de pH mediu și acid, fierul elementar oxidează ușor fierul feros și eliberează doi electroni. Acești electroni încep să funcționeze pentru transformarea grupării azoice în grupare amino. Distrugerea legăturii azoice din cromoforul RB 5 duce la decolorarea soluției de apă contaminată.

1. INTRODUCTION

The textile industry suffers from the generation of large quantities wastewater that is highly colored with various compounds such as organic auxiliary chemicals, inorganic salts, heavy metals and non-ionic surfactants (Pekakis et al. 2006, Mantzavinos and Psillakis 2004). The synthetic dyes are generally resistant to oxidative biodegradation since they are designed to exhibit high resistance to fading caused by chemical, biological and light-induced oxidation. Amongst the 10,000 different dyes and pigments available, azo dyes constitute over 50 % of all textile dyes used in the industry (Tang and An 1995). Some studies using activated sludge suggest that biotransformation is slow for water-soluble azo dyes (Hitz et al. 1978). Azo dyes are characterized by nitrogen to nitrogen double bonds (-N=N-), superior fastness to the applied fabric and high photolytic stability. Their color and toxicity influence the quality of water and the efficiency of some water treatment techniques. Establishing removal technologies for azo dyes is an urgent problem. One single treatment however can not eliminate all contaminants in waste water.

The use of zero-valent iron nanoparticles for decontamination of common soil and water contaminants has been the subject of many studies. Most studies of the degradation of organic chemicals have focused on the initiation of reductive mechanisms (Tratnyek et al. 2002). The aim of this work is to demonstrate the utilization of ZVIN for decolorization of reactive black 5 (RB 5) as a representative azo dyes in the textile wastewater. Under ambient temperature and mild and acid pH conditions the elemental iron slowly oxidizes to ferrous iron and releases two electrons. These electrons begin to function of transformation of the azo- to amine-group. The destruction of the azo bond in the chromophore of RB 5 leads to decolorization of the contaminated waste solution.

2. SECȚIUNE EXPERIMENTALĂ 2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Chimicale

Toți reactivii chimici (FeCl_3 , NaOH , NaBH_4 , acid hidrocloric, Negru Reactiv 5) sunt obținuți din Sigma-Aldrich. Chimicalele sunt de grad reactiv analitic. Soluțiile au fost preparate prin dizolvarea unor cantități adecvate de compuși din apa distilată. Apa a fost purificată cu un distilator (model Robotika DS-10).

2.2. Sinteza nanoparticulelor de fier zero-valent.

Particulele de mărimea nano au fost sintetizate prin reducerea clorurii de fier (III) cu soluție alcalină de borohidrid de sodiu. Soluție apoasă 0.1 M FeCl_3 a fost adăugată prin picurare unei soluții apoase preparate proaspăt 0.16 M NaBH_4 la temperatura camerei ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) și la presiunea aerului înconjurător. Reacția a fost ținută la dispozitivul magnetic de amestecare timp de 30 min. Prepararea soluțiilor și schema de reacție sunt prezentate în Fig. 1. Rezultatul este formarea rapidă de precipitate negre fine de nanoparticule cu fier zero-valent.

2.1. Chemicals

All chemical reagents (FeCl_3 , NaOH , NaBH_4 , hydrochloric acid, Reactive Black 5) are obtained from Sigma-Aldrich. The chemicals are of analytical reagent grade. The solutions were prepared by dissolving of adequate quantities compound in distilled water. Water was purified by a water distiller (model Robotika DS-10).

2.2. Synthesis of Zero Valent Iron Nanoparticles.

Nano sized particles were synthesized by reduction of iron (III) chloride with alkaline solution of sodium borohydrid. 0.1 M FeCl_3 aqueous solution was added drop wise to a freshly prepared 0.16 M NaBH_4 aqueous solution at room temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) and ambient air pressure. The reaction was kept under magnetic stirrer for 30 min. The preparation of solutions and reaction scheme are shown on Fig. 1. The result is rapid formation of fine black precipitates of zero-valent iron nanoparticles.

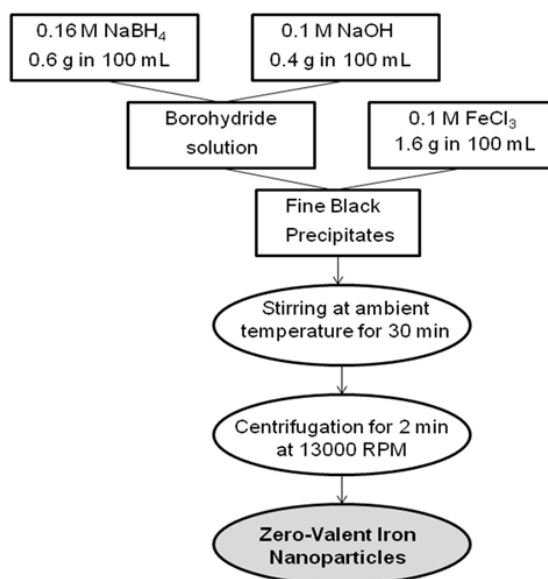
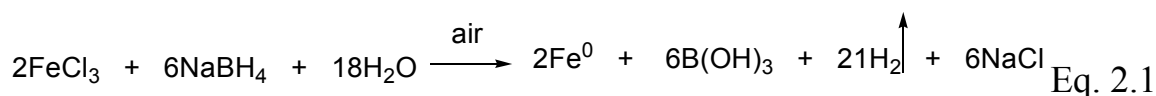


Figura 1. Schema procedurii experimentale pentru prepararea nanoparticulelor de fier zero-valent prin reducere apoasă. Procedura a inclus următoarele etape: (i) borohidrid de sodiu (NaBH_4 , 0.6 g) solid este dizolvat în 100 mL de soluție de NaOH 0.1 M (0.16 M NaBH_4 în 0.1 M NaOH). (ii) 1.6 g de FeCl_3 anhidră este dizolvată în 100

mL apă distilată (0.1 M FeCl₃). Precursorul NaBH₄ ar putea fi făcut fie în apă fie în soluție de NaOH; totuși NaBH₄ este instabilă în apă și poate duce rapid la pierderea puterii de reducere. Adăugarea de FeCl₃ la soluția de NaBH₄ în prezența amestecării magnetice puternice a dus la un precipitat negru de Fe⁰ potrivit reacției (Eq. 2.1). Particulele au fost spălate de 3 ori cu apă distilată (pH ~ 7) și depozitate sub formă de concentrat de 4 mg Fe/ml la pH neutru în frigider la < 4 °C.

Figure 1. Scheme of the experimental procedure for preparation of zero-valent iron nanoparticles by aqueous reduction. The procedure involved the following steps: (i) sodium borohydride (NaBH₄, 0.6 g) solid is dissolved in 100 mL of 0.1 M NaOH solution (0.16 M NaBH₄ in 0.1 M NaOH). (ii) 1.6 g of anhydrous FeCl₃ is dissolved into 100 mL distilled water (0.1 M FeCl₃). NaBH₄ precursor might be made either in water or NaOH solution; however NaBH₄ is unstable in water and can quickly result in a loss of reduction power. Addition of FeCl₃ to NaBH₄ solution in the presence of vigorous magnetic stirring resulted in black precipitation of Fe⁰ according to the reaction (Eq. 2.1). The particles were washed 3 times with distilled water (pH ~ 7) and stored as a 4 mg Fe/ml concentrate at neutral pH in a refrigerator at < 4 °C.



2.1. Degradarea Negrului Reactiv 5

Pentru a testa activitatea de degradare a nanoparticulelor de fier zero-valent, 4 mg de precipitat a fost amestecat cu 100 mL soluție de RB 5 (conc. 5 mg/ml). În toate experimentele, spectrele de absorbție optică au fost măsurate cu un spectrofotometru Spektromom 410 (Ungaria) la o lungime de undă fixată de 600 nm. Eficiența decolorării și degradării a fost calculată ca:

2.1. Degradation of Reactive Black 5

To test the degradation activity of ZVIN, 4 mg precipitate was mixed with 100 mL solution of RB 5 (conc. 5 mg/ml). In all experiments the optical absorbance spectra were measured by spectrophotometer Spektromom 410 (Hungary) at fixed wavelength of 600 nm. The decolorization and degradation efficiency have been calculated as:

$$D = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 2.2}$$

unde C₀ este concentrația inițială a colorantului și C este concentrația colorantului după tratarea cu nanoparticule de fier zero-valent în intervalul de timp selectat. Toate testele de distrugere au fost realizate la rata constantă de amestecare (500 rpm) la temperaturi ambientale (25 °C) și mai ridicate (>40 °C).

where C₀ is the initial concentration of dye and C is the concentration of dye after treatment with ZVIN in selected time interval. All destruction tests were performed at constant stirring rate (500 rpm) at ambient (25 °C) and higher (>40 °C) temperatures.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚIE

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Caracterizarea nanoparticulelor de fier zero-valent

Particulele de fier zero-valent sunt sintetizate prin reducere apoasă cu borohidrid de sodiu care nu permite controlul mărimii și

3.1. Characterization of zero-valent iron nanoparticles

The zero-valent iron nanoparticles are synthesized by aqueous reduction with sodium borohydride, which does not enable

morfologiei lor. Acest rezultat este demonstrat în **Fig.2A**, unde micrograful SEM al nanoparticulelor de Fe⁰ sintetic a indicat distribuția lor polidispersată. Analiza la micrograf confirmă că nanoparticulele de fier zero-valent nu apar ca nanoparticule discrete, ci mai degrabă ca agregate cu diametru mediu de aproximativ 60-70 nm (**Fig. 2B**).

to control their size and morphology. This result is demonstrated on **Fig.2A**, where SEM micrograph of synthetic Fe⁰ nanoparticles showed their polydispersed size distribution. The micrograph analysis confirms that ZVIN do not appear as discrete nanoparticles, rather as aggregations with average diameter about 60-70 nm (**Fig. 2B**).

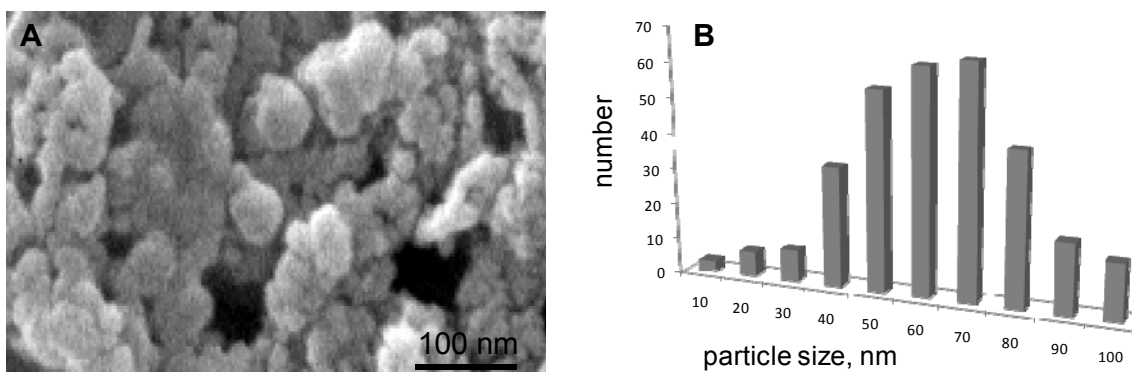


Figura 2. (A) Micrograful SEM de agregate de nanoparticule de fier zero-valent. (B) Distribuția polidispersată. Scara = 100 nm.

Figure 2. (A) SEM micrograph of aggregations of ZVIN. (B) Polydisperse size distribution. Scale bar = 100 nm.

Agregarea particulelor se datorează probabil forțelor magnetice care au apărut între particule. Acest rezultat este asemănător cu cel raportat în literatură (Shao-feng et al. 2005, Kanel et al. 2006). Reacția nanoparticulelor de fier zero-valent cu RB 5 este realizată prin spargerea celei mai slabe grupări azoice din moleculă (**Fig. 3A**). Legătura N=N bond este mai slabă decât C-C iar gruparea azoică este mai ușor de distrus în comparație cu alte grupări, în special structurile cu inele aromatice. Se știe că gruparea –N=N– a colorantului este motivul principal pentru culoarea sa vizibilă. Lungimile de undă maxime vizibile pentru absorbție ale RB 5 este 600 nm, așa cum se observă în **Fig. 3B**. A fost studiată degradarea sistemului Fe-H₂O-RB 5. Am observat că absorbanta vizibilă a soluției de degradare scade.

The particles aggregation is probably due to the magnetic forces which occurred between the particles. This result is similar to those reported in the literatures (Shao-feng et al. 2005, Kanel et al. 2006). The reaction of ZVIN with RB 5 is pursued with breaking of weakest azo group in the molecule (**Fig. 3A**). The N=N bond is weaker than the C-C and the azo group is easier for destruction in comparison with other groups, especially the aromatic ring structures. It is well known that –N=N– group of the dye is the basic reason for its visible color. The maximum visible absorption wavelengths of RB 5 is 600 nm respectively, as it is shown on **Fig. 3B**. Degradation of Fe-H₂O-RB 5 system was studied. We observed that the visible absorbance of the degradation solution become lower.

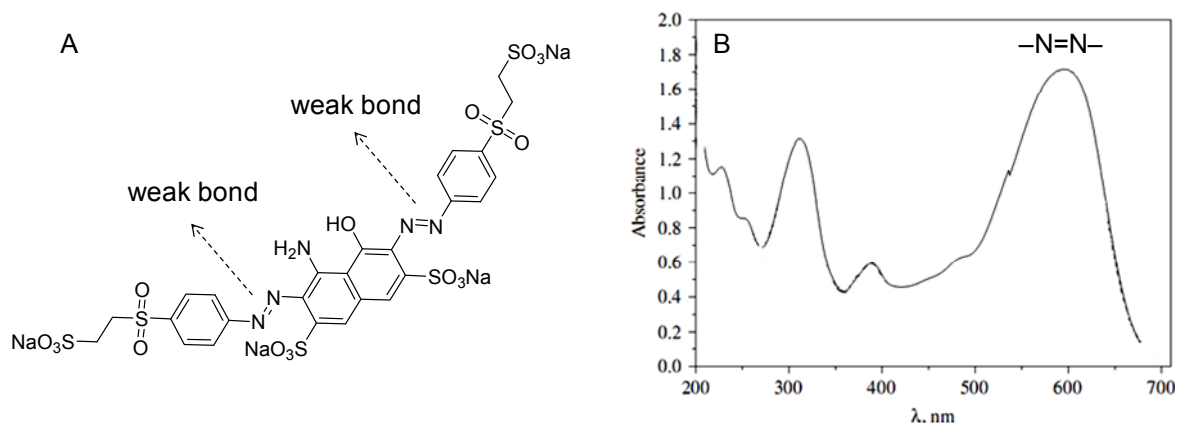


Figure 3. (A) Chemical structure, and (B) UV-VIS absorption spectrum of Reactive Black 5.

Distrușgerea legăturii azoice în RB 5 duce la decolorarea soluției de colorant. În condiții ambientale, nanoparticulele de fier zero-valent sunt reactive în apă și servesc ca un donator excelent de electroni, ceea ce le face un material versatil de remediere. Molecula colorantului primește electroni de la fier (vezi **Fig. 4A**) și se combină cu H^+ de la acid pentru a forma un produs de tranziție. În această reacție particula de fier este oxidată în timp ce molecula de RB 5 este redusă. În plus, în prezența Fe^0 , gruparea azoică este convertită la amine aromatice cum se indică în **Fig. 4B**. Acești compuși modifcați sunt ușor degradați de microorganisme (Nam și Tratnyek 2000).

The destruction of the azo bond in the RB 5 leads to decolorization of the dye solution. Under ambient conditions ZVIN is fairly reactive in water and can serve as an excellent electron donor, which makes it a versatile remediation material. The dye molecule receives electrons from the iron (see **Fig. 4A**) and combined with H^+ from the acid to form the transitional product. In this reaction the iron particle is oxidized while RB 5 molecule is reduced. Additionally, in the presence of Fe^0 , the azo group is converted to aromatic amines as it is shown on **Fig. 4B**. Such modified compounds are easily degraded by microorganisms (Nam and Tratnyek 2000).

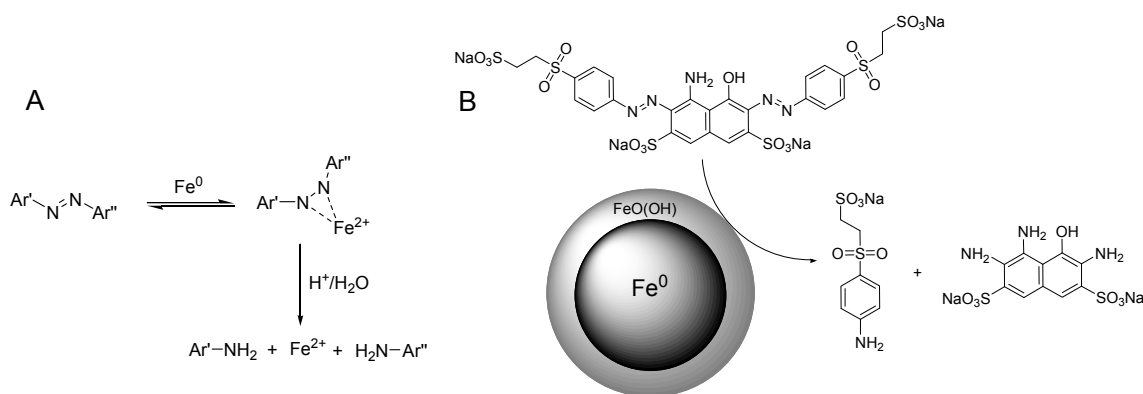


Figure 4. Decolorisation of reactive black 5 in the presence of ZVIN. A) Degradation mechanism in Fe^0-H_2O system. B) The core-shell model of ZVIN. The core consists of mainly zero-valent iron and provides the reducing power for reaction with azo-group from the textile wastewater. The shell is largely iron oxides/hydroxides formed from the oxidation of zero-valent iron.

Potrivit modelului miez-înveliș, învelișul According to the core-shell model, the mixed

oxidului de fier cu valență mixtă este insolubil în condiții de pH neutru și poate proteja miezul Fe^0 de o posibilă oxidare viitoare rapidă. Reactivitatea ridicată se datorează suprafeței totale mari, densității mai mari de zone reactive pe suprafețele particulei.

Raportul concentrațiilor (C/C_0) a fost calculat pentru a evalua degradarea coloranților. Curbele de decolorare sunt prezentate în **Fig. 5**. Procesul este puternic influențat de pH. Molecula de RB 5 există ca un anion în apă în jurul și peste pH 7, din cauza disocierii ionului de sodiu (**Fig. 5A**). Rata de decolorare este mai înceată până când reacția ajunge la un echilibru, unde practic nu se mai observă nicio schimbare. După adăugarea a 50 ml de acid hidroclic la amestecul de reacție (volum = 100 mL) absorbanta a fost redusă cu peste 90 % în câteva minute (**Fig. 5B**). Rata reacției ireversibile este mult mai rapidă rate. Rezultatele degradării observate la pH inițial 7.5 și 1.8 indică faptul că cinetica degradării și eficiența îndepărtării finale a indicate RB 5 au crescut odată cu scăderea pH-ului soluției. Creșterea concentrației ionilor de hidrogen va spori reacțiile de degradare prin reducere a compușilor azoici din cauză că ionii de hidrogen sunt implicați în reacția reducătoare prin nanoparticule de fier zero-valent.

valence iron oxide shell is largely insoluble under neutral pH conditions and may protect Fe^0 core from future rapid oxidation. The high reactivity is due to the large overall surface area, greater density of reactive sites on the particle surfaces.

The concentration ratio (C/C_0) was calculated to evaluate the degradation of the dyes. Decolorization curves are shown on **Fig. 5**. The process is strongly influenced by pH. RB 5 molecule exists as an anionic in water at around and above pH 7, because of the dissociation of sodium ion (**Fig. 5A**). The decolorization rate is slower till the reaction reaches a equilibrium, where practically no any changes are observed. After adding of 50 ml hydrochloric acid to the reaction mixture (volume = 100 mL) the absorbance was reduced greater than 90 % in a few minutes (**Fig. 5B**). The rate of the irreversible reaction is much faster. The observed degradation results at initial pH 7.5 and 1.8 indicate that the degradation kinetics and the final removal efficiency of RB 5 increased with a decreasing of solution pH. The increase in concentration of hydrogen ions would enhance the reduction degradation reactions of azo-compounds because hydrogen ions are involved in the reductive reaction by ZVIN.

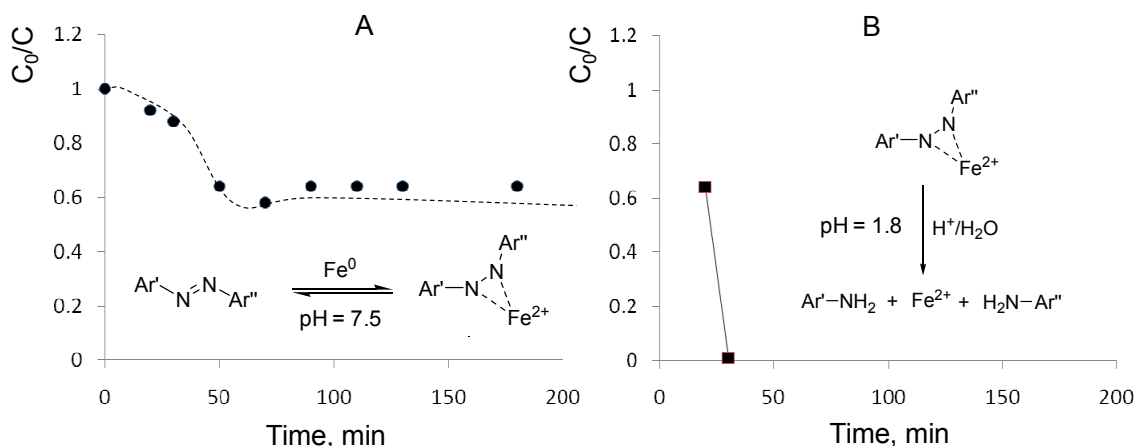


Figure 5. Kinetics of reactive black degradation at different pH = 7.5 (A) and 1.8 (B) at room temperature.

Constanta cineticii degradării RB 5 crește odată cu creșterea temperaturii de reacție. Este necesară numai o energie activată scăzută pentru a rupe gruparea azoică cu nanoparticule

The degradation kinetic constant of RB 5 increases with increasing of reaction temperature. Only a small activated energy is needed to break the azo-group with ZVIN,

de fier zero-valent, sugerând un efect al temperaturii scăzute pentru reacția de descompunere.

suggesting a small temperature effect for the decomposition reaction.

4. CONCLUZIE ȘI PERSPECTIVE

S-a studiat cinetica degradării reducătoare a Negrului Reactiv 5 cu nanoparticule de fier zero-valent în soluție apoasă. Rezultatul a indicat că degradarea este foarte eficientă în condiții de pH acid timp de câteva minute. Aciditatea soluției, temperatura și cantitatea de fier (respectiv suprafața sa) sunt factori care influențează foarte mult ratele de degradare. Aceste rezultate au elucidat clar că Negrul Reactiv 5 poate fi decolorat rapid folosind nanoparticule de fier zero-valent și deci folosirea acestor oxizi nanostructurați ar putea facilita îndepărtarea coloranților azoici din apele reziduale.

4. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

The reducing degradation kinetic of Reactive Black 5 by zero-valent iron nanoparticles in aqueous solution was studied. The result showed that degradation is high effective in acidic pH conditions for few minutes. The solution acidity, temperature and iron quantity (respectively its surface area) are factors greatly influencing the degradation rates. These results have clearly elucidated that Reactive Black 5 can be rapidly decolorized by ZVIN and thus the use of these nanostructured oxides could facilitate the removal of azo-dyes in wastewater.

5. Mulțumiri:

Autorii sunt recunoscători proiectului DDVU 02-36/10 al Ministerului Bulgar al Educației și Științei pentru sprijinul financiar acordat pentru această cercetare.

5. Acknowledgements:

The authors are thankful to project DDVU 02-36/10 of the Bulgarian Ministry of Education and Science of Bulgaria for the financial support of this investigation.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Pekakis, P., Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D. Tratamentele apei reziduale cu coloranți textili prin fotocataliza TiO_2 , Cercetarea apei, Vol. 40(6), 1276-1286, 2006.
- [2] Mantzavinos, D., Psillakis, E. Creșterea biodegradării apelor reziduale industriale prin pre-tratarea oxidării chimice, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 79 (5), 431-454, 2004.
- [3] Tang, W., An, A. Oxidarea fotocatalitică UV/ TiO_2 a coloranților comerciali în soluții apoase, Chemosferă, Vol. 31 (9), 4157-4170, 1995.
- [4] Hitz, H., Huber, W., Reed, H. Absorbția coloranților asupra noroiului activat, J. Soc. Dyers Colorists, Vol. 94, 71-76, 1978.

REFERENCES

- [9] Pekakis, P., Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis, Water Research, Vol. 40(6), 1276-1286, 2006.
- [10] Mantzavinos, D., Psillakis, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 79 (5), 431-454, 2004.
- [11] Tang, W., An, A. UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, Chemosphere, Vol. 31 (9), 4157-4170, 1995.
- [12] Hitz, H., Huber, W., Reed, H. The adsorption of dyes on activated sludge, J.

- [5] Tratnyek, P., Scherer, M., Johnson, T., Matheson, L. Barierele reactive permeabile ale fierului și altor metale zero-valente, Metode de degradare chimică pentru deșeuri și poluanți: Aplicații de mediu și industriale (Ed, M.A. Tarr), Marcel Dekker, Inc, New York, 371-421, 2002.
- [6] Shao-feng, N., Yong, L., Xin-hua, X., Zhang-hua, L. Îndepărtarea cromului hexavalent din soluții apoase prin nanoparticule de fier, Journal of Zhejiang University Science-B., Vol. 6 (10), 1022-1027, 2005.
- [7] Kanel, S., Greneche, J., Choi, H. Îndepărtarea arsenicului din apa de suprafață folosind fierul nanovalent ca material de barieră reactivă coloidală, Environ. Sci. Technol., Vol. 40, 2045-2050, 2006.
- [8] Nam, S., Tratnyek, P. Reducerea coloranților azoici cu fierul zero-valent, Cercetarea apei, Vol. 34(6), 1837-1845, 2000.
- [9] Soc. Dyers Colorists, Vol. 94, 71-76, 1978.
- [13] Tratnyek, P., Scherer, M., Johnson, T., Matheson, L. Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals, Chemical degradation methods for waste and pollutants: Environmental and industrial application (Ed, M.A. Tarr), Marcel Dekker, Inc, New York, 371-421, 2002.
- [14] Shao-feng, N., Yong, L., Xin-hua, X., Zhang-hua, L. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles, Journal of Zhejiang University Science-B., Vol. 6 (10), 1022-1027, 2005.
- [15] Kanel, S., Greneche, J., Choi, H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, Environ. Sci. Technol., Vol. 40, 2045-2050, 2006.
- [16] Nam, S., Tratnyek, P. Reduction of azo dyes with zero-valent iron, Water Research, Vol. 34(6), 1837-1845, 2000.