

Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials, 2018, 10, 108 – 146; DOI:10.22211/matwys/0172
ISSN 2083-0165

Copyright 2018 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland



Article is available under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 license CC BY-NC-ND 3.0.

Przegląd / Review

Efektywne usuwanie zanieczyszczeń pochodzenia organicznego i nieorganicznego za pomocą kompozytów na bazie nanocząstek zero wartościowego żelaza n-Fe(0) *The effective removal of organic and inorganic contaminants using compositions based on nanoparticles of zero valent iron (n-ZVI)*

Zenon Foltynowicz¹⁾, Andrzej Maranda²⁾, Bogdan Czajka³⁾, Leszek Wachowski^{4,*)}, Tomasz Salaciński⁵⁾

1) Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Aleja Niepodległości 10, 61-875 Poznań, PL

2) Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie, ul. gen. W. Urbanowicza 2, 01-476 Warszawa, PL

3) Instytut Metali Nieżelaznych, Oddział w Poznaniu, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań, PL

4) Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, PL

5) Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL

*E-mail: wachow@amu.edu.pl

Streszczenie: Od prawie trzech dekad inżynierskie nanocząstki (ENM's, ang. Engineered Nano Materials) ze względu na wykazywaną reaktywność chemiczną, unikatowe właściwości sorpcyjne i katalityczne, elektroniczne, optyczne, magnetyczne są przedmiotem intensywnych badań. Uzyskane wyniki wskazują, że m.in. stanowią one nowe narzędzie do rekultywacji zanieczyszczonych ekosystemów wodnych (wód powierzchniowych i podziemnych), osadów, gruntów, poligonów oraz terenów recyklingu odpadów, w tym elektronicznych. Stosowanie technologii rekultywacji metodą *in situ* za pomocą kompozytów z udziałem nanocząstek metali, głównie nanocząstek zero wartościowego żelaza n-Fe(0) staje się coraz bardziej powszechne. Proponowane w licznych publikacjach i patentach rozwiązania wskazują na ich uniwersalność, większą efektywność i niższe koszty realizacji procesu rekultywacji w porównaniu z metodami konwencjonalnymi.

Abstract: For almost three decades, engineered nanoparticles (ENM's) have been the subject of intensive research due to their chemical reactivity and their sorption, catalytic, electronic, optical, magnetic and other unique properties. The results obtained indicate that they provide a new tool for the remediation of contaminated aquatic ecosystems (surface and groundwater), sediments, soil training grounds as well as waste recycling areas, e.g. for electronic. The application of *in situ* restorative technologies using compositions involving metal nanoparticles, mainly iron nanoparticles (n-ZVI, nano zero-valent iron) is becoming more common. Solutions proposed in a number of publications and patents show the versatility, greater efficiency and lower costs of the remediation process, compared with conventional methods.

Słowa kluczowe: nanocząstki Fe(0), usuwanie zanieczyszczeń, odpady, materiały wybuchowe

Keywords: nanoparticles ZVI, removal of contaminants, wastes, explosives

Symbole i skróty

ACM's	materiały zawierające azbest (ang. <i>Asbestos Containing Materials</i>)
BNP's	nanocząstki binarne (ang. <i>Binary Nanoparticles</i>)
CMC	karboksymetyloceluloza (ang. <i>Carboxy-Methyl Celulose</i>)
CVD	osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>chemical vapour deposition</i>)
DNAPL	gęsta niewodna faza płynna (ang. <i>Dense, Non-Aqueous Phase</i>)
ENM's	nanocząstki inżynierskie (ang. <i>Engineered Nano Materials</i>)
Fe(0)	cząstki zero wartościowego żelaza (ang. <i>particles of Zero Valent Iron</i>)
LNAPL	sypka niewodna faza płynna (ang. <i>Light, Non-Aqueous Phase Liquid</i>)
m-Fe(0)	cząstki zero wartościowego żelaza o wymiarach w skali makro
MW	materiały wysokoenergetyczne (ang. <i>high energy materials, explosives</i>)
n-Fe(0)	nanocząstki zero wartościowego żelaza (ang. <i>nanoparticles of zero valent iron</i>)
n-ZVI	nanocząstki zero wartościowego żelaza (ang. <i>nanoparticles of Zero Valent Iron</i>)
NOM	naturalna materia organiczna (ang. <i>Natural Organic Matter</i>)
NP's	nanocząstki (ang. <i>nanoparticles</i>)
PAA	kwas poliakrylowy (ang. <i>polyacrylic acid</i>)
PCB's	polichlorowane bifenyle (ang. <i>polychlorinated biphenyls</i>)
PRB's	przepuszczalne bariery reaktywne (ang. <i>Permeable Reactive Barriers</i>)
ROS	reaktywne formy tlenu (ang. <i>Reactive Oxygen Species</i>)
TCE	tetrachloroeten
WA	odpady nuklearne (ang. <i>waste nuclear</i>)
αFe	cząstki żelaza o odmianie alotropowej alfa
μ-Fe(0)	cząstki Fe(0) o wymiarach mikrometrycznych

1. Wprowadzenie

We wcześniej opublikowanych pracach przeglądowych przedstawiliśmy aspekty nanomateriałów w zastosowaniach cywilnych i militarnych obejmujące pochodzenie, budowę, wykazywane niezwykle właściwości, metody otrzymywania, potencjał praktycznego stosowania oraz obawy wynikające z ich uwalniania do środowiska przyrodniczego [1-3].

Na początku lat 90-tych XX w. opracowano w USA innowacyjną technologię likwidacji zagrożeń środowiska wodno-gruntowego polegającą na zastosowaniu przepuszczalnych barier reaktywnych, **PRB's**, z udziałem rozmaitych materiałów aktywnych, głównie makro- **m-Fe(0)** i mikrocząstek **μ-Fe(0)** [4-22]. Idea powyższej technologii polega na wykopaniu w gruncie rowów (ang. *trenching method*) prostopadle do kierunku przepływu wód gruntowych i wypełnieniu ich ulegającą biodegradacji zawiesiną (np. biopolimer na bazie gumy guar pełniącej rolę stabilizatora, mieszanki zeolitowo-piaskowe), zawierającą odpowiednio cząstki w skali makro- lub mikrożelaza **Fe(0)** pełniące rolę materiału aktywnego. Oddziaływanie zanieczyszczeń z określonym materiałem aktywnym inicjowane jest przebiegiem procesów fizycznych, chemicznych i/lub biologicznych skutkujących ich redukcją i/lub immobilizacją [23-31].

Względnie niskie koszty realizacji technologii **PRB's** oraz ich konkurencyjność względem klasycznych metod takich jak: określanej mianem „*pompuj i oczyszczaj*” (ang. *pump and treat*), rekultywacji na drodze biologicznej, fitoremediacji, sorpcji na węglu aktywnym itp. sprawiły, że obecnie zaliczana jest ona do podstawowych metod [4-22, 23, 30, 31]. Aktualnie w takich krajach jak: USA, Francja, Belgia, Niemcy, Austria, Włochy, Wielka Brytania, Japonia, Kanada, Australia, Nowa Zelandia i w innych ponad tysiąc systemów **PBR's** znajduje praktyczne zastosowanie, których konstrukcja, technologia i rodzaj użytego materiału aktywnego poddawane są nieustannie modyfikacji [6, 9, 15, 27-29, 32]. Z przeglądu realizacji technologii **PBR's** opracowanej przez Pawluka *et al.* [10] wynika, że w Polsce prowadzone są prace, zarówno laboratoryjne jak i polowe, zmierzające do praktycznego wdrażania tej innowacyjnej technologii.

W licznych pracach badawczych wykazano, że zastąpienie makro- **m-Fe(0)** i mikrocząstek żelaza **μ-Fe(0)**

na zerowym stopniu utlenienia, cząstkami o wymiarze manometrycznych, **n-Fe(0)**, w istotny sposób zwiększa efektywność transformacji i detoksykacji szerokiej gamy zanieczyszczeń, zarówno pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego, co sprawiło, że zaliczono je do nowej generacji nanomateriałów, odgrywających istotną rolę w ochronie środowiska przyrodniczego [6, 9, 11, 15, 17, 22, 24, 27, 32, 33].

Technologie z udziałem nanokompozytów przygotowanych na bazie nanocząstek żelaza na zerowym stopniu utlenienia, **n-Fe(0)** zarówno w postaci „czystej” jak i domieszkowanej innymi metalami, określanymi mianem binarnych nanocząstek, **BNP's**, coraz powszechniej znajdują zastosowanie do rekultywacji ekosystemów wodnych (wód powierzchniowych i podziemnych), osadów, składowisk odpadów i gruntów skażonych toksycznymi i niebezpiecznymi substancjami [5-11, 21-37].

Znalazły one również zastosowanie do destrukcji materiałów wysokoenergetycznych, **MW**, i produktów ich defragmentacji [38-53] oraz do dezaktywacji odpadów nuklearnych, **WA**, [54-56]. Degradacja i/lub immobilizacja zanieczyszczeń realizowana za pomocą **ENM's**, określana jest mianem nanorekultywacji (ang. *nanoremediation*).

Najnowsze osiągnięcia nanotechnologii w syntezie oraz technologii produkcji **ENM's** pozwoliły na istotne obniżenie kosztów wytwarzania, co umożliwia ich praktyczne stosowanie na szeroką skalę [15, 17, 18, 23-25, 57-61]. Na szczególną uwagę zasługuje propozycja tzw. „zielonej chemii” (ang. *green chemistry*) sugerująca zastąpienie stosowanych w procesie syntezy **n-Fe(0)**, takich czynników redukujących sole żelaza jak NaHB_4 , N_2H_4 , przyjaznymi dla środowiska przyrodniczego wodnymi ekstraktami i naparami pozyskanymi z naturalnej materii organicznej [62, 63].

Coraz powszechniejsze stosowanie metalicznych cząstek o wysokim stopniu zdyspersowania m.in. w procesach rekultywacji jest źródłem obaw powodowanych ich uwalnianiem do środowiska przyrodniczego. Znajduje to odbicie w rosnącej szybko liczbie publikacji wskazujących na ekologiczne ryzyko ich stosowania [2, 3, 19, 62, 64-68].

W artykule przedstawiono czynniki określające praktyczną przydatność kompozytów przygotowanych na bazie **n-Fe(0)** oraz wyniki badań laboratoryjnych i polowych dotyczących możliwości praktycznego ich wykorzystania w procesie redukcji zanieczyszczeń oraz zagrożeń, których potencjalnie mogą one być źródłem.

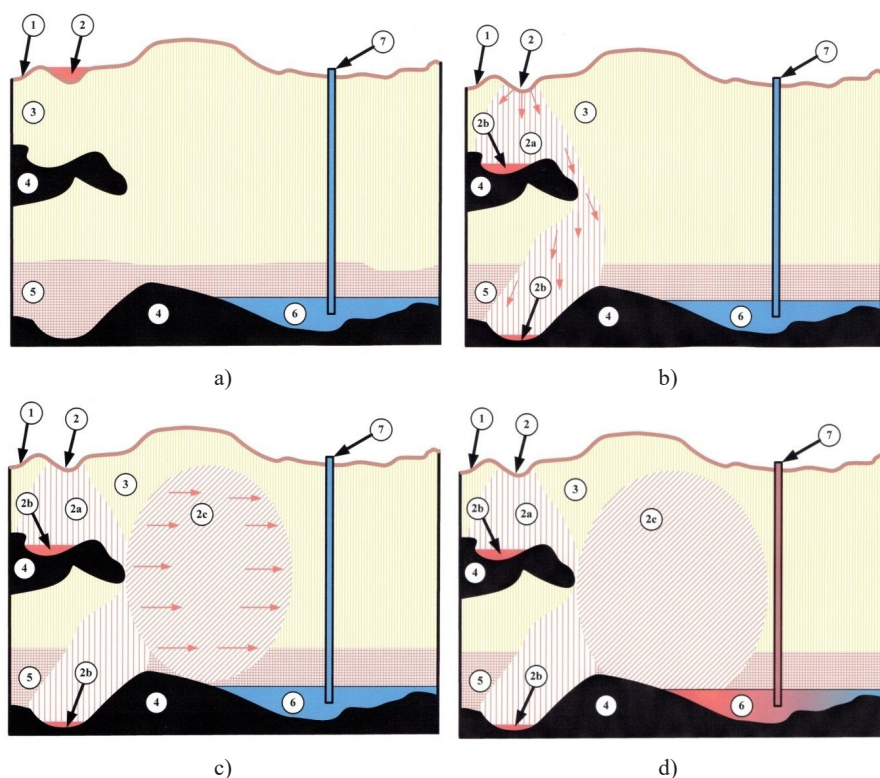
2. Cząstki żelaza na zerowym stopniu utlenienia **n-Fe(0)** jako składnik kompozytów stosowanych do rekultywacji ekosystemów wodnych, osadów, składowisk odpadów i gruntu metodą *in situ*

2.1. Uwarunkowania ogólne

Spśród metalicznych nanostruktur będących przedmiotem intensywnych badań laboratoryjnych i polowych ze względu na ich potencjalne możliwości praktycznego stosowania w innowacyjnych technologiach degradujących toksyczne substancje w środowisku przyrodniczym największym zainteresowaniem cieszą się nanocząstki żelaza na zerowym stopniu utlenienia **n-Fe(0)** [1-3, 15, 22-24, 29, 32, 69, 70]. Zainteresowanie to wynika z wykazywanych właściwości redukujących i katalitycznych, które sprawiły się one zaliczane do najistotniejszych **ENM's** znajdujących praktyczne zastosowanie w technologiach rekultywacji środowiska przyrodniczego [1, 2, 15, 19, 22-24, 29, 31, 34, 46, 63].

Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że już 150 lat temu metaliczne żelazo i jego tlenki rozpatrywano, jako potencjalnie aktywne czynniki w procesie uzdatniania wody [71-76]. Postęp w konstrukcji nanostrukturalnych materiałów pozwolił na uaktualnienie tradycyjnej metody rekultywacji **PRB's** z udziałem cząstek **m-Fe(0)** i **μ -Fe(0)**, jako materiałów aktywnych [6, 9, 12-14, 18, 22, 33]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia zdyspersowania cząstek zero wartościowego żelaza **Fe(0)** istotnym zmianom ulegają rozmaite ich właściwości w tym, co najistotniejsze efektywność redukcji zanieczyszczeń i wartość energii powierzchniowej (J/m^2) [15, 16, 23, 77]. Znalazło to potwierdzenie w wynikach licznych prac badawczych, wskazujących na znaczny wzrost efektywności redukcji szerokiej gamy zanieczyszczeń w tym typowych zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego, zarówno pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego w przypadku zastąpienia cząstek **Fe(0)** w skali makro- i mikro- cząstkami w skali nano- [16, 23, 26, 32].

W publikacjach rozpatrujących cząstki **Fe(0)** pojęcia „reaktywność” i „efektywność” są stosowane wymiennie, co może powodować dezorientację, bowiem reaktywność stanowi samoistną właściwość każdego materiału, zaś efektywność odpowiada jego reaktywności w określonych warunkach stosowania [78]. W przypadku cząstek **Fe(0)** nie ma możliwości bezpośredniego określenia ich reaktywności, natomiast pośrednio można ją wyrazić za pomocą wskaźnika porównywalnego np. do liczby jodowej [79-81]. W pracy [82] zaproponowano nową metodę testowania przydatności metalicznych cząstek **Fe(0)** w procesach rekultywacji środowiska na podstawie pomiaru szybkości odbarwiania w kolumnie błękitu metylenowego ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) będącego pochodną triazyny. Nanocząstki **Fe(0)** w postaci zawiesiny (emulsji) w hydrofobowej cieczy są wprowadzane *in situ* na drodze bezpośredniej iniekcji do pióropuszy zanieczyszczonych wód powierzchniowych, gruntowych, podziemnych, oraz do osadów, składowisk toksycznych odpadów lub skażonych stref gruntu poddawanych rekultywacji [9], (rys. 1). Pozwala to na uniknięcie stosowania we wspomnianej wyżej metodzie PRB's przygotowania odpowiedniej konstrukcji rowów [6, 9, 12]. Ponadto, w przypadku stosowania nanocząstek **Fe(0)**, obserwuje się mniejszy stopień aglomeracji cząstek, znacznie większą ich reaktywność i mobilność w medium oraz pozwala na uniknięcie formowania się toksycznych i rakotwórczych produktów ubocznych, jak np. chloru winylu ($CH_2=CHCl$), co obserwowano w przypadku redukcji połączeń halogenoorganicznych [83-85]. Należy tutaj wspomnieć o istotnym mankamentcie cząstek **n-Fe(0)** polegającym na ich skłonności do względnie szybkiej agregacji skutkującej ograniczeniem odległości migracji i tym samym zmniejszeniem efektywności ich działania [1, 15, 16, 27, 28].



Rys. 1. Schemat przemieszczania się zanieczyszczeń halogenoorganicznych w gruncie: a) zanieczyszczenie powierzchniowe gruntu (1 – warstwa powierzchniowa gruntu, 2 – obszar zanieczyszczenia powierzchniowego, 3 – złożo przepuszczalne, 4 – podłoże skalne, 5 – złożo o niskiej przepuszczalności, 6 – wody podziemne, 7 – punkt ujęcia wody), b) przemieszczanie się zanieczyszczenia (2a) i powstanie **DNAPL** (2b); czerwone strzałki wskazują kierunek przemieszczania się zanieczyszczenia w gruncie, c) przemieszczanie się **LNAPL** (2c), d) skażenie wód podziemnych i punktu ujęcia wody

Granule **n-Fe(0)** pełnią zazwyczaj rolę wypełniacza kompozytów stosowanych w praktyce do rekultywacji środowiska przyrodniczego dzięki wykazywanemu potencjałowi redukcji zarówno zanieczyszczeń pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego (toksycznych jonów metali ciężkich i metaloidów) z jednoczesną ich immobilizacją (osadzaniem) [1, 16, 17, 26-30].

Aktualnie na rynku dostępne są materiały przygotowane na bazie cząstek żelaza na zerowym stopniu utlenienia, tj. **Fe(0)**, różniących się wymiarem, spośród których wyróżnia się ich trzy grupy [16, 24, 26]:

- | | |
|---------------------------------|---|
| a) makro (decy-, centy-, mili-) | m-Fe(0) > 500 000 nm (500 μm); |
| b) mikro | μm-Fe(0) < 1000 nm (1 μm); |
| c) nano | n-Fe(0) ≤ 100 nm, których wymiar granul zazwyczaj zawiera się w granicach 5-40 nm. |

W ostatnich latach kanadyjska firma Golder Associates Inc. jest liderem produkcji **n-Fe(0)** wytwarzając je w dużych ilościach stosując podejście „góra-dół” (ang. *top-down*) na drodze mechanicznej obróbki litego materiału, szlifowanie lub rozdrabnianie (mielenie) w młynach typu shaker SPEX (Sample Prep. 8000) i młynach kulowych typu Attritor oraz w systemach planetarno-kulowych młynów XQM [86]. Do znaczących producentów **n-Fe(0)** zalicza się również, takie firmy jak: Toda Kogyo Corp. (Japonia), W.-X. Zhang, Lehigh University (USA) i Fischer Scientific (USA).

2.2. Metody syntezy n-Fe(0)

Najnowsze innowacje w produkcji i syntezie nanocząstek **Fe(0)** pozwoliły na istotną redukcję kosztów ich pozyskiwania i tym samym zwiększyły możliwość ich stosowania na dużą skalę [21, 35, 77, 87-93]. Większość syntez nanostruktur realizowanych jest w oparciu o dwa przeciwstawne podejścia stanowiące podstawę do opracowania rozmaitych metod ich otrzymania [1, 19, 21, 23, 25, 27, 28, 30, 34-36, 65-67].

2.2.1. Metoda „góra-dół” (ang. *top-down*)

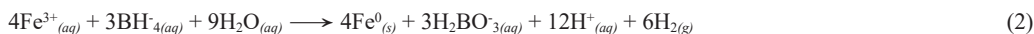
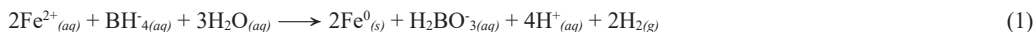
Metoda polega na cięciu tych materiałów (makro-, mikro-) do określonego wymiaru w skali nano- [1, 19-21, 24, 25, 35, 67, 86]. Powyższe metody syntezy są względnie proste w realizacji, a istotnym ich mankamentem jest bardzo wysoka energia powierzchni pozyskiwanych cząstek, co sprawia, że wykazują one dużą skłonność do agregacji [21, 28, 35, 87]:

- przebiegu procesów chemicznych, jak np. trawieniu (ang. *etching*) litych materiałów wodnymi roztworami kwasów [1, 15, 17, 28, 34, 57, 62, 88];
- magnetronowym napyłaniu katodowym skondensowanych par metalu (ang. *high pressure magnetron sputtering gas condensation*) [1, 15, 34, 60, 66].

2.2.2. Metoda „dół-góra” (ang. *bottom-up*)

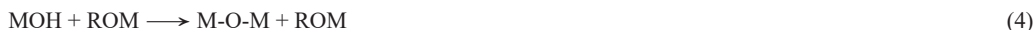
Metoda realizowana jest w wyniku samoistnego łączenia pojedynczych atomów w większe struktury tj. „atom do atomu”, „cząsteczka do cząsteczki”, „klaster do klasteru” lub w wyniku kontrolowanego wzrostu nanokrystalitów, co realizowane jest na drodze:

- chemicznej, w wyniku:
 - redukcji jonów Fe(II) i Fe(III), (rów. 1, 2), zazwyczaj bezwodnych lub uwodnionych chlorków i siarczanów(VI), za pomocą borowodoru sodu (NaBH₄), borowodoru potasu (KBH₄), hydrazyny (N₂H₄•H₂O) lub kwasu askorbinowego (C₆H₈O₆) [1, 7, 15, 17, 19, 23, 26, 30, 34, 90-93]:



- redukcji getyту [α -FeO(OH)] za pomocą cząsteczki diwodoru (H₂) [21, 28, 35, 94];

- procesu hydrolizy (rów. 3) i kondensacji (rów. 4) prekursorów, którymi zazwyczaj są alkoholany metali (Al, Ti) i krzemu (Si) o wzorze ogólnym $M(OR)_n$, gdzie R-alkil, określanego mianem sol-żel (ang. *sol-gel*), stosowanego do otrzymywania krystalicznych i amorficznych nano-tlenków [21, 35, 95-98]:



- stosowania metody odwróconej miceli (mikroemulsji) [28, 35, 99];
 - redukcji jonów metali za pomocą ultradźwięków określanej mianem sonochemicznej (ang. *sonochemical*) [12, 28, 35, 87];
 - redukcji jonów metali z udziałem promieniowania ultrafioletowego, UV, określanej mianem fotochemicznej [12, 21, 28, 35, 100-104];
 - hydrotermicznej syntezy [12, 18, 21-24, 35, 67, 81, 87, 89, 105-107];
 - elektrochemicznego osadzania [21, 27, 28, 31, 85, 108];
 - osadzania z fazy gazowej, **CVD**, [21, 28, 29, 35, 74];
- b) biologicznej, gdzie w charakterze czynników redukujących jony Fe(II) i Fe(III) zastosowano:
- ekstrakty lub napary z liści i pędów roślin (zob. Tabela 2), które pozwalają na pozyskiwanie nanocząstek żelaza charakteryzujących się mniejszym stopniem aglomeracji oznaczanych akronimem BB-Fe NP's w odróżnieniu do tych otrzymanych na drodze chemicznej redukcji sygnowanych, jako **n-Fe(0)** [21, 35, 90, 92, 103, 108-112].

Wspomniane ekstrakty i napary stanowią reduktory stosowane w „zielonej chemii”. Zastępują one wspomniany już borowoderek sodu ($NaBH_4$), borowoderek potasu (KBH_4) i hydrazynę ($N_2H_4 \cdot H_2O$), dotychczas powszechnie stosowane w charakterze reduktorów, które są szkodliwe [12, 21, 35]. Materiały roślinne najpowszechniej stosowane do przygotowania ekstraktów i wodnych naparów oraz mikroorganizmy pełniące rolę reduktorów soli żelaza i jednocześnie stabilizatorów otrzymywanych cząstek **n-Fe(0)** przedstawiono w Tabeli 1.

Ponadto w charakterze czynników redukujących sole żelaza jak i stabilizatorów powstałych nanostruktur metalicznych zastosowano naturalne substancje obecne w piwach dolnej fermentacji, takie jak: maltoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$), dekstryny (grupa złożonych węglowodanów), kwas mlekowy ($C_2H_4OHCOOH$), polifenole, alaniny [związki z grupy α -aminokwasów $-[CH_3CH(NH_2)COOH]$ [90, 92, 103, 108, 113, 114].;

Tabela 1. Materiały roślinne służące do przygotowania ekstraktów i naparów oraz mikroorganizmy pełniące funkcję reduktorów soli Fe(II) i Fe(III) oraz stabilizatorów **n-Fe(0)**

Material roślinny	Mikroorganizmy
Borówka amerykańska (łac. <i>Vaccinium corymbosum</i>) (liście i pędy) [35, 90, 108, 110, 115]	Bakterie [35, 90, 92, 108, 120, 121]
Dąb (liście) [35, 90, 92, 108, 110]	
Morwa (liście) [35, 90, 92, 108, 110]	
Wiśnia (liście) [35, 90, 92, 108, 110]	Wirusy [35, 90, 108, 110, 112]
Zielona herbata (liście) [90, 92, 108, 110, 116, 117]	
Kozieratka lekarska (łac. <i>Trigonella foenum-graecum</i>) [90, 108-110, 118]	
Sorgo (łac. <i>Sorghum Moench</i>) [90, 92, 108, 110, 111, 119]	Grzyby [90, 110, 122-125]

- olejki eteryczne [90, 92, 108, 110, 112];
- roślinne biodegradowalne surfaktanty [90, 108, 110, 125].

Generalnie wszystkie produkty pochodzenia roślinnego są przyjazne dla środowiska przyrodniczego oraz zwiększają kompatybilność pozyskiwanych nano-materiałów, co obserwowano na przykładzie syntezy m.in. nanocząstek złota [90, 92, 103, 108, 109, 111, 114, 117].

c) fizycznej, w wyniku:

- oddziaływania promieniowania mikrofalowego (ang. *microwave radiation*) [21, 35, 126];
- magnetronowego rozpylania skondensowanych par metalu pod wysokim ciśnieniem (ang. *high pressure magnetron sputtering gas condensation*) [21, 29, 35];
- ablacji (schładzania) par metalicznego żelaza za pomocą promieniowania laserowego (ang. *laser ablation*) [127];
- wyładowań elektrycznych (ang. *arc discharge*) [27, 28, 35, 128].

Cząstki **n-Fe(0)** można również otrzymać na drodze termicznej redukcji pentakarbonylku żelaza(0), $\text{Fe}(\text{CO})_5$, w rozpuszczalnikach organicznych lub w atmosferze argonu. Wysoki koszt syntezy, jak i znaczne ilości ścieków powstających w trakcie jego przygotowania sprawia, że metoda ta nie znajduje praktycznego stosowania [78]. Ogromne możliwości praktycznego stosowania **n-Fe(0)**, jak i kompozytów przygotowanych na ich bazie sprawiają, że w pracowniach badawczych realizowane są liczne projekty zmierzające do opracowania nowych dróg syntezy i ich składu chemicznego [31, 35, 89, 90, 129].

2.3. Struktura (morfologia) i skład chemiczny n-Fe(0)

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że zarówno struktura, wymiar, kształt i rozkład granulometryczny oraz skład chemiczny cząstek **Fe(0)** w istotny sposób uwarunkowane są zastosowaną metodą ich otrzymywania, użytymi substratami, warunkami realizacji procesu syntezy i atmosferą, z którą pozostają one w kontakcie [28, 29, 31, 92, 93, 104, 130-134]. Spektakularnym tego potwierdzeniem jest charakterystyka dostępnych handlowo cząstek **Fe(0)** przedstawiona w Tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka dostępnych na rynku cząstek **Fe(0)** przygotowanych przez wybranych producentów

Producent	Metoda syntezy	Wymiar cząstek Fe(0)	Skład chemiczny powłoki
Toda Kogyo Corp. (Japonia)	redukcja H_2	70 nm	magnetyt, (Fe_3O_4)
W.-X. Zhang, Lehigh University, (USA)	redukcja NaBH_4	10-100 nm	getyt, $[\text{FeO}(\text{OH})]$, wustyt, FeO
Fischer Scientific (USA)	elektrolityczna	150 μm	$\alpha\text{-Fe}(0)$

Szczegółowa charakterystyka morfologiczna i strukturalna nanocząstek **Fe(0)** została opracowana przy zastosowaniu nowoczesnych metod badawczych, takich jak:

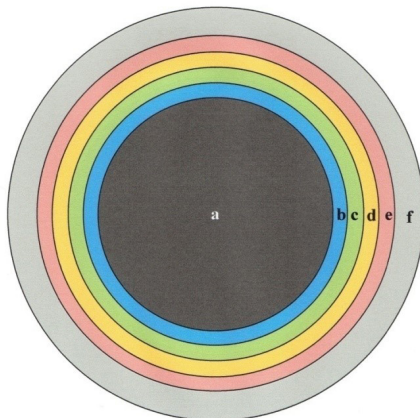
- a) transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, ang. *Transmission Electron Microscopy*) [93, 130, 135, 136];
- b) skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. *Scanning Electron Microscopy*) [93, 136, 137];
- c) skaningowa mikroskopowa rentgenowska transmisja (STXM, ang. *Scanning Transmission X-ray Microscopy*) [130];
- d) pomiar wielkości powierzchni metodą BET-N_2 (ang. *Brunauer-Emmett-Teller*) [35, 93, 130, 134, 137];
- e) dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD, ang. *X-ray Diffraction*) [93, 130, 134, 137-139];
- f) spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX, ang. *Energy Dispersive X-ray spectrum*) [130];
- g) spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS, ang. *X-Ray Photoelectron Microscopy*) [93, 130, 140-142];
- h) spektroskopia strat energii elektronów (EELS, ang. *Electron Energy-Loss Spectroscopy*) [136];
- i) spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR, ang. *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy*) [35, 137];
- j) oznaczanie ruchliwości nanocząstek na drodze elektroforetycznej migracji (EMNP's, ang. *Electro-Migration Nanoparticles*) [31, 34, 35];
- k) spektroskopia efektu Mössbauera (MS, ang. *Mössbauer Spectroscopy*) [138, 143, 144];
- l) określanie punktu izoelektrycznego (IEP, ang. *Iso-Electric Point*) [93];
- m) komputerowa tomograficzna rekonstrukcja (TR, ang. *Tomographic Reconstruction*) [35, 139].

Rezultaty powyższych badań wskazują, że cząstki **n-Fe(0)** przygotowane metodą „dół góra” wykazują zazwyczaj strukturę typu **rdzeń-otoczka** (tlenkowa warstwa pasywacyjna) (ang. *core-shell passivating oxide layer structure*) [21, 28, 29, 35, 143, 145, 146]. Rdzeń (ang. *core*) składa się z atomów żelaza odpowiadających jego odmianie alotropowej alfa, α -Fe, która w warunkach otoczenia jest stabilna i wykazuje właściwości ferromagnetyczne [35, 136, 147-154]. Oddziaływanie rozmaitych postaci tlenu ($\bullet\text{O}$, O_2 , O_3 , H_2O_2) i H_2O z powierzchnią pierwotnego α -Fe(0) prowadzi do jej pokrycia warstwą pasywacyjną [35, 136, 146, 148, 151-154]. Pierwiastkowe żelazo Fe(0) jest donorem elektronów i wolno ulega utlenieniu do jonów żelaza Fe(II) uwalniając $2 e^-$ (rów. 5):

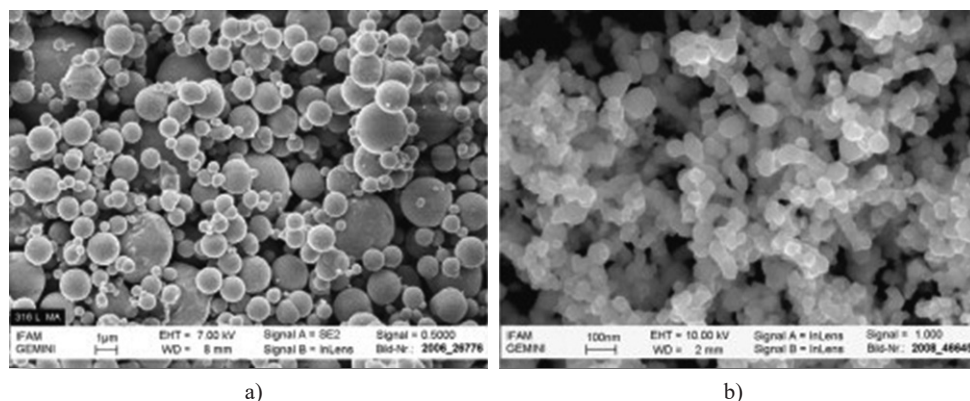


Głównym składnikiem warstwy pasywacyjnej jest faza utlenionego żelaza Fe(II), w której stwierdzono obecność: Fe(II)O, Fe(III)(OH)₃, Fe(II)Fe(III)₂O₄. Całkowite utlenienie powyższych produktów prowadzi do powstania getytu [hydroksowodorotlenku żelaza(III)] Fe(III)O(OH) i oksywodorotlenku żelaza(III) [Fe₂(III)O₃•0,5H₂O] [148, 154].

Oobecne na powierzchni **n-Fe(0)** jony żelaza Fe(II) i Fe(III) sprawiają, że powłoka pasywacyjna nie rozpuszcza się w środowisku obojętnym chroniąc pierwotne cząstki żelaza **Fe(0)** przed jego gwałtownym utlenieniem [35, 145-150]. Badania szybkości przebiegu procesu korozji cząstek **n-Fe(0)** wskazują, że jest ona uwarunkowana rodzajem użytego materiału wyjściowego, czynnika redukującego i wartością pH medium. W badanym zakresie wartości pH 8,9-6,5 szybkość korozji maleje, zaś przy pH 6,5 osiąga stałą wartość przy zachowaniu około 100% zawartości **Fe(0)** [35, 136, 151-154]. Wizualizacja struktury nanocząstki (granuli) zero wartościowego żelaza **n-Fe(0)** typu rdzeń-tlenkowa powłoka pasywacyjna [35] została przedstawiona na rysunku 2.



Rys. 2. Wizualizacja struktury granuli (nanocząstki) **n-Fe(0)** typu rdzeń – tlenkowa powłoka pasywacyjna: a) $\alpha\text{Fe(0)}$, b) FeO, c) Fe(OH)₂, d) FeO·Fe₂O₃, e) FeOOH, f) Fe₂O₃·0,5H₂O



Rys. 3. Obrazy elektronomikroskopowe SEM preparatu **n-Fe(0)**: a) Aglomeraty o średnicy 200 nm składające się z ziaren o średnicy 10 nm (zdjęcie b)) (fot. Z. Foltynowicz)

Na zdjęciach SEM (rys. 3) można zaobserwować strukturę nanocząstki, która stanowi istotny czynnik określający jej reaktywność. Cząstki w nanoskali (1-100 nm) wykazują dużą powierzchnię dostępną do oddziaływania z reagentami, co skutkuje wysoką reaktywnością ich powierzchni. Nanocząstki żelaza o średnicy 1-100 nm i o powierzchni właściwej w zakresie 20-40 m²/g wykazują 10-1000 razy większą reaktywność niż granulowane cząstki żelaza o wielkości powierzchni poniżej 1 m²/g. Powierzchnia sfer zwiększa się o współczynnik 10, podczas gdy średnica cząstek maleje o współczynnik 10. Przykładowo proszek żelaza o średnicy cząstek 10 nm zamiast 10 μm będzie wykazywał 1000-krotnie większą powierzchnię właściwą. Szybkość reakcji utleniania cząstek **n-Fe(0)** jest znacznie większa niż w przypadku proszków żelaza średnicy kilku mikrometrów i przebiega według innego mechanizmu, gdyż w odróżnieniu od mikrocząstek nie wymaga obecności wody lub wilgoci, aby być aktywnymi (rów. 6) [155, 156]:



W nanocząstkach występuje specyficzne bardzo silne oddziaływanie, wewnętrznych cząsteczek na cząsteczki powierzchniowe. Wynika ono z relatywnie małego promienia form kulistych lub odpowiednich wymiarów innych form. Skutkiem tego jest „ściskanie” powierzchniowych cząstek, co przejawia się w wyjątkowej twardości nanomaterialów. Cząsteczki w tej sytuacji są termodynamicznie nietrwale i dążą do oddziaływań i reakcji prowadzących do zwiększenia odległości między nimi. Warstwa pasywująca w **n-Fe(0)** wykazuje strukturę porowatą dzięki czemu nanocząstki posiadają zdolność do przyłączania śladowych ilości takich metali jak: Pt, Pd, Ag, Au, Ni, co skutkuje wzrostem ich reaktywności [21-25, 27, 35, 155-157].

2.4. Sabilizatory (emulgatory) inżynierskich nanocząstek

Pasywacyjna powłoka rdzenia **n-Fe(0)** dostarcza centrów aktywnych do formowania się chemicznych kompleksów tj. chemisorpcji na jej powierzchni, które decydują o efektywności nanocząstek w procesach remediacji [20-25, 27, 78, 97, 103]. Niewielki rozmiar cząstek, elektrostatyczne międzycząsteczkowe oddziaływania sił van der Waalsa oraz międzycząsteczkowe oddziaływania magnetyczne sprawiają, że wykazują one dużą skłonność do agregacji i sedymentacji [6, 18-27, 30, 97, 103, 131]. Celem ograniczenia tej skłonności na powierzchni **n-Fe(0)** wprowadza się rozmaite substancje, pełniące rolę emulgatorów stabilizujących (np. czynniki chelatujące, jak EDTA, NTA), które w istotny sposób zwiększają czas życia przygotowanych z ich udziałem roztworów koloidowych. Przykłady materiałów stosowanych do stabilizacji nanocząstek przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Powłoki ochronne pełniące rolę stabilizatorów (emulgatorów) emulsji ENM's

Skład chemiczny kompozytu	Zastosowany emulgator	Literatura
Pierwotne cząstki n- α Fe(0)	Hydrofilowe biopolimery:	
	a) polisacharydy roślinne, takie jak:	
	skrobia ($C_6H_{10}O_5$) _n o prostych łańcuchach, amyloza	[158, 159]
	siarczan(VI) dekstranu	[22, 160]
	guma guar	[35, 161]
	alginiiany, sól wapnia lub sodu kwasu alginowego	[162]
	diacetylocholina ($C_{56}H_{103}N_9O_{39}$)	[22, 23, 35, 163-165]
	pochodna celulozy: karboksymetyloceluloza, CMC,	[166-169]
b) chitozan, pochodna chityny	[35, 170, 171]	
n-Fe ₃ O ₄ (FeO•Fe ₂ O ₃) (magnetyt)	Ester metylowy dipeptydu ($C_{14}H_{18}N_2O_3$), asparan, Asp-Phe-OMe ,	[21-23, 35]
	Polielektrolity (flokulanty), naturalne i syntetyczne: - kwas poliakrylowy, PAA ,	[21, 35, 172-177]
	Mikroemulsje przygotowane na bazie naturalnych olejów	[21-25, 35, 178]
	Połączenia amfifilowe obejmujące rozmaitego rodzaju surfaktanty (kationowe, anionowe, niejonowe)	[21-25, 35, 179-189]
Domieszkowane pierwotne n-Fe(0) (bimetaliczne BNP's)	Żele z gumy ksantanowej:	[21, 35, 184]
	Fosfolipidy – (fosfatydylocholino), np. lecytyna	[12, 35, 185]
	Naturalna materia organiczna (NOM , ang. <i>Natural Organic Matter</i>), jak kwasy humusowe (HA, ang. <i>Humic Acids</i>)	[21-25, 35, 186, 187]

2.5. Materiały nośnikowe cząstek n-F(0)

Cząstki Fe(0) naniesione na odpowiednie materiały wykazują zazwyczaj większą efektywność, stabilność oraz charakteryzują się większą uniwersalnością w zastosowaniach do rekultywacji środowiska przyrodniczego [21-23, 35, 188]. Przykłady materiałów stabilizujących użytych do konstrukcji efektywnych kompozytów przygotowanych na bazie n-Fe(0) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Materiały stosowane w charakterze nośników n-Fe(0)

Nanokompozyt	Nośnik	Literatura
n-Fe(0)/C	Anionowy hydrofilowy węgiel zawieszony w PAA	[21-25, 35, 103, 189]
n-Fe(0)/EG	Eksfoliowany grafit (EG, ang. <i>Exfoliated Graphite</i>)	[89, 103, 190, 191]
n-Fe(0)/OMC	Mezoporowaty węgiel (OMC, ang. <i>Ordered Mesoporous Carbon</i>)	[21, 35, 192-195]
n-Fe(0)/GC	Granulowany węgiel aktywny (GC, ang. <i>Cranulated Active Carbon</i>)	[103, 112, 170, 171, 196-199]
n-Fe(0)/SiO ₂	Mezoporowata krzemionka (SiO ₂) (ang. <i>mesoporous silica</i>)	[35, 97, 103, 200-202]
n-Fe(0)/chitozan	Chitozan (ang. <i>chitosan</i>)	[35, 103, 200]
n-Fe(0)/R	Żywice (ang. <i>resins</i>):	[35, 103]
n-Fe(0)/PR	- polistyrenowe (PR, ang. <i>polystyrene resins</i>)	[103, 203-207]
n-Fe(0)/ER	- żywice jonowymiennne (ang. <i>exchange resin</i>)	[35, 103, 208]
n-Fe(0)/CM	Materiały ilaste (CM, ang. <i>Clay Materials</i>), takie jak:	[103, 209, 210]
	- bentonit	[103, 211, 212]
	- montmorylonit	
	- mika	[35, 213, 224]
	- kaolin	
n-Fe(0)/pumeks	Pumeks (ang. <i>pumice</i>)	[35, 88, 103, 215]

Nanokompozyt	Nośnik	Literatura
n-Fe(0)/MG	Metaliczne szkło (ang. <i>metallic glass</i>) amorficzny stop metalu z niemetalem	[35, 94, 103, 216-223]
n-Fe/polimer	Polimery stabilizujące	[224-226]
n-Fe(0)/GO	Tlenek grafenu (ang. <i>graphene oxide</i>)	[227-230]
n-Fe(0)/MWCNT's	Wielościennie nanorurki (MWCNT's, ang. <i>Multiwalled Carbon Nanotubes</i>)	[230-232]
n-Fe(0)/LDH's	Dwuwarstwowe wodorotlenki (LDH's, ang. <i>Layered Double Hydroxides</i>)	[231-233]
n-Fe(0)/NMO's	Tlenki metali w skali nano (NMO's, ang. <i>Nanosized Metal Oxides</i>)	[94, 103, 234-235]
n-Fe(0)/zeolit	Zeolity (ang. <i>zeolites</i>)	[212]

3. Czynniki określające efektywność chemiczną cząstek n-Fe(0)

W licznych publikacjach, wykazano, że metoda syntezy **n-Fe(0)**, użyte substraty, rodzaj zastosowanego reduktora i warunki jej realizacji, dobór odpowiedniej powłoki ochronnej, nośnika lub domieszkowanie innymi metalami wywierają istotny wpływ na szereg parametrów decydujących o ich reaktywności [8, 10, 20-25, 27-30, 94, 103, 215]. Ze względu na rolę, którą odgrywają w procesach rekultywacji na wyróżnienie zasługuje:

a) wymiar i kształt cząstek **n-Fe(0)** [27, 97, 103, 118, 236-240];

Wymiar nanocząstek opisywanych w publikacjach cytowanych w niniejszym opracowaniu zawiera się w granicach 10-100 nm.

b) rozkład granulometryczny **n-Fe(0)** [241];

c) pH koloidalnej zawiesiny **n-Fe(0)** [236, 242] (Wartość pH stanowi istotny czynnik określający efektywność nanocząstek w procesie degradacji zanieczyszczeń, która przebiega szybciej w środowisku kwaśnym (pH 4) aniżeli środowisku zasadowym (pH 8,1), co wykazano na przykładzie reakcji redukcji nitrobenzenu w obecności cząstek **n-Fe(0)** [242].);

d) siła jonowa koloidalnej zawiesiny **n-Fe(0)** [103, 165, 236];

e) chemiczna stabilność, powierzchni cząstek **n-Fe(0)** [57, 89, 176, 187, 213, 243-246];

f) mobilność (transport) cząstek **n-Fe(0)** w porowatym medium, określa, szereg czynników na które składa się:

- wielkość ładunku i orientacja przestrzenna cząsteczek użytego emulgatora [97, 103, 162, 174, 184, 247, 248];

- ograniczenie stabilizacji koloidalnej zawiesiny **n-Fe(0)** [97, 103, 147, 236, 248, 249];

- oddziaływanie międzycząsteczkowe [147, 236];

- oddziaływanie typu nanocząstka-media [147, 179, 236, 250];

- powinowactwa do gęstej niewodnej fazy płynnej, **DNAPL**, [36, 216, 220, 236, 242, 250, 251];

- siła jonowa i skład chemiczny systemu **n-Fe(0)/H₂O** [36, 252];

- stopień agregacji **n-Fe(0)** [97, 104, 216, 220, 236, 252];

- obecność naturalnej materii organicznej w systemie **NOM** [97, 103, 253];

g) parametry operacyjne (wymiar, rozkład granulometryczny, obecność domieszki zastosowany czynnik chelatujący i nośnik, skład chemiczny medium dyspergującego, efektywność działania kompozytu” wpływające na efektywność **n-Fe(0)** [254].

4. Metaliczne binarne układy nanocząstek

Wykazywana przez nanocząstki Fe(0) duża porowatość sprawia, że wykazują one skłonność do przyłączania śladowych ilości takich metali jak: platyna (Pt), pallad (Pd), srebro (Ag), złoto (Au), nikiel (Ni), miedź (Cu), co w praktyce skutkuje istotnym wzrostem ich reaktywności [27, 35, 97, 103, 262]. Domieszkowane nanocząstki jednego rodzaju metalu innym w ilości 0,1%mas., przyjęto określać mianem **BNP's** [35, 103], które ze względu

na wykazywaną efektywność redukcji zanieczyszczeń zaliczane są do nowej klasy innowacyjnych materiałów aktywnych znajdujących coraz powszechniej praktyczne zastosowanie w technologiach rekultywacji ekosystemów [35, 158, 262].

Tabela 5. Przykłady binarnych układów metalicznych nanocząstek **BNP's** wykazujących potencjał redukcji zanieczyszczeń

Skład chemiczny układu bimetalicznego	Reakcja redukcji	Literatura
n-Fe/Pt	dehalogenacja węglowodorów	[97]
n-Fe/Ag	redukcja NO ₃ ⁻	[103]
n-Fe/Pd/amfifile	dehalogenacja trichlorobenzenu	[179]
n-Fe/Pd/skrobia	dehalogenacja: TCE, PCB's – (zob. p. 5.2)	[170, 184]
n-Fe/Pd/CMC	dehalogenacja trichloroetyleny	[166]
nFe/Pd/SiO ₂	dehalogenacja trichlorobenzenu	[170]
n-Fe/zeolit	biodegradacja MW	[235]
Fe/Au	redukcja: NO ₃ ⁻	[263, 264]
Fe/Ni	degradacja tetrachloroetanu, biodegradacja fenolu	[256, 257]
Fe/Cu	redukcja NO ₃ ⁻	[27, 263, 264]

W literaturze przedmiotu coraz częściej pojawiają się prace poświęcone układom trimetalicznym, jak np. **n-Fe/PdCu/Ni**, który zastosowano do usuwania ze środowiska wodnego diklofenaku, stosowanego jako środek przeciwbólowy [155].

5. Mechanizm działania Fe(0)

5.1. Zagadnienia ogólne

Wolne metale nieszlachetne, do których zalicza się również żelazo **Fe(0)** wykazują duże powinowactwo do wszystkich postaci tlenu oraz wody, które sprawia, że wykazują one naturalną skłonność do powrotu do stanu związanego. W konsekwencji osiągnięcie stanu równowagi z otaczającym środowiskiem skutkuje powstaniem na powierzchni określonego metalu produktów tego oddziaływania. Proces ten w przypadku prostych metali ogólnie określa się mianem korozji, zaś w przypadku żelaza rdzewieniem [84, 92, 93, 97, 100, 103, 107, 140, 146-149, 264, 265].

Metaliczne zero wartościowe żelazo **Fe(0)** jest umiarkowanym czynnikiem redukującym, który jednocześnie reaguje z rozpuszczonym w wodzie ditlenem (O₂) (DO, ang. *Dissolved Oxygen*) oraz w określonym zakresie z wodą, co można opisać następującymi uproszczonymi równaniami reakcji korozji (rów. 7, 8) [84, 264, 265]:



Szybkość powyższych reakcji można zwiększyć lub zmniejszyć dokonując odpowiedniej zmiany składu chemicznego roztworu i/lub składu chemicznego metalicznego komponentu [35, 264].

Powyższe równania opisujące korozję wskazują, że żelazo **Fe(0)** jest donorem elektronów i wolno utlenia się do jonów żelaza Fe(II) uwalniając 2 e⁻ (rów. 9-11):

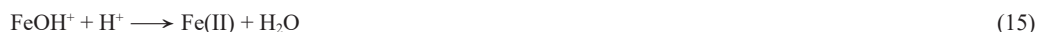




Mechanizm procesu korozji można również opisać reakcjami według mechanizmu Heuslera (rów. 12, 13):



lub reakcjami według mechanizmu Bockrisa (rów. 14, 15):



Uwalniane elektrony w procesie redukcji **Fe(0)** zubożniają obecne w wodzie jony H^+ z utworzeniem diwodoru, który z kolei reaguje z tlenem atmosferycznym w wyniku czego powstaje woda (rów. 16, 17):



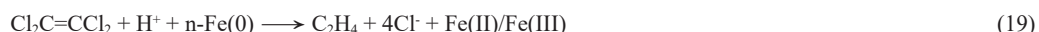
Metaliczne cząstki **Fe(0)** są, zatem umiarkowanym czynnikiem redukującym, który może reagować z rozpuszczonym w wodzie ditlenem w stopniu określonym przez jej skład chemiczny, co jest wykorzystywane do redukcji rozmaitych zanieczyszczeń występujących w środowisku wodnym i w gruncie.

Proces korozji wydaje się być bardzo złożonym, co znajduje odbicie w składzie chemicznym powierzchni metalicznego żelaza **Fe(0)**, który sprawia, że trudno jest określić prawdziwość mechanizmu. Powszechnie przyjmuje się, że jest to reakcja przeniesienia ładunku [265]. Powstałe na powierzchni metalicznego żelaza(0) jony żelaza(II) ulegają utlenieniu do jonów Fe(III) lub do rozmaitych postaci tlenków: $\text{Fe}_{0,95}$, FeO^*OH , Fe_2O_3 , $[\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4]$ [35, 97, 103, 264-267]. Ponieważ tlenki formujące się na powierzchni Fe(0) nie tworzą spójnej powłoki ochronnej, proces korozji przebiega nadal wolno [21, 97, 103].

5.2. Degradacja substancji pochodzenia organicznego

W przypadku zanieczyszczeń pochodzenia organicznego elektrony uwalniane przez nanocząstki **Fe(0)** inicjują reakcje prowadzące do ich redukcji (defragmentacji) do obojętnych produktów, które mogą przebiegać na drodze:

- beta-eliminacji polegającej na formowaniu się częściowo zdehalogenowanych produktów pośrednich o krótkim czasie życia, które z kolei podlegają przemianie do prostych węglowodorów, jak np. tetrachloroeten, **TCE**, czy też eten (C_2H_4) [268-270];
- hydrolizy lub stopniowej degradacji, gdzie na każdym z etapów usuwany jest jeden atom chloru, zaś finalnymi jej produktami są proste węglowodory, jak eten (C_2H_4), etan (C_2H_6) itp. [83, 97, 103, 271-275], (rów. 18, 19):



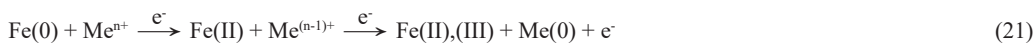
W przypadku takich zanieczyszczeń jak polichlorowane bifenyle, **PCB's**, czy polichlorowane benzeny, ulegają one redukcji do odpowiednich węglowodorów [83].

5.3. Redukcja/immobilizacja substancji pochodzenia nieorganicznego

Zero-wartościowe żelazo **Fe(0)** wykazuje zdolność zarówno do redukcji jak i adsorpcji pierwiastków, co wykazano licznymi badaniami laboratoryjnymi i polowymi [39, 142, 276-289]. Redukcja jonów metali ciężkich pozostających w kontakcie z **n-Fe(0)** lub kompozytami przygotowanymi na ich bazie może przebiegać według dwóch odrębnych mechanizmów:



- pierwszy, zgodnie z którym redukcja metali ciężkich wynika z bezpośredniego kontaktu z **n-Fe(0)** [35, 279, 283], (rów. 20);
- drugi zaś polega głównie na adsorpcji metali ciężkich na powierzchni struktury **n-Fe(0)** typu rdzeń-powłoka pasywacyjna, które z kolei ulegają redukcji przez jony Fe(II) uwalniane przez rdzeń **Fe(0)** [35, 264, 279]. W przypadku większości metali ciężkich występuje możliwość występowania na pośrednich stopniach utlenienia, które stopniowo ulegają redukcji do zerowego stopnia utlenienia [283], (rów. 21):



6. Możliwości zwiększania efektywności degradacji zanieczyszczeń w obecności n-Fe(0) na drodze biogenicznej

Stwierdzono, że układ **n-Fe(0)-mikroorganizmy** umożliwia m.in. kodegradację chlorowanych związków organicznych, ponieważ pozwala na utrzymanie wysokiej efektywności ich usuwania i wystarczającą aktywność biologiczną drobnoustrojów beztlenowych [150, 287-293]. Ponadto na drodze mikrobiologicznej można realizować takie procesy jak:

- redukcję azotanów(V) [294, 295];
- redukcję metalicznych i niemetalicznych jonów [296-299];
- redukcję fenolu i jego pochodnych [92, 300, 301];
- usuwać i dezaktywować wirusy przenoszone przez wodę [302];
- dezaktywować beztlenowe bakterie z rodzaju *Escherichia coli* [303-305];
- proces biosyntezy superparamagnetycznych nanocząstek maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i greigitu (Fe_3S_4) [121, 306];
- proces formowania biosurfaktantów, który przebiega efektywniej w obecności **n-Fe(0)** [307];
- biodegradację **MW**, takich jak 2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurtyzan oznaczany akronimem CL-20 oraz heksogen oznaczany, jako RDX [235, 308, 309].

7. Przykłady destrukcji zanieczyszczeń realizowanych za pomocą kompozytów przygotowanych na bazie cząstek n-Fe(0)

Przedstawione poniżej przykłady usuwania zanieczyszczeń realizowanych za pomocą przygotowanych na bazie cząstek **n-Fe(0)** kompozytów wskazują na ich ogromną praktyczną przydatność oraz rozmiar gamy rozmaitych procesów, które mogą one realizować. Najistotniejsze procesy przedstawiono poniżej.

7.1. Degradacja na drodze redukcji zanieczyszczeń pochodzenia organicznego

Proces ten obejmuje:

- halogenowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne [24, 28, 153, 274, 293, 294, 310-316];
- azo-barwniki [54, 182, 215, 317, 318];
- pestycydy [28, 103, 317, 319, 320];
- farmaceutyki [155, 321-325];
- pochodne fenolu [326-328];
- tioetery [329].

7.2. Redukcja/immobilizacja toksycznych substancji pochodzenia nieorganicznego

Możliwości redukcji i osadzania substancji pochodzenia nieorganicznego obejmujące: jony metali ciężkich, jony metaloidów i złożone jony niemetalu przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Redukcja/immobilizacja zanieczyszczeń pochodzenia nieorganicznego za pomocą kompozytów z udziałem n-Fe(0)

Grupa zanieczyszczeń	Kompozyt stosowany razem z n-Fe(0)	Literatura
Jony metali ciężkich:		
– Cr(VI)	Fe ₃ O ₄	[283, 330-335]
	skrobia	[336]
	chitozan	[196, 336]
	–	[283, 332, 335]
– Hg(II)	–	[335]
– Pb(II)	chitozan	[172, 234, 333, 337]
– Cd(II)	–	[335, 338-340]
– Ni(II)	–	[335, 337, 338]
Jony metaloidów:		
– As(III), As(V);	chitozan	[235, 341-348]
– Se(VI)	–	[235, 349, 350]
Jony niemetalu:		
– ClO ₄ [–]	–	[335, 341-348]
– NO ₃ [–]	–	[189, 351]
– PO ₄ ^{3–}	eksfolowany grafit	[28, 352-357]
	–	[358, 359]

7.3. Destrukcyjność materiałów wysokoenergetycznych

Wszystkie wojskowe i cywilne MW jak i produkty ich defragmentacji ze względu na wykazywaną toksyczność stanowią potencjalne zagrożenie dla ludzi i środowiska przyrodniczego. Substancje zaliczane do MW w trakcie realizowanego procesu produkcji, składowania, transportu, postępującego w miarę upływu czasu rozkładu, lub w wyniku ich praktycznego wykorzystania (detonacja, deflagacja) ulegają: rozproszoniu, fotolizie, nieodwracalnemu wiązaniu i sorpcji fizycznej zanieczyszczając i/lub skażając ekosystemy wodne i grunt [360-371]. Zazwyczaj źródłem tych zanieczyszczeń są:

- zakłady produkcyjne MW;
- bazy wojskowe (źródło ścieków zawierających pierwotne MW i produkty ich defragmentacji);
- składnice (gdzie przeterminowane środki wybuchowe mogą uwalniać szkodliwe substancje lotne i mogą spontanicznie detonować);
- poligony;
- strzelnice;
- niewybuchy (głównie pozostałości po I i II wojnie światowej).

Spektakularnymi przykładami skażenia środowiska przyrodniczego przez MW i materiały rozszczepialne są odpowiednio:

- Zatoka Chesapeake na wschodnim wybrzeżu USA – traktowana od ponad stu lat jako miejsce składowania (zatapiania) rozmaitych toksycznych materiałów wojskowych, w tym amunicji [360];
- okolice Semipałatyńska na terenie byłego ZSRR – stanowiące swego czasu poligon atomowy, który został skażony materiałami rozszczepialnymi m.in. radioaktywnym Sr⁹⁰ określanych mianem odpadów atomowych (ang. *nuclear waste*).

Na liście Amerykańskiego Departamentu Obrony (DOD, ang. *US Department of Defense*) znajduje się ponad 200 najczęściej stosowanych do produkcji amunicji substancji pochodzenia organicznego. Spośród tej grupy

ze względu na powszechność stosowania i wykazywaną toksyczność najwięcej uwagi poświęca się substancjom przedstawionym w tabeli 7.

Tabela 7. Niektóre substancje pochodzenia organicznego najczęściej wytwarzane i stosowane do produkcji amunicji i stałych paliw raketowych

Substancja			Literatura
Skrót i nazwa zwyczajowa	Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny	
2-Am-DNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluen	CH ₃ C ₆ H ₂ (NH ₂)(NO ₂) ₂	[43, 61, 362, 369, 372]
4-Am-DNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluen		[43, 61, 362, 369, 373]
CL-20, HNIW	2,4,6,8,10,12-Heksanitroazaizowurtyzan	C ₆ N ₁₂ H ₆ O ₁₂	[43, 367, 369, 373-375]
DNB	1,3-Dinitrobenzen	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	[43, 61, 362, 369, 372]
DNT	Dinitrotolueny: 2,4-DNT, 2,6-DNT	CH ₃ C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	[40-43, 49, 360, 361, 366, 372, 376]
EGDN, nitroglikol	Diazotan glikolu etylenowego	(CH ₂ ONO ₂) ₂	[373, 375, 376]
GaP's	Polimery azydku nowakuglicerydu	–	[40, 43, 362, 369, 373, 376]
HMX, oktogen	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-1,3,5,7-tertracyklooktan	C ₄ H ₈ N ₄ (NO ₂) ₄	[46, 367, 374, 375, 377]
NC	Nitroceluloza	[C ₆ H ₉ (R ₂) ₃ O ₅] _n	[41-43, 366, 375, 376]
NQ	Nitroguanidyna	(NH ₂)CN(NO ₂)	[42, 360, 361, 372, 376, 378]
NT's	2,3,4-Nitrotolueny	–	[43, 61, 362, 369, 375, 379]
PETN, pentryt	Tetraazotan pentaerytrytu	C(CH ₂ ONO ₂) ₄	[43, 362, 369, 372, 373, 375]
PNCBO	1-Chloro-4-nitrobenzen	ClC ₆ H ₄ NO ₂	[43, 269, 362, 369, 375]
RDX, heksogen	Heksahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazyna	C ₃ H ₆ N ₃ (NO ₂) ₃	[40, 46, 47, 61, 309, 369, 377, 380]
TNA	2,4,6-Trinitroanilina	C ₆ H ₄ N ₃ O ₆	[362, 366, 372, 375, 376]
TNB	1,3,5-Trinitrobenzen	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	[43, 61, 362, 375, 381]
TNG, TN	1,2,3-Trinitrooksypropen	C ₃ H ₃ (NO ₂) ₃	[43, 360, 361, 372, 375, 376]
TNT, trotyl	2,4,6-Trinitrotoluen	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ CH ₃	[43, 46, 50, 362, 363, 372, 375-377, 382-387]
Tetryl	<i>N</i> -metylo- <i>N</i> ,2,4,6-tetranitroanilina	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ N(CH ₃)NO ₂	[41-43, 372, 375, 376]

Kompozyty przygotowane na bazie cząstek **Fe(0)** są tanimi i efektywnymi destruentami szerokiej gamy **MW**, co wykazano w licznych pracach badawczych [38-53, 60-64, 218, 235, 269, 276, 308, 309, 360-389]. Potencjał redox gleby i panujące w niej warunki tlenowe, które wykazują zróżnicowanie zarówno w horyzoncie czasowym jak i w przestrzeni determinują zarówno mechanizm jak i szybkość przebiegu ich destrukcji. Istotnymi parametrami są w tym przypadku poziom zawartości wilgoci glebowej oraz aktywność mikrobiologiczna edafonu (bakterii, dżdżownic i innych bezkręgowców) [21-26]. Na przykładzie mieszaniny typowych **MW**, jak np. TNT, RDX, HMX wykazano, że pierwszy z nich wpływa negatywnie na biodegradację pozostałych [390]. Wprowadzenie do powyższej mieszaniny jonów odpowiednio Cl⁻ lub Br⁻ w ilości 1%mas. skutkuje istotnym zwiększeniem zarówno efektywności, jak i szybkości przebiegu ich degradacji [39].

Na oddzielnej liście wspomnianego Departamentu Obrony USA zostały wyszczególnione substancje pochodzenia nieorganicznego obejmujące [391-400]:

- a) chlorany(VII) amonu, potasu lub litu;
- b) azotany(V) amonu, sodu, potasu;
- c) stopy: Al-Mg, Zn, Ti, Mo, Cr, Zn;
- d) metale: Be, Cu, Fe, Pb, Zn;
- e) niemetale: S, F, P (biały), P (żółty), B, Si;
- f) tlenki: BaO₂, PbO₂, Pb₃O₄;
- g) związki nieorganiczne: piorunian rtęci Hg(CNO)₂, azydek ołowiu Pb(N₃)₂.

Ponadto w praktycznym użyciu jest cały szereg toksycznych połączeń metaloorganicznych podlegających monitoringowi, jak np.:

- a) tetraetylek ołowiu, Pb(C₂H₅)₄;
- b) mezoporowate polimery koordynacyjne np. MOF-Fe-ML-101-NH₂;
- c) kompozyty z materiałów węglowych i połączeń metaloorganicznych stosowanych jako nośniki.

7.4. Dezaktywacja materiałów radioaktywnych – odpady atomowe (ang. *nuclear wastes*)

Wykazano, że cząstki **n-Fe(0)** są również efektywne w procesach usuwania pierwiastków radioaktywnych z wód gruntowych realizowanych zarówno metodą **PRB's** [401-403], jak i ich redukcji na drodze iniekcji koloidalnej wodnej zawiesiny cząstek **n-Fe(0)** do pióropuszy zanieczyszczeń [404]. W praktyce kompozyty na bazie **n-Fe(0)** zastosowano do usuwania jonów U(VI) obecnych w:

- a) ściekach wód kopalnianych [63, 405];
- b) zanieczyszczonym środowisku wodnym (wody gruntowe) [406-409];
- c) w wodzie poddawanej uzdatnianiu [410-412].

7.5. Rozwiązania polowe

W większości zastosowań polowych wykorzystuje się redukujące właściwości nanocząstek pierwotnego **Fe(0)**, pokrytych odpowiednimi czynnikami ograniczającymi ich agregację, sedimentację stabilizującymi ich efektywność działania [1, 2, 8, 9, 18, 21-26, 404]. Istotne zwiększenie efektywności kompozytów przygotowanych na bazie cząstek **Fe(0)** uzyskano w wyniku domieszkowania pierwotnych cząstek **Fe(0)** innymi metalami [27, 34, 133, 178, 259].

W środowisku poddawanych rekultywacji nanocząstki rozprowadzane są za pomocą rozmaitych płynów, spośród których najczęściej stosuje się wodę, azot, oleje roślinne lub odpowiednie mieszaniny wodno-olejowe. Płyny te wprowadzane są na drodze iniekcji w miejscach poddawanych rekultywacji, zazwyczaj oddalonych od siebie, co 10 m [21-25, 413].

Wykazano, że istotnym z praktycznego punktu widzenia polowego stosowania wszelkich inżynierskich nanocząstek w procesach remediacji środowiska przyrodniczego realizowanych metodą *in-situ* jest, aby wykazywały one:

- a) wysoką efektywność redukcji zanieczyszczeń [21-27, 35, 57, 59, 103, 216, 257]. Rezultaty badań polowych wykazały występowanie istotnych różnic efektywności działania pomiędzy cząstkami **Fe(0)** o rozmiarze mm-, μm- i nano- [6, 178];
- b) odpowiednią mobilność w porowatym medium [21, 97, 103, 162, 178, 247, 248, 413];
- c) dostatecznie długi czas wykazywanej efektywności działania (stabilność) [28, 57, 89, 176, 178, 187];
- d) niską toksyczność [20-24, 35, 103, 414].

Przykładowy skład chemiczny stosowanej w praktyce mieszaniny redukującej [21, 25, 413, 414]:

- a) stężona wodna zawiesina **n-Fe(0)** (20-30 nm, 255 g/dm³),
- b) emulgator (6 g/dm³ biopolimeru gumy ksantanowej),
- c) 43% H₂O₂,
- d) 37,2% olej roślinny,
- e) 1,5% SPC (surfaktant).

Najistotniejszym problemem, który ogranicza praktyczne stosowanie cząstek **n-Fe(0)** w procesach rekultywacji gruntów i ekosystemów wodnych jest ich duża słonność do agregacji skutkująca ograniczeniem ich mobilności [57, 89, 176, 187].

8. Obawy powodowane wprowadzaniem do środowiska cząstek n-Fe(0)

Wzrastająca nieustannie liczba praktycznych zastosowań cząstek **Fe(0)** o wysokim stopniu zdyspergowania jest źródłem obaw powodowanych niedostateczną wiedzą dotyczącą ich ekotoksyczności. Z opublikowanych dotychczas prac badawczych wynika, że poziom naszej wiedzy odnoszący się do stężenia, czasu latencji, losu w środowisku przyrodniczym, transportu i ekotoksyczności cząstek **n-Fe(0)** jest oceniany krytycznie. Zaleca się promowanie innowacyjnych ekologicznych metod syntezy nanocząstek oraz wprowadzenie międzynarodowego ustawodawstwa zobowiązującego do monitorowania wszelkiego rodzaju nanocząstek uwalnianych do środowiska przyrodniczego. Problemu ekotoksyczności **n-Fe(0)** nie można bagatelizować pamiętając błędy popełnione w przeszłości wynikające np. z powszechnego stosowania ACM's [415], PCB's [416], polichlorowanych terfenyli (PCT, ang. *Polychlorinated Terphenyls*) [417], freonów i halonów [418, 419]. Wyniki badań mechanizmów oddziaływania cząstek **n-Fe(0)** na żywe organizmy sugerują, że ich toksyczność może być powodowana:

- bepośrednim ich oddziaływaniem z biologicznymi składnikami organizmu;
- oksydacyjnym stresem związków generowanych przez **n-Fe(0)** w fazie wodnej;
- uwalnianiem przez pierwotne cząstki **n-Fe(0)** jonów żelaza Fe(II) i Fe(III), które uczestniczą w reakcji Fentona [264, 280].

Dotychczas najwięcej prac poświęcono badaniom toksyczności cząstek **n-Fe(0)** dotyczących mikroorganizmów. W szeregu prac wykazano, że są one toksyczne dla takich rodzajów bakterii, jak *Pseudomonas stutzeri* oraz *Escherichia coli* [305, 420-422]. Specyficzny sposób działania cząstek **n-Fe(0)** polega na wywoływaniu stresu oksydacyjnego powodowanego uwalnianymi reaktywnymi indywiduami chemicznymi zawierającymi tlen, tj. **ROS**, tworzącymi się w wyniku przebiegu reakcji Fentona [264, 280]. Generalnie oddziaływanie cząstek **n-Fe(0)** na mikroorganizmy wykazuje duże zróżnicowanie w zależności od ich rodzaju, fizykochemicznych właściwości powłoki nanocząstek i medium [420, 423].

W przypadku organizmów wodnych prawdopodobieństwo kontaktu z cząstkami **n-Fe(0)** ogranicza się do akwenu lub obszaru, w którym przeprowadza się proces remediacji z ich udziałem. Rezultaty dotychczasowych badań wskazują, że cząstki **n-Fe(0)** jak i produkty ich utleniania oddziałują toksycznie na organizmy słodkowodne i morskie (fitoplankton, plankton – *Daphnia magma*, rozwielitki, ikry i ryby we wczesnym okresie ich rozwoju (z rodzaju *Orgias lapites* – ryżanka japońska) [424-426]. Duże zróżnicowanie skutków negatywnego oddziaływania obserwowano w przypadku kultur mikroalg morskich [244, 426].

Badania oddziaływania **n-Fe(0)** na organizmy lądowe są nieliczne i obejmowały rejon prowadzonych działań rekultywacyjnych z ich udziałem. Szczególną uwagę zwracano na zespół organizmów bytujących w glebie określanych ogólnie mianem edafonu (bakterie, dżdżownice, inne bezkręgowce). Rezultaty tych badań wskazują na negatywny wpływ obecności cząstek **n-Fe(0)** w glebie prowadzącej do zmiany masy ciała dżdżownicy (*Eisenia fetida* oraz *Lumbricus rubellus*) i śmiertelności, gdy ich stężenie przekracza wartość 500 mg/g [320, 427-429]. Oddziaływanie cząstek **n-Fe(0)** na rośliny, sygnalizowane w nielicznych pracach, polega na ich fitotoksyczności i możliwości bioakumulacji [420-422, 430-432].

9. Podsumowanie

Analiza publikacji rozpatrujących aspekty nanocząstek zero wartościowego żelaza **n-Fe(0)** pozwala na przedstawienie następującego komentarza.

- Zastępowanie cząstek zero wartościowego żelaza **Fe(0)** w skali makro i mikro cząstkami w skali nano **n-Fe(0)** pozwoliło na realizację procesów redukcji zanieczyszczeń przy jednoczesnym zwiększeniu ich efektywności działania, jako reducenta i katalizatora rozkładu szkodliwych substancji zarówno pochodzenia organicznego i nieorganicznego.
- Postęp w syntezie cząstek **n-Fe(0)** pozwolił na ograniczenie stosowania szkodliwych dla środowiska reduktorów.
- Duża skłonność pierwotnych nanocząstek **Fe(0)** do agregacji i sedimentacji stanowi najistotniejszy problem

- występujący w praktycznym ich stosowaniu do rekultywacji ekosystemów wodnych, gruntów, osadów i składowisk.
4. Modyfikacja powierzchni pierwotnych cząstek **n-Fe(0)** w wyniku zastosowania odpowiednich powłok, nośników lub domieszkowanie innymi metalami w istotny sposób zwiększa ich stabilność i efektywność ich działania. Chemia powierzchni **n-Fe(0)** w istotny sposób wpływa na ich mobilność i zależy od typu użytego czynnika modyfikującego i panujących warunków geochemicznych.
 5. Niewątpliwie korzyści wynikające ze stosowania nowych innowacyjnych rozwiązań w ochronie środowiska przyrodniczego (tzw. E-Nano) mogą również potencjalnie powodować negatywne skutki. Wychodząc naprzeciw problemowi zaproponowano zintegrowane podejście zapobiegawcze obejmujące:
 - a) innowacyjne ekologiczne drogi syntezy pierwotnych nanocząstek i kompozytów przygotowanych na bazie **n-Fe(0)**;
 - b) monitoring uwalnianych do środowiska nanocząstek;
 - c) krajowe i międzynarodowe ustawodawstwo odnoszące się do problemu nanocząstek;
 - d) intensyfikację i konsolidację badań nad wpływem **n-Fe(0)** na ludzi, faunę i florę.
 6. Wyniki prowadzonych obserwacji w zdecydowanej większości sugerują, że nanocząstki **Fe(0)** są nieszkodliwe dla środowiska ulegając w nim przekształceniu do postaci tlenków naturalnie występujących w glebie. Jednocześnie pojawiają się doniesienia sugerujące, że niektóre nanocząstki mogą przenikać przez błony komórkowe lub barierę krew-mózg. Ponadto, nanocząstki charakteryzujące się dużą reaktywnością chemiczną przenikając wraz z inhaledowanym powietrzem do płuc mogą prowadzić w przyszłości do wystąpienia trudnych do przewidzenia negatywnych skutków.

Literatura

- [1] Foltynowicz Z., Czajka B., Maranda A., Wachowski L. 2017. Aspekty nanomateriałów w zastosowaniach cywilnych i militarnych. Część I. Pochodzenie, charakterystyka i metody otrzymywania. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 5-17.
- [2] Foltynowicz Z., Czajka B., Maranda A., Wachowski L. 2017. Aspekty nanomateriałów w zastosowaniach cywilnych i militarnych. Cz. II. Zastosowania i obawy wynikające z infiltracji środowiska przyrodniczego. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 18-39.
- [3] Czajka B., Sałaciński T., Wachowski L., Maranda A. 2017. Materiały wysokoenergetyczne (MW) – Innowacje w aspektach środowiska przyrodniczego. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 40-55.
- [4] Roehl K.E., Huttenloch P., Czurda K. 2001. Permeable sorption barriers for in-situ remediation of polluted groundwater – reactive materials and reaction mechanisms. In: *Green 3, The Exploitation of Natural Resources and the Consequences*. London : Thomas Telford Publishing, pp. 466-473.
- [5] Moraci N., Calabro P.S. 2010. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. *J. Environ. Manag.* 91: 2336-2341.
- [6] Comba S., Molfetta D.A., Sethi R. 2011. A Comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. *Water Air Soil Pollut.* 215: 595-607.
- [7] Moraci N., Ielo D., Bilardi S., Calabro P.S. 2016. Modelling long term hydraulic conductivity behaviour of zero valent iron column tests for PRB's design. *Can. Geotech. J.* 53: 946-961.
- [8] Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa J., Malina G. 2014. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere* 111: 243-259.
- [9] Gavaskar A., Gupta N., Sass B., Janosy R., Hicks J. 2000. *Design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation*. Columbus (OH) : Battelle.
- [10] Pawluk K., Lendo-Siwicka M., Wrzesiński G. 2017. Technologie wykonania przepuszczalnych barier reaktywnych. *Acta Sci. Pol. Architectura* 16 (2): 91-99.
- [11] Li L., Benson C.H., Lawson E.M. 2006. Modelling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. *J. Contam. Hydrol.* 83: 89-121.

- [12] Pawluk K. 2015. Charakterystyka właściwości mechanicznych wybranych materiałów reaktywnych. *Acta Sci. Pol. Architectura* 14 (3): 57-66.
- [13] Pawluk K., Fronczyk J. 2015. Evaluation of single and multilayered reactive zones for heavy metals removal from stormwater. *Environ. Technol.* 36 (12): 1576-1583.
- [14] Pawluk K., Fronczyk J., Garbulewski K. 2015. Reactivity of nano zero-valent iron in permeable reactive barriers. *Pol. J. Chem. Technol.* 17 (1): 7-10.
- [15] Noubactep C. 2009. On the operating mode of bimetallic systems for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 164: 394-395.
- [16] Noubactep C., Meinrath G., Dietrich P., Sauter M., Merkel B. 2005. Testing the suitability of zerovalent iron materials for reactive walls. *Environ. Chem.* 2: 71-76.
- [17] Naidu R., Birke V. 2014. *Permeable reactive barrier sustainable groundwater remediation*. Boca Raton : CRC Press.
- [18] Theodore L., Kunz R. 2005. *Nanotechnology: Environmental applications and solutions*. Hoboken-New York : J. Willey.
- [19] Noubactep C. 2009. An analysis of the evolution of reactive species in Fe⁰/H₂O systems. *J. Hazard. Mater.* 168: 1626-1631.
- [20] Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L. 2009. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environment and management. *Waste Management* 29: 2587-2595.
- [21] Crane R.A., Scott T.B. 2012. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging, *J. Hazard. Mater.* 211-12: 112-125.
- [22] Tratnyek P.G., Johnson R.L. 2006. Nanotechnologies for environmental clean up. *Nano Today* 1: 44-48.
- [23] Noubactep C. 2015. Metallic iron for environmental remediation: a review of reviews. *Water Res.* 45: 114-123.
- [24] Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and waste water treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 267: 194-205.
- [25] Jortner J., Rao C.N. 2002. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. *Pure Appl. Chem.* 74: 1491-1506.
- [26] Phillips D.H., Van Nooten T., Bastiaens L., Russell M.I., Dickson K., Plant S., Ahad J.M.E., Newton T., Elliot T., Kalin R.M. 2010. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 44: 3861-3869.
- [27] O'Carroll D., Sleep B., Krol M., Boparai H., Kocur C. 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetalic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* 51: 104-122.
- [28] Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* 5: 323-332.
- [29] Xing L., Brink G.H., Chen B., Hofer F., Kooi B.J., Palasantzas G. 2016. Synthesis and morphology iron-iron oxide core-shell nanoparticles produced by high pressure gas concentration. *Nanotechnology* 27 (21): 215703.
- [30] Hwang Y.-H., Shin H.-S. 2013. Effects on nano zero-valent iron reactivity of interactions between hardness, alkalinity, and natural organic matter in reverse osmosis concentrate. *J. Environ. Sci.* 25: 2177-2184.
- [31] Hwang Y.H., Kim D.G., Shin H.-S. 2011. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron. *Appl. Catal. B: Environ.* 105: 144-150.
- [32] Mueller N.C., Braun J., Bruns J., Černík M., Rissing P., Rickerby D. 2012. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 9 (2): 550-558.
- [33] Shih Y.H., Hsu, C.Y., Su Y.F. 2011. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zerovalent iron: kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Separ. Purif. Technol.* 76: 268-274.
- [34] Lien L., Elliott D.W., Sun Y.P., Zhang W.X. 2006. Recent progress in zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation. *J. Environ. Eng. Manage.* 16 (6): 371-380.

- [35] Mukherjee R., Kumar R., Sinha A., Lama Y., Saha A.K. 2016. A review on synthesis, characterisation and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (5): 443-466.
- [36] Li X.Q., Elliott D.W., Zhang W. 2006. Zero valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31: 111-122.
- [37] Selvaran M., Prema P. 2012. Removal of toxic metal hexavalent chromium[Cr(VI)] from aqueous solution using starch-stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: Equilibrium and kinetics. *Int. J. Environ. Sci.* 2: 1962-1975.
- [38] Brannon M., Myers T.E. 1997. Review of fate and transport processes of explosives. Technical Report IRRP-97-2. U.S. Army Corps of Engineers.
- [39] Kim J.S., Shea P.J., Yang J.E., Kim J.E. 2007. Halide salts accelerate degradation of high explosives by Zero-valent iron. *Environ. Pollut.* 147: 634-641.
- [40] Glovere D.J., Hoffsommer J.C. 1979. Photolysis of RDX: Identification and Reaction Products, Technical Report NSWCTR-79-349, Naval Surface Weapons Center, Silver Spring, MD.
- [41] McGrath C.J. 1995. Technical Report IRRP-95-2, U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station.
- [42] Rosenblatt D.H., Burrows E.P., Mitchell W.R., Palmer D.L. 1989. Organic explosives and related compounds. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. (Hutzinger O., Ed.) Berlin : Springer, vol. 3, pp. 195-234.
- [43] Karnjanapiboonwong A., Zhang B., Freitag C.M., Dobrovolny M., Salice C.J., Smith P.N., Kendall R.J., Anderson T.A. 2009. Reproductive toxicity of nitroaromatics to the cricket. *Achela domesticus*. *Sci. Total Environ.* 407 (18): 5046-5049.
- [44] Hampton M.L., Sisk W.E. 1997. Environmental stability of windrow composting of explosives contaminated soils. in: *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management IX*. (Tedder D.W., Ed.) Washington : Division of Industrial and Engineering Chemistry, A Sm. Chem. Soc., pp. 252-257.
- [45] NFESC. Toxicity of Marine Sediments and Pore Waters Spiked with Ordnance Compounds. Report Number CR 01-001-ENV, Naval Facilities Engineering Command 2000.
- [46] Lynch J.C. 2002. Dissolution Kinetics of High Explosive Compounds (TNT, RDX, HMX). ERDC/EL TR-02-23, U.S. Army Engineering Research and Development.
- [47] Naja G., Halasz A., Thiboutot S., Ampleman G., Havari J. 2008. Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 42 (12): 4364-4370.
- [48] Saad R., Thiboutot S., Ampleman G., Dashan W., Hawari J. 2010. Degradation of trinitroglycerin (TNG) using zero-valent iron nanoparticles/nanosilica SBA-15 composite (ZVInS/SBA-15). *Chemosphere* 81: 853-858.
- [49] Akhavan J. 2004. *The Chemistry of Explosives*. 2nd Ed., RSC Paperbacks, Cambridge : Royal Society of Chemistry.
- [50] Zhao Q., Ye Z., Wang Z., Zhang M. 2010. Progress on the treatment of TNT waste water. *Environ. Chem.* 29 (5): 496-801.
- [51] Sittig M. 1991. *Handbook of Toxicant Hazardous Chemicals*. 3rd Ed., Park Ridge (NJ) : Noyes Pub.
- [52] Brannon J.M., Pennington J.C. 2002. Environmental Fate and Transport Process Descriptors for Explosives. ERDC/ELTR-02-10, U.S. Army Engineer Research and Development Center.
- [53] Hennecke D., Kordel W., Steinbach K., Herrmann B. 2008. Transformation processes of explosives in natural water/sediment systems. In: *Proc. 10th International UFZ Deltares/TNO Conference on Management of Soil, Groundwater and Sediments*. Milano, Italy, 24-26 September 2008.
- [54] Satapanajaru T., Chompuchan C., Suntornchot P., Pengthamkeerati P. 2011. Enhancing decolorization of reactive black 5 and reactive red 198 during nano zerovalent iron treatment. *Desalination* 266: 218-230.
- [55] Wen Z., Zhang Y., Dai C. 2014. Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 457: 433-440.
- [56] Wu D., Shen Y., Ding A., Qiu M., Yang Q., Zheng S. 2013. Phosphate removal from aqueous solutions

- by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Technol.* 34: 2663-2669.
- [57] Allabaksh M.B., Mandal B.K., Kesarla M.K., Kumar K.S., Pamanji S.R. 2010. Preparation of stable zero valent iron nanoparticles using different chelating agents. *J. Chem. Pharm. Res.* 2 (5): 67-74.
- [58] Hawari J. 2000. Biodegradation of RDX and HMX: From Basic Research to Field Application. In: *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*. (Spain J.C., Hughes J.B., Knackmuss H.J., Eds.), Boca Raton : CRC Press, pp. 277-310.
- [59] Zhao J.S., Fournier D., Thiboutot S., Ampleman G., Hawari J. 2004. Biodegradation and bioremediation of explosives. In: *Applied Bioremediation and Phytoremediation*. (Singh A., Ward O.P., Eds.) Heidelberg-Berlin : Springer Verlag, pp. 55-80.
- [60] Jones A.M., Greer C.W., Ampleman G., Thiboutot S., Lavigne J., Hawari J. 1995. Biodegradability of higher energetic chemicals under aerobic conditions. In: *Proc. 3rd International Conference on in situ and on site Bioreclamation*. San Diego, CA.
- [61] Huang Q., Shi X., Pinto R.A., Petersen E.J., Weber (Jr.) W.J. 2008. Tunable synthesis and immobilization of zero-valent iron nanoparticles for environmental applications. *Environ. Sci. Technol.* 42(Eng.) 191: 97-105.
- [62] *U.S. Army Corps of Engineers. Distribution and Fate of Energetic on DoD test and Training Ranges*. Final Report ERDC-TR-06-13, Strategic Environment Research and Development Program 2006.
- [63] Dickinson M., Scott T.B. 2010. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *J. Hazard. Mater.* 178: 171-179.
- [64] Liang L., Gu B., Yin X. 1996. Removal of technetium-99 from contaminated groundwater with sorbents and reductive materials. *Sep. Technol.* 6: 111-122.
- [65] Milkovič O., Janák G., Nižnik Š., Longauer S., Fröhlich L. 2010. Iron nanoparticles produced by precipitation phenomena in solid state. *Mater. Lett.* 64: 144-146.
- [66] Han Y., Yang M.D.Y., Zhang W. 2015. Optimizing synthesis conditions of nanoscale zero-valent iron (nZVI) through aqueous reactivity assessment. *Frontiers Environ. Sci. Eng.* 9 (5): 813-822.
- [67] Ghauch A. 2015. Iron-based metallic systems: an excellent choice for sustainable water treatment. *Freib. Online Geosci.* 38: 1-80.
- [68] Cheong S., Ferguson P., Feindel K.W., Hermans I.F., Callaghan P.T., Meyer C., Slocombe A., Su Ch., Cheng F., Yeh Ch., Ingham B., Toney M.F., Tilley R.D. 2011. Simple synthesis and functionalization of iron nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 4206-4209.
- [69] Guo J., Guo P., Yu M., Sun Z., Li P., Yang T., Liu J., Zhang L. 2018. Chemical Reduction of Nitrate Using Nanoscale Bimetallic Iron/Copper Particle. *Pol. J. Environ. Stud.* 27 (5): 2023-2028.
- [70] Mwakabona H.T., Tchoupe K.N., Noubactep C., Wydra K.D. 2017. Metallic iron for safe drinking water provision: considering a lost knowledge. *Water Res.* 117: 127-142.
- [71] Devonshire E. 1890. The purification of water by means of metallic iron. *J. Frankl. Inst.* 129: 449-461.
- [72] Baylis J.R. 1926. Prevention of corrosion and "red water". *J. Am. Water Works Assoc.* 15: 598-633.
- [73] Baker M. 1934. Sketch of the history of water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.* 269: 902-938.
- [74] Ling L., Zhang W.-X. 2014. Sequestration of arsenate in zero-valent iron nanoparticles: Visualisation of intraparticle reactions at Angstrom resolutions. *Environ. Sci. Technol.* 3 (12): 305-309.
- [75] Bischof G. 1877. On putrescent organic matter in potable water. I. Proc. R. Soc. London, 26: 179-184.
- [76] Bischof G. 1878. On putrescent organic matter in potable water. II. Proc. R. Soc. London, 27, 258-261.
- [77] Miyajima K., Noubactep C. 2015. Characterizing the impact of sand addition on the efficiency of granular iron for water treatment. *Chem. Eng. J.* 262: 891-896.
- [78] Li S., Ding Y., Wang W., Lei H. 2016. A facile method for determining the Fe(0) content and reactivity of zero valent iron. *Anal. Methods* 8: 1239-1298.
- [79] Miyajima K., Noubactep C. 2012. Effects of mixing granular iron with sand on the efficiency of methylene blue discoloration. *Chem. Eng. J.* 200: 33-438.
- [80] Attia A.A., Girgis B.S., Fathy N.A. 2008. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies. *Dyes Pigment* 76: 282-289.

- [81] Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok. Y.S. 2016. Review on nanozerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* 287: 618-632.
- [82] Miyajima K. 2012. Optimizing the design of metallic iron filters for water treatment. *Freib Online Geosci.* 32: 60.
- [83] Arnold W.A., Roberts A.L. 2000. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe⁰ particles. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1794-1805.
- [84] Lien H.L., Zhang W.X. 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, Colloids Surf. A: Physicochem of zero-valent iron Nanoparticles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 308: 60-66.
- [85] Zhang X.W., Elliott D.W. 2006. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation* 16: 7-21.
- [86] Ahmadi M., Mashhon F., Kaveh R., Tarkian F. 2011. Use of mechanically prepared iron nanoparticles for nitrate removal from water. *Asian J. Chem.* 23 (3): 1205-1208.
- [87] Bigg T., Judd S.J. 2000. Zero-valent iron for water treatment. *Environ. Technol.* 21: 661-670.
- [88] Chen L., Jin S., Fallgren P.H., Swoboda-Colberg N.G., Liu F., Colberg P.J.S. 2012. Electrochemical depassivation of zero-valent iron for trichloroethene reduction. *J. Hazard. Mater.* (239-240): 265-269.
- [89] Dai Y., Hu Y., Jiang B., Zou J., Trian G. 2016. Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon supported nano zero-valent iron (nZVI) particles with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction. *J. Hazardous Mater.* 309: 249-258.
- [90] Iravani S. 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem.* 13 (10): 2638-2650.
- [91] Amouzadeh M.T., Tvakkoli V., Dhand K., Rhee K.Y., Park J. 2014. Eco-friendly one pot synthesis of gold decorated reduced graphene oxide using beer as reducing agent. *J. Indust. Eng. Chem.* 20 (4): 4327-4331.
- [92] Yan W., Lien H.L., Koel B.E., Zhang W.X. 2013. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci. Process Impacts* 15 (1): 63-77.
- [93] Deng Z., Zhang K.C., Chan L., Liu T.L. 2017. Fe-based metallic glass catalyst with nanoporous surface for azo dye degradation. *Chemosphere* 174: 76-81.
- [93] Sun Y.P., Li X.Q., Cao J., Zhang W.X., Wang H.P. 2006. Characterization of zero-valent nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 120: 47-56.
- [94] Liu H.B., Chen T.H., Chang D.Y., Chen D., Liu Y., He H.P., Yuan P., Frost R. 2012. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite. *Mater. Chem. Phys.* 133: 205-211.
- [95] Kahoul A., Hammouche A. 2010. Electrochemical performances of FePO₄ – positive mass prepared through a new sol-gel method. *Ionics* 16 (2): 105-109.
- [96] Chandraekaran P., Viruthagiri G., Srinivasam N. 2012. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles. *J. Alloy Compd.* 540: 89-93.
- [97] Huber L. 2005. Synthesis, properties and applications of iron nanoparticles. *Small* 1: 482-501.
- [98] Wright J.S., Sommerdijk N.A.J.M. 2000. *Sol-gel Methods: Chemistry and Applications*. Adv. Chem. Texts, Ed., CRP Press.
- [99] Chin S.A.B., Yaacob I.I. 2007. Synthesis and characterization of magnetic iron nanoparticle via w/o microemulsion and Massat's procedure. *J. Mater. Process. Technol.* 191 (1-3): 235-237.
- [100] Li L., Fan M., Brown R.C., Van Leeuwen J.H., Wang J., Wang W., Sang Y., Zhang P. 2006. Synthesis, properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (5): 405-431.
- [101] Balko B.A., Tratnyek P.G. 1995. Photoeffects on the reduction of carbon tetrachloride by zero-valent iron. *J. Phys. Chem. B* 102 (8): 1459-1465.
- [102] Nam S., Tratnyek P.G. 2000. Reduction of azo-dyes by zero-valent iron. *Water Res.* 34: 837-845.
- [103] Tratnyek P.G., Grundl T.J., Haderlein S.B. 2011. *Aquatic Redox Chemistry*. (Eds.) Am. Chem. Soc. Ser., ACS Symp. Ser., Washington D.C., Vol. 1071.
- [104] Matos J., Rosales M., Garcia A., Nieto-Delgado C., Rangel-Mendez J.R. 2011. Hybrid photoactive materials from municipal sewage sludge for the photocatalytic degradation of methylene blue. *Green Chem.*

- 13 (12): 3431-3439.
- [105] Chia H.-C., Yeh C.-S. 2007. Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and their gas sensor of alcohol. *J. Phys. Chem. C* 111: 7256-7259.
- [106] Zbořil R., Mashlan M., Petridis D. 2002. Iron(III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chem. Mater.* 14: 969-982.
- [107] Noubactep C., Care S. 2010. On nanoscale metallic iron for groundwater remediation. *J. Hazard. Mater.* 182: 923-927.
- [108] Chowdhury P.S., Arya P.R., Raha K. 2007. Green synthesis of nanoscopic iron oxide particles: A potential oxidizer in nanoenergetics. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 37 (6): 447-451.
- [109] Genuino H.C., Huang H., Njagi E.C., Stafford L., Suib S.L. 2012. *A review of green synthesis of nanophase inorganic materials for green chemistry applications. Handbook of Green Chemistry.* Ed. J. Willey-VCH.
- [110] Gao S., Shi Y., Zhang S., Jiang K., Yang S., Li Z.E. 2008. Takayama-Muromachi, Biopolymer- assisted green synthesis iron oxide nanoparticles and their magnetic properties. *J. Phys. Chem. C* 112 (28): 10398-10401.
- [111] Meeks N.D., Smuleac V., Stevens C., Bhattacharyya D. 2012. Iron-based nanoparticles for toxic organic degradation: Silica platform and green synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (28): 9581-9590.
- [112] Smuleac V., Varma R., Sikdar S., Bhattacharyya D. 2011. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *J. Membrane Sci.* 379 (1-2): 131-137.
- [113] Aranz S., Chiva-Blanch G., Valderas-Martinez P., Medina-Remón A., Lamuela-Raventós R.M., Estruch R. 2012. Wine, beer, alcohol and poliphenols and cardiovascular disease and cancer. *Nutrients* 4: 759-781.
- [114] Nadagouda M.N., Hoag G., Collins R.S., Varma R.S. 2009. Green synthesis of Au nanostructures at room temperature using biodegradable plant surfactants. *Cryst. Growth Des.* 9 (11): 4979-4983.
- [115] Manquián-Cerda K., Cruces E., Rubio A.M., Reyes C., Arancibia-Miranda N. 2017. Preparation of nanoscale iron (oxide, oxyhydroxides and zero-valent) particles derived from blueberries: Reactivity, characterization and removal mechanism of arsenate. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 145: 69-77.
- [116] Hoag G.E., Collins J.B., Holcomb J.L., Hoag J.R., Nadagouda M.N., Vanna R.S. 2009. Degradation of bromothymol blue by "greener" nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* 19 (45): 8671-8677.
- [117] Sharma R.K., Gulati S., Mehta S. 2012. Preparation of gold nanoparticles using tea: a green chemistry experiment. *J. Chem. Educ.* 89 (10): 1326-1318.
- [118] Aromal S.A., Philip D. 2012. Green synthesis of gold nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* and its size-dependent catalytic activity. *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 97: 1-5.
- [119] Njagi E.C., Huang H., Stafford L., Genuino H., Galindo H.M., Collions J.B., Hoag G.E., Suib S.L. 2011. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir* 27 (1): 264-271.
- [120] Lovley D.R., Stoltz J.F., Nord (Jr.) G.L., Phillips E.J.P. 1987. Anaerobic production of magnetite by dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330 (6145): 252-254.
- [121] Bharde A.A., Parikh R.Y., Baidakova M., Jounen S., Hannoyer B., Enoki T., Prasad B.L.V., Shouche Y.S., Ogale S., Sastry M. 2008. Bacterial-mediated precursor-dependent biosynthesis of superparamagnetic iron oxide and iron sulphide nanoparticles. *Langmuir* 24 (1): 5787-5794.
- [122] Dhillon G.S., Brar S.K., Kaur S., Verma M. 2012. Green approach for nanoparticle biosynthesis by fungi current trends and applications. *Crit. Rev. Biotechnol.* 32 (1): 49-73.
- [123] Bharde A., Wani A., Shouche Y., Joy P.A., Prasad B.L.V., Sastry M. 2005. Bacterial aerobic synthesis of nanocrystalline magnetite. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (26): 9326-9327.
- [124] Vigneshwaran N., Ashtaputre N.M., Varadarajan P.V., Nachane R.P., Paralikar K.M., Balasubramanya R.H. 2007. Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*. *Mater. Lett.* 61 (6): 1413-1418.

- [125] Bhaede A., Rautaray D., Bansal V., Ahmad A., Sarkar I., Yusuf S.M., Sanyal M., Sastry M. 2006. Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi. *Small* 2 (1): 135-141.
- [126] Lee C.-L., Jou C.-J.G. 2011. Reduced degradation of chlorobenzene in cosolvent solution using nanoscale zero-valent iron with microwave irradiation. *Environ. Eng. Sci.* 28 (3):191-195.
- [127] Vitta Y., Piscitelli V., Fernandez A., Gonzalez-Jimenez F., Castillo J. 2011. α -Fe nanoparticles produced by laser ablation: Optical and magnetic properties. *Chem. Phys. Lett.* 512: 96-98.
- [128] Kassae M.Z., Motamedi E., Mikhak A., Rahnamaie R. 2011. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. Reduction. *Chem. Eng. J.* 166: 490-495.
- [129] Eljamal R., Eljamal O., Khalil A.M.E., Saha B.B., Matsunaya N. 2018. Improvement of the chemical synthesis efficiency of nanoscale zero-valent iron particles. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (4): 4727-4735.
- [130] Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang Ch., Linehan J.C., Matson D.W., Penn R.L., Driessen M.D. 2005. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39 (5): 1221-1230.
- [131] Laumann S., Micić V., Hofmann T. 2014. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 250: 70-79.
- [132] Karri S., Sierra-Alvarez R., Field J.A. 2005. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnol. Bioengin.* 92 (7): 810-819.
- [133] Liou Y.H., Lo S., Kuan W.H., Lin C., Weng S.C. 2006. Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate. *Water Res.* 40: 2485-2492.
- [134] Yaron-Marcovich D., Chen Y., Nir S., Prost R. 2005. High resolution electron microscopy stimulated studies of organo-clay nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 39 (5): 1231-1238.
- [135] Herrera-Becerra R., Zorrilla C., Rius J.L., Ascencio J.A. 2008. Electron microscopy characterization of bio-synthesized iron oxide nanoparticles. *Appl. Phys. Process.* 91 (2): 241-246.
- [136] Wang C.M., Baer D.R., Engelhard M.H., Amonette J.E., Antony J.J., Qiang Y. 2009. Fine structural features and electronic structure of core-shell structured Fe nanoparticles probed using TEM/STEM and EELS. *Microsc. Microanal.* 15: 1204-1205.
- [137] Yamamoto H., Morley M.C., Speitel G.E., Clausen J. 2004. Fate and transport of high explosives in a sandy soil: adsorption and desorption. *Soil Sediment Contam.* 13 (5): 459-477.
- [138] Gabbasov R., Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M., Mischenko I., Lomov A., Wang A., Panchenko V. 2015. Mössbauer, magnetization and X-ray diffraction characterization methods for iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Mater.* 380: 111-116.
- [139] Luo P., Bailey E.H., Mooney S.J. 2013. Quantification of changes in zero valent iron morphology using X-ray computed tomography. *J. Environ. Sci.* 25: 2344-2351.
- [140] Contour J.P., Massies J., Fronius H., Ploog K.J. 1998. An XPS study of the passivating oxide layer produced on GAA(001) substrate by heating in air above 200 °C. *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (2): L167.
- [141] Fairley N., Carrick A. 2005. *The Casa Cookbook – Part 1: Recipes for XPS data Processing*. Cheshire : Acolyte Science.
- [142] Ramos M.A.V. Yan W., Li X-G., Zhang W.X. 2009. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-Shell Structure. *J. Phys. Chem. C* 113 (33): 14591-14594.
- [143] Joos A., Rümennapp C., Wagner F.E., Gleich B. 2016. Characterisation of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy at ambient temperature. *J. Magn. Mater.* 399: 123-129.
- [144] Topical Collection on: Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2015), Hamburg, Germany, 13-18 September 2015.
- [145] Eljamal R., Eljamal O., Khalil A.M.E., Saha B.B., Matsunaya N. 2018. Improvement of the chemical synthesis efficiency of nanoscale zero-valent iron particles. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (4): 4727-4735.
- [146] Li X., Zhang W. 2006. Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir* 22: 4638-4642.
- [147] Lin Y.H., Tseng H.-H., Wey M.-Y., Lin, M.-D. 2010. Characteristics of two types of stabilized nano zero-

- valent iron and transport in porous media. *Sci. Total Environ.* 408: 2260-2267.
- [148] Carpenter E.E., Calvin S., Stroud R.M., Harris V.G. 2003. Passivated iron as core-shell nanoparticles. *Chem. Mater.* 15: 3245-3246.
- [149] Cornell R.M., Schwertmann U. 2003. *The iron oxides*. 2nd Ed., J. Wiley, Weinheim.
- [150] Chen L., Jin S., Fallgren P.H., Liu F., Colberg P.J.S. 2013. Passivation of zero-valent iron by denitrifying bacteria and the impact on trichloroethene reduction in groundwater. *Water Sci. Technol.* 67: 1254-1259.
- [151] Gatcha-Bandjun N., Noubactep C., Loura B.B. 2017. Mitigation of contamination in effluents by metallic iron: the role of iron corrosion products. *Environ. Technol. Innov.* 8: 71-83.
- [152] Tepong-Tsinde R., Phukan M., Nassi A., Noubactep C., Ruppert H. 2015. Validating the efficiency of the MB discoloration method for the characterization of Fe⁰/H₂O systems using accelerated corrosion by chloride ions. *Chem. Eng. J.* 279: 353-362.
- [153] Baker C., Hasanain S.K., Shah S.I. 2004. The Magnetic Behaviour of Iron Oxide Passivated Iron. *J. Appl. Phys.* 96 (11): 6657-6662.
- [154] Fung K.K., Qin B., Zhang X.X. 2000. Passivation of α -Fe Nanoparticle by Epitaxial γ -Fe₂O₃ Shell. *Mat. Sci. Eng. A* 286 (1): 135-138.
- [155] Foltynowicz Z., Bardenshtein B., Sangerlaub S., Antvorskov H., Kozak W. 2017. Nanoscale, zero valent iron particles for application as oxygen scavenger in food packaging. *J. Food Pack. Shelf Life* 11: 74-83
- [156] Foltynowicz Z. 2018. Nanoiron-Based Composite Oxygen Scavengers for Food Packaging. In: *Composites Materials for Food Packaging*. (Cirillo G., Kozłowski M.A., Spizzirri U.G., Eds.), Beverly : John Wiley and Sons, Inc. and Scrivener Publishing LLC, pp. 209-234.
- [157] Lee H., Yoo H.-Y., Choi J., Nam I.-H., Lee S., Lee S., Kim J.-H., Lee C., Lee J. 2014. Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 48 (14): 8086-8093.
- [158] He F., Zhao D. 2005. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 39: 3314-3320.
- [159] Gheju M. 2011. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water Air Soil Pollut.* 222 (1-4): 103-148.
- [160] Jarrett B.R., Frendo M., Vogan J., Louie A.Y. 2007. Size controlled synthesis of dextran sulphate coated iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Nanotechnology* 18 (3): 22-34.
- [161] Tiraferri A., Chen K.-L., Sethi R., Elimelech M. 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Colloid Interface Sci.* 324: 71-79.
- [162] Tiraferri A., Sethi R. 2009. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *J. Nanopart. Res.* 11: 635-645.
- [163] Bezbaruah A.N., Krajangpan S., Chisholm B.J., Khan E., Bermudez J.J. 2009. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *J. Hazard. Mater.* 166: 1339-1343.
- [164] Hojeong K., Hye-Jin H., Juri J., Seong-Hye K., Ji-Won Y. 2010. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *J. Hazard. Mater.* 176: 1038-1043.
- [165] Saleh N., Kim H.J., Phenrat T., Matyjaszewski K., Tilton R.D., Lowry G.V. 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water saturated sand columns. *Environ. Sci. Technol.* 42: 3349-3355.
- [166] He F., Zhao D., Liu J., Roberts C.B. 2007. Stabilization of Fe/Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind. Eng. Chem.* 46: 29-34.
- [167] He F., Zhao D., Paul C. 2010. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for *in situ* destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Res.* 44: 2360-2370.
- [168] Zhou L., Thanh T.L., Gong J., Kim J.H., Kim E.J., Chang Y.S. 2014. Carboxymethyl cellulose coating decreases toxicity and oxidizing capacity of nanoscale zerovalent iron. *Chemosphere* 104: 55-61.
- [169] He F., Zhao D. 2007. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 41 (17): 6216-6221.

- [170] Zhu B.-W., Lim T.-T., Feng, J. 2006. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale FeO particles supported on chitosan and silica. *Chemosphere* 65: 1137-1143.
- [171] Geng B., Jin Z., Li T., Qi X. 2009. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-FeO nanoparticles. *Chemosphere* 75: 825-830.
- [172] Esfahani A.R., Firouzi A.F., Sayyad G., Kiasat A., Alidokht L., Khataee A.R. 2014. Pb(II) removal from aqueous solution by polyacrylic acid stabilized zero-valent iron nanoparticles: process optimization using response surface methodology. *Res. Chem. Intermed.* 40: 431-445.
- [173] Sirk K.M., Saleh N.B., Phenrat T., Kim H.-J., Dufour B., Ok J., Golas P.L., Matyjaszewski K., Lowry G.V., Tilton R.D. 2009. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models. *Environ. Sci. Technol.* 43: 3803-3808.
- [174] Hydutsky B.W., Mack E.J., Beckerman B.B., Skluzacek J.M., Mallouk T.E. 2007. Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 41: 6418-6424.
- [175] Laumann S., Micić V., Hofmann T. 2014. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 250: 70-79.
- [176] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Kim H.J., Tilton R., Lowry G. 2008. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanopart. Res.* 10 (5): 795-814.
- [177] Kim H.J. 2009. Transport, reactivity and fate of polyelectrolyte modified zero valent iron nanoparticles used for groundwater remediation in heterogeneous porous media. Doctoral thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA.
- [178] Quinn J., Geiger C., Clausen C., Brooks K., Coon C., O'Hara S., Krug T., Major D., Yoon W.S., Gavaskar A., Holdsworth T. 2005. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1309-1318.
- [179] Zhu B.-W., Lim T.-T., Feng J. 2008. Influences of amphiphiles on dechlorination of a trichlorobenzene by nanoscale Pd/Fe: adsorption, reaction kinetics, and interfacial interactions. *Environ. Sci. Technol.* 42: 4513-4519.
- [180] Zhang M., He F., Zhao D., Hao X. 2011. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter. *Water Res.* 45: 2401-2414.
- [181] Wei Y.T., Wu S.C., Yang S.W., Che C.H., Lien H.L., Huang D.H. 2012. Biodegradable surfactant stabilized nano-scale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane. *J. Hazard. Mater.* 211-212: 373-380.
- [182] Chatterjee S., Lim S.-R., Woo S.H. 2010. Removal of reactive black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. *Chem. Eng. J.* 160: 27-32.
- [183] Krajangan S., Kalita H., Chisholm B.J., Bezbaruah A.N. 2012. Iron nanoparticles coated with amphiphilic polysiloxane graft copolymers: dispersibility and contaminant treatability. *Environ. Sci. Technol.* 46 (18): 10130-10136.
- [184] Fan G., Cang L., Qin W., Zhou C., Gomes H.I., Zhou D. 2013. Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nano Pd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils. *Sep. Purif. Technol.* 114: 64-72.
- [185] Peltier R., Siah W.R., Williams G.V.M., Brimble M.A., Tilley R.D., Williams D.E. 2012. Novel phosphour-peptides as surface active agents in iron nanoparticle synthesis. *Aust. J. Chem.* 65 (6): 680-685.
- [186] Xie L., Shang C. 2005. Role of humic acid and quinine model compounds in bromated reduction by zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39 (4): 1092-1100.
- [187] Dong H., Lo I.M.C. 2013. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface modified nano zero-valent iron. *Water Res.* 47 (1): 419-427.
- [188] Choi H., Souhail R., Al-Abed Agarwal S., Dionysios D., Dionysiou D.D. 2008. Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and

- Dechlorination of PCBs. *Chem. Mater.* 20 (11): 3649-3655.
- [189] Zhang H., Jin Z.-H., Lu H., Qin C.-H. 2006. Synthesis of nanoscale zerovalent iron supported exfoliated graphite for removal of nitrate. *T. Nonferr. Metal. Soc. China* 16: 345-349.
- [190] Baikousi M., Georgiou Y., Daikopoulos C., Bourlinos A.B., Filip J., Zbořil R., Deligiannakis Y., Karakassides M. 2015. Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal. *Carbon* 93: 636-647.
- [191] Zou Y.D., Cao X.H., Luo X.P., Liu Y., Hua R., Liu Y.H., Zhang Z.B. 2015. Recycle of U(VI) from aqueous solution by *in situ* phosphorylation mesoporous carbon. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 306: 515-525.
- [192] Xiao J., Gao B., Yue Q., Sun Y., Kong J., Gao Y., Li Q. 2015. Characterization of nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon and its application in removal of acrylonitrile from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 55: 152-158.
- [193] Beckingham B., Ghosh U., 2011. Field-scale reduction of PCB bioavailability with activated carbon amendment to river sediments. *Environ. Sci. Technol.* 45: 10567-10574.
- [194] Ren X.M., Li J.X., Tan X.L., Wang X.K. 2013. Comparative study of graphene oxide, activated carbon and carbon nanotubes as adsorbents for copper decontamination. *Dalton Trans.* 42: 5266-5274.
- [195] Xiao J.N., Gao B.Y., Yue Q.Y., Gao Y., Li Q. 2015. Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: characterization, kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 262: 1226-1236.
- [196] Karabelli D., Unal S., Shahnan T., Eroglu A.E. 2011. Preparation and characterization of alumina supported on nanoparticles and its application for the removal of aqueous Cu²⁺ ions. *Chem. Eng. J.* 168 (2): 970-984.
- [197] Petala E., Dimos K., Douvalis A., Bakas T., Tucek J., Zbořil R., Karakassides M.A. 2013. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 261: 295-306.
- [198] Zhan J.J., Zheng T., Piringer G., Day C., Mcpherson G.L., Lu Y.F., Papadopoulos K., John V.T. 2008. Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/silica composites for *in situ* remediation of trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* 42: 8871-8876.
- [199] Li J.S., Li H.J., Zhu Y., Hao Y.X., Sun X.Y., Wang L.J. 2011. Dual roles of amphiphilic triblock copolymer P123 in synthesis of α -Fe nanoparticle/ordered mesoporous silica composites. *Appl. Surf. Sci.* 258: 657-661.
- [200] Jiang Z., Lv L., Zhang W., Du Q., Pan B., Yang L., Zhang Q. 2011. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Res.* 45: 2191-2198.
- [201] Shu H.Y., Chang M.C., Chen C.C., Chen P.E. 2010. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of acid blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* 184: 499-505.
- [202] Zhao Z., Liu J.F., Tai C., Zhou Q.F., Hu J.T., Jiang G.B. 2008. Rapid decolorization of water soluble azodyes by nanosized zero-valent iron immobilized on the exchange resin. *Sci. China Series B: Chem.* 51: 186-192.
- [203] Xi Y., Megharaj M., Naidu R. 2011. Dispersion of zerovalent iron nanoparticles onto bentonites and use of these catalysts for orange II decolorization. *Appl. Clay Sci.* 53: 716-722.
- [204] Shi L., Lin Y., Zhang X., Chen Z. 2011. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 171: 612-617.
- [205] Zhang Y., Li Y.M., Zheng X.M. 2011. Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organo- bentonite. *Sci. Total Environ.* 409: 625-630.
- [206] Li Y.M., Cheng W., Sheng G.D., Li J.F., Dong H.P., Chen Y., Zhu L.Z. 2015. Synergetic effect of a pillared bentonite support on Se(VI) removal by nanoscale zero valent iron. *Appl. Catal. B* 174-175: 329-335.
- [207] Chen Z.X., Jin X.Y., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *J. Colloid Interface Sci.* 363: 601-607.
- [208] Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P., Renterghem W.V., Berghe S.V.D., Ross G.R., Chatterjee D., Iglesias M. 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 243: 11-23

- [209] Chen C.L., Yang X., Wei J., Tan X.L., Wang X.K. 2013. Eu(III) uptake on rectorite in the presence of humic acid: a macroscopic and spectroscopic study. *J. Colloid Interface Sci.* 393: 249-256.
- [210] Yuan N.; Zhang G., Guo S., Wan Z. 2016. Enhanced ultrasound assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite supported nanoscale zero-valent iron. *Ultrason. Sonochem.* 228: 62-68.
- [211] Uzun C., Shahwan T., Eroglu A.E., Hallam K.R., Scott T.B., Lieberwirth I. 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Appl. Clay Sci.* 43: 172-181.
- [212] Baltazar S.E., García A., Muñoz-Lira D., Sepúlveda P., Miranda A., Arancibia N.E., Drullinsky D.R. 2016. Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 301: 371-380.
- [213] Bilardi S., Calabro P.S., Care S., Moraci N., Noubactep C. 2013. Improving the sustainability of granular iron/pumice systems for water treatment. *J. Environ. Manag.* 121: 133-41.
- [214] Bilardi S., Calabro P.S., Care S., Moraci N., Noubactep C. 2013. Effect of pumice and sand on the sustainability of granular iron beds for the removal of CuII, NiII, and ZnII. *Clean Soil Air Water* 41: 835-843.
- [215] Neuwoehner J., Erlenkaemper B., Schofer A., Steinbach K., Hund-Rinke K., Eisentraeger A. 2009. Toxicological characterization of 2,4,6-trinitrotoluene, its transformation products, and two nitramine explosives. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 78-85.
- [216] Krol M.M., Oleniuk A.J., Sleep B.E., Bennett P., Xiong Z. 2013. A field validated model for *in situ* transport of polymer-stabilized n-ZVI and implications for subsurface injection. *Environ. Sci. Technol.* 47 (13): 7332-7440.
- [217] Krajangpan S., Jarabek L., Jepperson J., Chisholm B., Bezbaruah A. 2008. Polymer modified iron nanoparticles for environmental remediation. *Polym. Preprints* 49: 921-922.
- [218] Lachance B., Renoux A.Y., Sarrazin M., Hawari J., Sunahara G.I. 2004. Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to amended forest soil. *Chemosphere* 55 (10): 1339-1348.
- [219] Cardarelli F. 2008. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. New York : Springer.
- [220] Saleh N., Sirk K., Liu Y., Phenrat T., Dufour B., Matyjaszewski K., Tilton R.D., Lowry G.V. 2007. Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. *Environ. Eng. Sci.* 24: 45-57.
- [221] Liu Z., Zhang F., Kent Hoekman S., Liu T., Gai C., Peng N. 2016. Homogeneously dispersed zerovalent iron nanoparticles supported on hydrochar-derived porous carbon: Simple, *in situ* synthesis and use for dechlorination of PCBs. *Sustain. Chem. Eng.* 4 (6): 3261-3267.
- [222] Saleh N., Phenrat T., Sirk K., Dufour B., Ok J., Sarbu T., Matyjaszewski K., Tilton R.D., Lowry G.V. 2005. Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. *Nano Lett.* 5: 2489-2494.
- [223] Chien S., Pieper R., Webster D.C., Singh J. 2005. Triblock copolymers: Synthesis characterization, and delivery of a model protein. *Inter. J. Pharm.* 288 (2): 207-218.
- [224] Sun Y.B., Ding C.C., Cheng W.C., Wang X.K. 2014. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron. *J. Hazard. Mater.* 280: 399-408.
- [225] Sheng G.D., Li Y.M., Yang X., Ren X.M., Yang S.T., Hu J., Wang X.K. 2012. Efficient removal of arsenate by versatile magnetic graphene oxide composites. *RSC Adv.* 2: 12400-12407.
- [226] Yang X., Chen C.L., Li J.X., Zhao G.X., Ren X.M., Wang X.K. 2012. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *RSC Adv.* 2 (23): 8821-8826.
- [227] Hu J., Yang S.T., Wang X.K. 2012. Adsorption of Cu(II) on β -cyclodextrin modified multiwall carbon nanotube/iron oxides in the absence/presence of fulvic acid. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87: 673-681.
- [228] Shao D.D., Chen C.L., Wang X.K. 2012. Application of polyaniline and multiwalled carbon nanotube magnetic composites for removal of Pb(II). *Chem. Eng. J.* 185-186: 144-150.

- [229] Sheng G.D., Alsaedi A., Shammakh W., Monaque S., Sheng J., Wang X.K., Li H., Huang Y.Y. 2016. Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation. *Carbon* 99: 123-130.
- [230] Wen T., Wu X.L., Tan X.L., Wang X.K., Xu A.W. 2013. One-pot synthesis of water-swelling Mg-Al layered double hydroxides and graphene oxide nanocomposites for efficient removal of As(V) from aqueous solutions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5: 3304-3311.
- [231] Tan X.L., Fang M., Ren X.M., Mei H.Y., Shao D.D., Wang X.K. 2014. Effect of silicate on the formation and stability of Ni-Al LDH at the γ -Al₂O₃ surface. *Environ. Sci. Technol.* 48: 13138-13145.
- [232] Liu M.H., Wang Y.H., Chen L.T., Zhang Y., Lin Z. 2015. Mg(OH)₂ supported nanoscale zero valent iron enhancing the removal of Pb(II) from aqueous solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 7961-7969.
- [233] Zhao Y., Zhao D.L., Chen C.L., Wang X.K. 2013. Enhanced photoreduction and removal of Cr(VI) on reduced graphene oxide decorated with TiO₂ nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 405: 211-217.
- [234] Kim S.A., Kannan S.K., Lee K.J., Park Y.J., Shea P.J., Lee W.H., Kim H.M., Oh B.T. 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chem. Eng. J.* 217: 54-60.
- [235] Cattaneo M.V., Pennington J.C., Brannon J.M., Gunnison D., Harrelson D.W., Zakikhani M. 2000. Natural attenuation of explosives. In: *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*. New York : Marcel Dekker.
- [236] Bian S.W., Mudunkotuwa I.A., Rupasinghe T., Grassian V.H. 2011. Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. *Langmuir* 27: 6059-6068.
- [237] Ryu A., Jeong S., Jang A., Choi H. 2011. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Appl. Catal. B: Environ.* 105: 128-135.
- [238] Shimmin R.G., Schoch A.B., Braun P.V. 2004. Polymer size and concentration effects on the size of gold nanoparticles capped by polymeric thiols. *Langmuir* 20 (13): 5613-5620.
- [239] Signorini L., Pasquini L., Savini L., Carboni R., Boscherini F., Bonetti E., Giglia A., Pedio M. 2003. Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B* 68: 195423.
- [240] Noubactep C., Care S. 2010. Dimensioning metallic iron beds for efficient contaminant removal. *Chem. Eng. J.* 163: 454-460.
- [241] Jandacka P., Alexa P., Pistora J., Li J., Vojtkova H., Hendrych A. 2015. Size distributions of nanoparticles from magnetotactic bacteria as signatures of biologically controlled mineralization. *Am. Mineral.* 98: 2105-2114.
- [242] Dong J., Zhao Y., Zhao R., Zhou R. 2010. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *J. Environ. Sci.* 22: 1741-1747.
- [243] Hofstetter T.B., Hejman C.G., Haderlein S.B., Holliger C. 1999. Complete reduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron-reducing substance conditions. *Environ. Sci. Technol.* 133: 1479-1487.
- [244] Kadar E., Tarran G.A., Jha A.N., Al-Subiai S.N. 2011. Stabilization of engineered zero-valent nanoiron with Na-acrylic copolymer enhances spermotoxicity. *Environ. Sci. Technol.* 45 (8): 3245-3251.
- [245] Qiu X., Fang Z., Yan X., Cheng W., Lin K. 2013. Chemical stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron in the remediation of chromium contaminated watershed. *Chem. Eng. J.* 220: 61-66.
- [246] Yang G.C.C., Tu H., Hung C. 2007. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface. *Environ. Separ. Purif. Technol.* 58: 166-172.
- [247] Wang C.M., Baer D.R., Amonette J.E., Engelhard M.H., Antony J., Qiang Y. 2009. Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 131: 8824-8829.
- [248] Ren L., Zhang J., Li Y., Zhang C. 2011. Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol removal. *Chem. Eng. J.* 168 (2): 553-561.
- [249] Cirwertny D.M., Bransford S.J., Roberts A.L. 2007. Influence of the Oxidizing Species on the Reactivity

- of Iron-Based Bimetallic Reductants. *Environ. Sci. Technol.* 41 (12): 3734-3740.
- [250] Phelan T.Y.J., Lemke L.D., Bradford S.A., O'Carroll D.M., Abriola L.M. 2004. Influence of textural and wettability variations on predictions of DNAPL persistence and plume development in saturated porous media. *Adv. Water Res.* 27 (4): 411-427.
- [251] Kocur C.M., O'Carroll D.M., Sleep B.E. 2013. Impact on nZVI mobility in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 145: 17-25.
- [252] Gatcha-Bandjun N., Noubactep C., Loura B.B. 2017. Mitigation of contamination in effluents by metallic iron: the role of iron corrosion products. *Environ. Technol. Innov.* 8: 71-83.
- [253] Johnson R.L., Johnson G.O., Nurmi J.T., Tratnyek P.G. 2009. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 43: 5455-5460.
- [254] Noubactep C., Licha T., Scott T.B., Fall M., Sauter M. 2009. Exploring the influence of operational parameters on the reactivity of elemental iron materials. *J. Hazard. Mater.* 172: 943-951.
- [255] Kubaniova D., Cesnek M., Milkovic O., Kohout J., Miglierini M. 2016. Composition of α -Fe nanoparticles precipitated from CuFe alloy studied by hyperfine interactions. In: *Proc. Int. Conf. on Hyperfine Interaction and their Application (HYPERFINE 2016)*, Lueven, Belgium, 3-8 July 2016.
- [256] Huang Y.Y., Liu F., Li H.D. 2009. Degradation of tetrachloromethane and tetrachloroethene by Ni/Fe bimetallic particles. *J. Phys. Conf. Ser.* 188 (1): 42-49.
- [257] Kuang Y., Zhou Y., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. 2013. Impact of Fe and Ni/Fe nanoparticles on biodegradation of phenol by the strain *Bacillus fusiformis* (BFN) at various pH values. *Bioresour. Technol.* 136: 588-594.
- [258] Laumann S., Micić V., Hofmann T. 2014. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 250: 70-79.
- [259] Noubactep C. 2009. On the operating mode of bimetallic systems for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 164: 394-395.
- [260] Tee Y., Bachas L., Bhattacharyya D. 2009. Degradation of trichloroethylene and dichlorophenyls by iron-based bimetallic nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 113 (22): 9454-9464.
- [261] Zhuang Y., Ahn S., Seyfferth A.L., Masue-Slowey Y., Fendorf S., Luthy, R.G. 2011. Dehalogenation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl by bimetallic, impregnated, and nanoscale zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 45: 4896-4903.
- [262] Alymov M.I., Rubstov N.M., Seplyarski B.S., Zelenski V.A., Ankundinov A.B. 2017. Preparation and characterization of iron nanoparticles protected by an oxide film. *Inorg. Mat.* 53 (9): 911-915.
- [263] Lasek J.A. 2014. Investigations of the reduction of NO to N₂ by reaction with Fe under fuel-rich and oxidative atmosphere. *Heat Mass Transf.* 50: 933-943.
- [264] Noubactep C. 2010. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA* 36: 663-670.
- [265] Kolditz L. 1994. *Chemia nieorganiczna*. Warszawa : PWN.
- [266] O'Hannesin S.F., Gillham R.W. 1998. Long-term performance of an *in situ* 'ironwall' for remediation of VOCs. *Groundwater* 36: 164-170.
- [267] Reardon J.E. 1995. Anaerobic corrosion of granular iron: measurement and interpretation of hydrogen rates. *Environ. Sci. Technol.* 29: 2936-2945
- [268] Shih Y.H., Hsu C.Y., Su Y.F. 2011. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zerovalent iron: kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Separ. Purif. Technol.* 76: 268-274.
- [269] Shen J.M., Chen Z.L., Xu Z.Z., Li X.Y., Xu B.B., Qi F. 2008. Kinetics and mechanism of degradation of *p*-chloronitrobenzene in water by ozonation. *J. Hazard. Mater.* 152: 1325-1331.
- [270] Sinha A., Bose P. 2006. Dehalogenation of 2-chloronaphthalene by cast iron. *Water Air Soil Poll.* 172: 375-390.
- [271] Tratnyek P.G., Salter A.J. 2010. Response to comment on degradation of 1,2,3-trichloropropane (TCP): hydrolysis, elimination, and reduction by iron and zinc. *Environ. Sci. Technol.* 44: 3198-3199.
- [272] Balko B.A., Tratnyek P.G. 1998. Photoeffects on the reduction of carbon tetrachloride by zero-valent iron.

- J. Phys. Chem. B* 102: 1459-1465.
- [273] Matheson L.J., Tratnyek P.G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28: 2045-2053.
- [274] Deng B., Hu S. 2001. Reductive dechlorination of chlorinated solvents on zerovalent iron surfaces. In: *Physicochemical groundwater remediation*. (Smith J.A., Burns S.E., Eds.) New York : Kluwer Academic, pp. 139-159.
- [275] Gillham R.W., O'Hannesin S.F. 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron in ground water. *Groundwater* 32: 958-967.
- [276] Orth W.S., Gillham R.W. 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. *Environ. Sci. Technol.* 30: 66-71.
- [277] Liang L., Gu B., Yin X. 1996. Removal of technetium-99 from contaminated groundwater with sorbents and reductive materials. *Sep. Technol.* 6: 111-122.
- [278] Puls R.W., Paul C.J., Powell R.M. 1999. The application of *in situ* permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.* 14: 989-1000.
- [279] Bojic A., Bojic D., Andjelkovic T. 2009. Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from model wastewaters by spontaneous, reduction-coagulation process in flow conditions. *J. Hazard. Mater.* 168: 813-819.
- [280] Noubactep C. 2008. A critical review on the mechanism of contaminant removal in Fe⁰-H₂O systems. *Environ. Technol.* 29: 909-920.
- [281] Noubactep C. 2012. Investigating the processes of contaminant removal in Fe⁰/H₂O systems. *Korean J. Chem. Eng.* 29: 1050-1056.
- [282] Ramos M.A.V., Yan W., Li X-G., Zhang W.X. 2009. Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions. *J. Phys. Chem.C* 113: 14591-14594.
- [283] Ludwig R.D., Su C., Lee T.R., Wilkin R.T., Acree S.D., Ross R.R., Keeley A. 2007. *In situ* chemical reduction of Cr(VI) in groundwater using a combination of ferrous sulfate and sodium dithionite: a field investigation. *Environ. Sci. Technol.* 41: 5299-5305.
- [284] Bojic A., Purenovic M., Bojic D. 2004. Removal of chromium(VI) from water by micro-alloyed aluminium based composite in flow conditions. *Water SA* 30: 353-359.
- [285] Ding C.C., Cheng W.C., Sun B., Wang X.K. 2015. Effects of *Bacillus subtilis* on the reduction of U(VI) by nano-Fe(0). *Geochim. Cosmochim. Acta* 165: 86-107.
- [286] Sun Y.B., Ding C.C., Cheng W.C., Wang X.K. 2014. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron. *J. Hazard. Mater.* 280: 399-408.
- [287] Isac L., Arnáiz C. 2005. Biomass characterization and biological activity tests in wastewater treatment. Applicability to the assessment of inhibitory and toxic pollutants. *Afinidad.* 62 (517): 197-210.
- [288] Fajardo C., Saccà M.L., Martínez-Gomariz M., Costa G., Nande M., Martín M. 2013. Transcriptional and proteomic stress responses of a soil bacterium *Bacillus cereus* to nanosized zero-valent iron (nZVI) articles. *Chemosphere* 93 (6): 1077-1083.
- [289] Fajardo C., Ortiz L.T., Rodríguez-Membibre M.L., Nande M., Lobo M.C., Martín M. 2012. Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: a molecular approach. *Chemosphere* 86 (8): 802-808.
- [290] Bruton T.A., Halden R.U., Rolf U. 2014. Effect of nanoscale zero-valent iron treatment on biological reductive dechlorination, A review of current understanding and research needs. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45 (11): 1148-1175.
- [291] Chen K.F., Yeh T.Y., Kao C.M., Sung W.P., Lin C.C. 2012. Application of nanoscale zero-valent iron (nZVI) to enhance microbial reductive dechlorination of TCE: a feasibility study. *Curr. Nanosci.* 8 (1): 55-59.
- [292] Huang L., Shi Y., Wang N., Dong Y. 2014. Anaerobic/aerobic conditions and biostimulation for enhanced chlorophenols degradation in biocathode microbial fuel cells. *Biodegradation* 25: 615-632.
- [293] Kirschling T.L., Gregory K.B., Minkley J.E.G., Lowry G.V., Tilton R.D. 2010. Impact of nanoscale

- zerovalent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* 44: 3474-3480.
- [294] Shin K., Cha D.K. 2008. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 72: 257-262.
- [295] Liu Y., Li S., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. 2014. Influence of zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal by *Paracoccus sp.* *Chemosphere* 108: 426-432.
- [296] Dontsova K.M., Pennington J.C., Hayes C., Simunek J., Williford C.W. 2009. Dissolution and transport of 2,4-DNT and 2,6-DNT from M1 propellant in soil. *Chemosphere* 77 (4): 597-603.
- [297] Gottinger A.M., McMartin D.W., Wild D.J., Moldovan B. 2013. Integration of zero valent iron sand beds into biological treatment systems for uranium removal from drinking water wells in rural Canada. *Can. J. Civ. Eng.* 40: 945-950.
- [298] Jagadevan S., Jayamurthy M., Dobson P., Thompson I.P. 2012. A novel hybrid nano zerovalent iron initiated oxidation-biological degradation approach for remediation of recalcitrant waste metalworking fluids. *Water Res.* 46 (7): 2395-2404.
- [299] Pokhrel D., Viraraghavan T. 2009. Biological filtration for removal of arsenic from drinking water. *J. Environ. Manag.* 90: 1956-1961.
- [300] Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. 2009. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater. Res.* 12 (1): 1-39.
- [301] Beristain-Montiel L., Gómez J., Monroy O., Cuervo-López F.M., Ramírez-Vives F. 2012. Biodegradation of 2-chlorophenol (2CP) in an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Environ. Sci. Technol.* 65 (10): 1721-1728.
- [302] You Y., Han J., Chiu P.C., Jin Y. 2005. Removal and inactivation of waterborne viruses using zero valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39: 9263-9269.
- [303] Li Z., Greden K., Alvarez P.J.J., Gregory K.B., Lowry G.V. 2010. Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.* 44: 3462-3467.
- [304] Kim J.V., Park J.K., Lee C., Nelson K.L., Yoon J. 2010. Inactivation of *Escherichia coli* by nanoparticulate zero-valent iron and ferrousian. *Appl. Environ. Microbiol.* 76: 7668-7662.
- [305] Lee C., Kim J.Y., Lee W.I., Nelson K.L., Yoon J., Sedlak D.L. 2008. Bactericidal effect of zerovalent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.* 42: 4927-4933.
- [306] Lovley D.R., Stoltz J.F., Nord (Jr.) G.L., Phillips E.J.P. 1987. Anaerobic production of magnetite by dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330 (6145): 252-254.
- [307] Liu J., Vipulandan C., Cooper T.T., Vipulandan G. 2013. Effect of nanoparticles on biosurfactant production. *J. Nanoparticles Res.* 1: 4927-4933.
- [308] Craig H.D., Sisk W.E., Nelson M.D., Dana W.H. 1995. *Bioremediation of Explosives-contaminated Soils: A Status Review*. Manhattan (KS) : Great Plains and Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center, Kansas State University, p. 164.
- [309] Nejdat A., Kafka L., Tekoach Y., Ronen Z. 2008. Effect of organic and inorganic nitrogenous compounds on RDX degradation and cytochrome P-400 expression in *Rhodococcus strain* YH₁. *Biodegradation* 19 (8): 13-320
- [310] Bojic A., Purenovic M., Bojic D., Andjelkovic T. 2007. Dehalogenation of trihalomethanes by a microalloyed aluminium composite under flow conditions. *Water SA* 33(2): 297-304.
- [311] Babuponnusami A., Muthukumar K. 2012. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Separ. Purif. Technol.* 98: 130-135.
- [312] Birke V., Schuett C., Burmeier H., Friedrich H.-J. 2014. Impact of trace elements and impurities in technical zero-valent iron brands on reductive dechlorination of chlorinated ethenes in groundwater. In: *Permeable reactive barrier sustainable groundwater remediation*. (Naidu R., Birke V., Eds.), Boca Raton : CRC Press, pp. 87-98.
- [313] Lien H.L., Zhang W.X. 2001 Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes.

- Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 191: 97-105.
- [314] Liu Y.Q., Majetich S.A., Tilton R.D., Sholl D.S., Lowry G.V. 2005. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1338-1345.
- [315] Liu Y., Phenrat T., Lowry G.V. 2007. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on nZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution. *Environ. Sci. Technol.* 41: 7881-7887.
- [316] Liu Y., Shen J.M., Chen Z.L., Liu Y. 2011. Degradation of *p*-chloronitrobenzene in drinking water by manganese silicate catalyzed ozonation. *Desalination* 279: 219-224.
- [317] Shu H.Y., Chang M.C., Chen C.C., Chen P.E. 2010. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of acid blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* 184: 499-505.
- [318] Shu H.Y., Chang M.C., Yu H.H., Chen W.H. 2007. Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid Interface Sci.* 314: 89-97.
- [319] Poursaberi T., Konoz E., Sarrafi A.H.M., Hassanisadi M., Hajifathli F. 2012. Application of nanoscale zero-valent iron in the remediation of DDT from contaminated water. *Chem. Sci. Trans.* 1: 658-668.
- [320] El-Temseh Y.S., Joner E.J. 2013. Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. *Chemosphere* 92 (1): 31-137.
- [321] Wang L., Yang J., Li Y.M., Lv J., Zou J. 2016. Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous fenton system: influencing factor and degradation intermediates. *Chem. Eng. J.* 284: 1058-1067.
- [322] Fang Z.Q., Chen J.H., Qiu X.H., Qiu X.Q., Cheng W., Zhu L.C. 2011. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 268: 60-67.
- [323] Fang Z., Qiu X., Chen J., Qiu X. 2010. Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor. *Appl. Catal. B: Environ.* 100: 221-228.
- [324] Chen J.H., Qiu X.Q., Fang, Z.Q., Yang M., Pokeung T., Gu, F.L., Cheng W., Lan B.Y. 2012. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. *Chem. Eng. J.* 181-182: 113-119.
- [325] Chen H., Luo H.J., Lan Y.C., Dong T.T., Hu B.J., Wang Y.P. 2011. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 192: 44-53.
- [326] Babuponnusami A., Muthukumar K. 2012. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Separ. Purif. Technol.* 98: 130-135.
- [327] Iurascu B., Siminiceanu J., Vione D., Vicente M.A., Gil A. 2009. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalysed by Fe-treated laponite. *Water Res.* 43: 1313-1322.
- [328] Liao C.J., Chung T.L., Chen W., Kuo S.L. 2007. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 265: 189-194.
- [329] Calderon B., Aracil I., Fullana A. 2012. Deodorization of a gas stream containing dimethyl disulfide with zero-valent iron nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 183: 325-331.
- [330] Hu J., Lo I.M., Chen G. 2004. Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle. *Water Sci. Technol.* 50: 139-146.
- [331] Lv X., Xu J., Jiang G., Tang J., Cut X. 2012. Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe₃O₄ nano-composites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 369: 460-469.
- [332] Bose P., Glaze W.H., Maddox D.S. 1998. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: II. Organic by-products. *Water Res.* 32 (4): 1005-1018.
- [333] Ponder S.M., Darab J.G., Mallouk T.E. 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nano-scale zero-valent iron. *Water Sci. Technol.* 34: 2564-2569.
- [334] Selvaran M., Prema P. 2012. Removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution using starch stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: Equilibrium and kinetics. *Int. J. Environ. Sci.* 2: 1962-975.
- [335] Zou Y., Wang X., Khan A., Wang P., Liu Y., Ahmed A., Hayat T., Wang X. 2016. Environmental

- Remediation and Application of Nanoscale Zero Valent Iron and its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol. Crit. Rev.* 50: 7290-7304.
- [336] Zhang S.W., Li J. X., Wen T., Xu J.Z., Wang X.K. 2014. Magnetic Fe₃O₄@NiO hierarchical structures: preparation and their excellent As(V) and Cr(VI) removal capabilities. *RSC Adv.* 3: 2754-2764.
- [337] Esfahani A.R., Firouzi A.F., Sayyad G., Kiasat A., Alidokht L., Khataee A.R. 2014. Pb(II) removal from aqueous solution by polyacrylic acid stabilized zero-valent iron nanoparticles: process optimization using response surface methodology. *Res. Chem. Intermed.* 40: 431-445.
- [338] Bopari H.K., Joseph M., O'Carroll D.M. 2013. Cadmium (Cd²⁺) removal by nano zero-valent iron: Effects of solution chemistry and surface complexation modelling. *Environ. Sci. Pollution Res.* 20 (9): 6210-6221.
- [339] Bopari H.K., Joseph M., O'Carroll D.M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption on nano zero-valent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 186 (1): 458-465.
- [340] Nazli E. 2008. Characterization of the adsorption behavior of aqueous Cd(II) and Ni(II) ions on nanoparticles of zero-valent iron. Master's thesis, School of Engineering and Science of Izmir Institute of Technology, Turkey.
- [341] Morgada M.E., Levy I.K., Salomone V., Farias S.S., Lopez G., Litter, I.M. 2009. Arsenic(V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catal. Today* 143: 261-268.
- [342] Kanel S.R., Nepal D., Manning B., Choi, H. 2007. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *J. Nanopart. Res.* 9: 725-735.
- [343] Bang S., Johnson M.D., Korfiatis G.P., Meng X. 2005. Chemical reaction between arsenic and zero-valent iron. *Water Res. J.* 39: 763-770.
- [344] Giasuddin A.B., Kanel S.R., Choi H. 2007. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environ. Sci. Technol.* 41: 2022-2027.
- [345] Kanel S.R., Greneche J.M., Choi H. 2006. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol.* 40: 2045-2050.
- [346] Kanel S.R., Manning B., Charlet L., Choi H. 2005. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1291-1298.
- [347] Konstantina T., Elpidia P., Nikolaos P.N. 2007. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. *Eur. J. Soil Biol.* 43: 356-367.
- [348] Ramos M.A.V., Yan W., Li X.-G., Koel B.E., Zhang W.X. 2009. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the core-shell structure. *J. Phys. Chem. C* 113 (33): 14591-14594.
- [349] Ling L., Zhang W-X. 2014. Sequestration of arsenate in zero-valent iron nanoparticles: Visualisation of intraparticle reactions at anyrom resolutions. *Environ. Sci. Technol.* 3 (12): 305-309.
- [350] Olegario J.T., Yee N., Miller M., Szczepaniak J., Manning B. 2010. Reduction of Se(VI) to Se(-II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions. *J. Nanopart. Res.* 12, 2057-2068.
- [351] Cao J., Elliott D., Zhang W.-X. 2005. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles. *J. Nanoparticle Res.* 7 (4-5): 499-506.
- [352] Hsu J., Liao C., Wei Y. 2011. Nitrate removal by synthetic nanoscale zero-valent iron in aqueous recirculated reactor. *Sustain. Environ. Res.* 21: 353-359.
- [353] Jiang Z., Lv L., Zhang W., Du Q., Pan B., Yang L., Zhang Q. 2011. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Res.* 45: 2191-2198.
- [354] Kassae M.Z., Motamedi E., Mikhak A., Rahnamaie R. 2011. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction. *Chem. Eng. J.* 166: 490-495.
- [355] Liou Y.H., Lo S., Kuan W.H., Lin C., Weng S.C. 2006. Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate. *Water Res.* 40: 2485-2492.
- [356] Martel R., Robertson T.J., Quan D.M. 2008. 2,4,6-Trinitrotoluene in soil and ground water under a waste lagoon at the former Explosives Factory Maribyrnong (EFM), Victoria, Australia. *Environ. Geology* 53(6): 1249-1259.
- [357] Choe S., Chang Y.Y., Hwang K.Y., Khim J. 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-

- valent iron. *Chemosphere* 41: 1307-1311.
- [358] Almelbi T., Bezbaruah A. 2012. Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron. *J. Nanopart. Res.* 14: 3-14.
- [359] Alfred B.J., Racharaks R. 2014. Laboratory comparison of four iron-based filter materials for drainage waterphosphate treatment. *Water Environ. Res.* 86: 852-862.
- [360] Albright R.D. 2012. *Death of the Chesapeake: A History of the Military's Role in Polluting the Bay*. Scrivener Publishing, J. Wiley.
- [361] Phillips C.T., Checkai R.T., Wentsel R.S. 1993. Toxicity of Selected Munitions and Munition contaminated Soil on the Earthworm (*Eisenia foetida*). Report ERDEC-TR-037, Edgeworth Research Development and Engineering Center, U.S. Army. Chemical and Biological Defence Agency, Aberdeen Proving Ground, MD.
- [362] ATSDR. *Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotoluene*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1995.
- [363] Xue S.K. Iskandar I.K., Selim H.M. 1995. Adsorption-desorption of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in soils. *Soil Sci.* 160 (5): 317-327.
- [364] Butler E.C., Hayes K.F. 1998. Effects of Solution Composition and pH on the Reductive Dechlorination of Hexachloroethane by Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1276-1284.
- [365] Zoch K.D., Stennstrom M.K. 2002. Fenton oxidation of heksahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5-tetranitro-tetrazocime (HMX). *Water Res.* 36 : 1331-1341.
- [366] Brannon M., Myers T.E. 1997. Review of fate and transport processes of explosives. Technical Report IRRP-97-2. U.S. Army Corps of Engineers, March 1997.
- [367] ATSDR. To SDR. *Toxicological Profile for HMX*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1997.
- [368] Harley S.D., Fellows R.J., Campbell J.A., Cataldo D.A. 1991. Determination of the explosive 2,4,6-trinitrophenylmethylnitrate and transformation products in soil. *J. Chromatography* 605: 227-240.
- [369] Coleman N.V., Spain J.C., Duxbury T. 2002. Evidence that RDX biodegradation by *Rhodococcus* DN 22, is plasmid borne and involves a cytochrome P-450. *J. Appl. Microbiol.* 98: 463-472.
- [370] Bandstra J.Z., Miehr R., Johnson R.L. Tratnyek P.G. 2005. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal kinetic controls on product distributions in batch experiments. *Environ. Sci. Technol.* 39 (1): 230-238.
- [371] NFESC. Development of Marine Sediment Toxicity for Ordnance Compounds and Toxicity Identification Evaluation Studies at Selected Naval Facilities, Report Number CR 01-002-ENV, Naval Facilities Engin. Comm., 2000.
- [372] Kim J.S., Shea P.J., Yang J.E., Kim J.E. 2007. Halide salts accelerate degradation of high explosives by zero-valent iron. *Environ. Pollut.* 147: 634-641.
- [373] MacDonald J.A., Small M.J., Morgan M.G. 2009. Quantifying the risks of unexploded ordnance at closed military bases. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2): 259-265.
- [374] Douglas T.A, Walsh M.E., McGrath C.J., Weiss C.A., Jaramillo A.M., Trainor T.P. 2010. Desorption of nitramine and nitroaromatic explosive residues from soils detonated under controlled conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 30 (2): 345-353.
- [375] Kalders D., Juchasz A.L. Boopathy R., Comfort S. 2001. Soils contained with explosives: Environmental fate and evaluation on state of the art remediation in processes. IUPAC Technical Report 83(7).
- [376] McDowall L. 2005. Degradation of Toxic Chemicals by Zero-Valent Metal Nanoparticles – A Literature Review. Australian Government Department of Defense; Defense Science and Technology Organization.
- [377] Islam M.N., Shin M.S., Jo Y-T., Park H-J. 2015. TNT and RDX degradation and extraction from contaminated soil using subcritical water. *Chemosphere* 119: 1448-1152.
- [378] Saad R., Thiboutot S., Ampleman G., Dashan W., Hawari J. 2010. Degradation of trinitroglycerin (TNG) using zero-valent iron nanoparticles/nanosilica SBA-15 composite (ZVINS/SBA-15). *Chemosphere* 81: 853-858.

- [379] Hundal L.S., Singh J., Bier E.L., Shea P.J., Compart S.D., Powers W.L. 1997. Removal TNT and RDX from water and soil using iron metal. *Environ. Pollut.* 97 (1-2): 55-64.
- [380] Glover D.J., Hoffsommer J.C. 1979. Photolysis of RDX: Identification and Reaction Products. Technical Report NSWCTR-79-349, Naval Surface Weapons Center, Silver Spring, MD.
- [381] Lavine B.K., Auslander G., Ritter J. 2001. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment. *Microchem. J.* 70: 69-83.
- [382] Ryon M.G. 1987. *Water Quality Criteria for 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)*. Oak Ridge National Laboratory, AD ORNL 6304.
- [383] ATSDR. Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotoluene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1995.
- [384] Simin M., Chechai R.T., Kolakowski J.E., Kuperman R.G., Phillips C.T., Kurnas C.W. 2006. Ecological soil screening levels for plants exposed to TNT: Supporting range sustainability for training and testing. In: *Proc. of the 25th Army Science Conf. Transformational Army Science and Technology: Charting the future of S&T for the Soldier*. Orlando, Florida, 27-30 November 2006.
- [385] Douglas T.A., Walsh M.E., McGrath C.J., Weiss C.A. 2009. Investigating the fate of nitroaromatic (TNT) and nitramine (RDX and HMX) explosives in fractured and pristine soils. *J. Environ. Quality* 38 (6): 2285-2294.
- [386] Zhang M., Loiu G., Song K., Wang Z., Zhao Q., Li Z., Ye Z. 2015. Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic microbial filters. *Chem. Eng. J.* 259, 876-884.
- [387] Ullah H., Shah A.A., Hasan F., Hameed A. 2010. Biodegradation of trinitrotoluene by immobilized *Bacillus Sp. Yre1*. *Pak. J. Bot.* 42 (5): 3357-3367.
- [388] Uchimiya M. 2010. Reductive transformation of 2,4-dinitrotoluene: roles of iron and natural organic matter. *Aquatic Geochemistry* 16: 547-562.
- [389] Pichtel J. 2012. Distribution and fate of military explosives and propellants on soil: A review. *Appl. Environ. Soil Sci.* 2012: 1-33.
- [390] Islam M.N., Shin M.S., Jo Y-T., Park H.-J. 2015. TNT and RDX degradation and extraction from contaminated soil using subcritical water. *Chemosphere* 119: 1448-1152.
- [391] Walsh M.R., Walsh M.E., Hewitt A.D., Collins C.M. 2008. Field-expedient disposal of excess artillery propellants. In: *Proc. of the SERDP&ESTCP's Partners in Environ. Technol. Tech. Symp. and Workshop*. December 2008, Washington, DC, USA.
- [392] Kim J.B., Cha D.K., Chiu P.C., Oh S.-Y. 2012. Degradation of energetic compounds using zerovalent iron (ZVI). *Final Report ESTCP Project WP-200524, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Delaware*.
- [393] Urbansky E.T. 1998. Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation. *Bioremediation* 2: 81-95.
- [394] Gullick R.Q., Lechvallier M.W., Barhorst T.A.S. 2001. Occurrence of perchlorate in drinking water sources. *J. Amer. Water Works Assoc.* 93: (1): 66-77.
- [395] Logan B.E. 2001. Assessing the outlook for perchlorate remediation. *Environ. Sci. Technol.* 35: 482A-487A.
- [396] Motzer W.E. 2001. Perchlorate: problems, detection, and solutions. *Environ. Forensics* 2: 301-311.
- [397] Trumpolt C.W., Crain M., Cullison C.D., Flanagan S.J., Siegel P.L., Lathrop S. 2005. Perchlorate: sources, uses, and occurrences in the environment. *Remediation* 16 (1): 65-89.
- [398] Gębka K., Beldowski J., Beldowska M. 2016. The impact of military activities on the concentration of mercury in soils of sitting training grounds and marine sediments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (22): 23103-23111.
- [399] Xu J., Song Y., Min B., Steinberg L., Logan B.E. 2003. Microbial degradation of perchlorate: principles and applications. *Environ. Eng. Sci.* 20 (5): 405-422.
- [400] Bordeleau G., Martel R., Ampleman G., Thiboutot S. 2008. Environmental impacts of training activities at an air weapons range. *J. Environ. Quality* 37 (2): 308-317.

- [401] Naftz D.L., Morrison S.J., Davis J.A., Fuller C.C. 2002. Introduction to Groundwater Remediation of Metals, Radionuclides and Nutrients with Permeable Reactive Barriers. In: *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*. (Naftz D.A., Morrison S.J., Davis J.A., Fuller C.C., Eds.) Academic Press, Chapter 1.
- [402] Naftz D.L., Fuller C.C., Davis J.A., Morrison S.J., Rowland R.C., Feltcorn E.M. 2002. Field demonstration of three permeable reactive barriers to control uranium contamination in ground water, Fry Canyon, Utah. In: *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*. (Naftz D.A., Morrison S.J., Davis J.A., Fuller C.C., Eds.) Academic Press, Chapter 14, pp. 401-434.
- [403] Morrison S.J., Mushovic P.S., Niesen P.L. 2006. Early breakthrough of molybdenum and uranium in a permeable reactive barrier. *Environ. Sci. Technol.* 40: 2018-2024.
- [404] Cundy A.B., Hopkinson L., Whitby R.L.D. 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Sci. Total Environ.* 400: 42-51.
- [405] Klimkova S., Cernik M., Lacinova L., Filip J., Jancik D., Zboril R. 2011. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from *in situ* uranium leaching. *Chemosphere* 82: 1178-1184.
- [406] Crane R.A., Dickinson M., Popescu I.C., Scott T.B. 2011. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Res.* 45 (9): 2931-2942.
- [407] Liger E., Charlet L., van Cappellen P. 1999. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 2939-2955.
- [408] Yi Z.J., Xu J.S., Chen M.S., Li W., Yao J., Chen H.L., Wang F. 2013. Removal of uranium(VI) from aqueous solution using sponge iron. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298: 955-961.
- [409] Ding C.C., Cheng W.C., Sun B., Wang X.K. 2015. Effects of *Bacillus subtilis* on the reduction of U(VI) by nanoFe(0). *Geochim. Cosmochim. Acta* 165: 86-107.
- [410] Chen A., Shang C., Shao J., Zhang J., Huang H. 2017. The application of iron-based technologies in uranium remediation: a review. *Sci. Total Environ.* 575: 1291-1306.
- [411] Sunilkumar B., Chkrapani G. 2014. Studies on sorption of uranium on chitin: a solid-state extractant application for removal of uranium from ground water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 302 (3): 1489-1493.
- [412] Noubactep C., Schoner A., Meinrath G. 2006. Mechanism of uranium (VI) fixation by elemental iron. *J. Hazard. Mater.* 132: 202-212.
- [413] O'Hara S., Krug T., Quinn J., Clausen C., Geiger C. 2006. Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zero-valent iron. *Remediation* 16: 35-56.
- [414] Elliott D.W., Zhang W. 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4922-4926.
- [415] Wachowski L., Domka L. 2000. Sources and effects of asbestos and other mineral fibres presence in ambient air. *Polish J. Environ. Stud.* 9 (6): 443-454.
- [416] Wachowski L., Kirszensztejn P. 2002. Postępowanie z substancjami i odpadami zawierającymi PCB. W: *Odpady i opakowania – nowe regulacje prawne i obowiązki*. (Urbaniak Wł., red.) Poznań : Wyd. Forum Sp. z o.o., rozdz. 7/2.6, 1-13.
- [417] Wachowski L., Kirszensztejn P. 2001. A review of the methods for conversion waste-containing halogen compounds. *Polish J. Environ. Stud.* 11, Supl. 1 (6): 13-26.
- [418] Foltynowicz Z., Wachowski L. 2009. *Towaroznawcze i ekologiczne aspekty wprowadzania zamienników freonów i halonów*. Poznań : Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.
- [419] Wachowski L., Kirszensztejn P. 1996. The environment impact freons and halons. *Ed. Adv. Chem.* 3: 143-166.
- [420] Němeček J., Lhotský O., Cajthaml T. 2014. Nanoscale zero-valent iron application for *in situ* reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Sci Total Environ.* 485-486: 739-747.
- [421] Reijnders L. 2006. Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles. *J. Clean Prod.* 14, 124-133.

- [422] Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.A., Chanéac C., Waite D.T., Masion A., Woicik J.C., Wiesner M.R., Botero J.Y. 2008. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.* 42 (17): 6730-6735.
- [423] Wiesner M.R., Lowry G.V., Alvarez P., Dionysiou D., Biswas P. 2006. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 40: 4336-4345.
- [424] Chen P.J., Wu W.L., Wu K.C. 2013. The zerovalent iron nanoparticle causes higher developmental toxicity than its oxidation products in early life stages of medaka fish. *Water Res.* 47 (12): 899-3909.
- [425] Keller A.A., Garner K., Miller R.J., Lenihan H.S. 2012. Toxicity of nano-zero valent iron to freshwater and marine organisms. *PLoS One* 7 (8): e43983.
- [426] Kadar E., Rooks P., Lakey C., White D.A. 2012. The effect of engineered iron nanoparticles on growth and metabolic status of marine microalgae cultures. *Sci. Total Environ.* 439: 8-17.
- [427] El-Temsah Y.S. Joner E.J. 2012. Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent, iron (nZVI) in soil. *Chemosphere* 89 (1): 76-82.
- [428] Saccà M.L., Fajardo C., Martinez-Gomariz M., Costa G., Nande M., Martin M. 2014. Molecular stress responses to nano-sized zero-valent iron (nZVI) particles in the soil bacterium *Pseudomonas stutzeri*. *PLoS One* 9 (2): e2014022.
- [429] Saccà M.L., Fajardo C., Costa G., Lobo C., Nande M., Martin M. 2014. Integrating classical and molecular approaches to evaluate the impact of nanosized zero-valent iron (nZVI) on soil organisms. *Chemosphere* 104: 184-189.
- [430] Snousy M.G., Zawrah M. 2017. Nanoparticles restrictions in environmental cleanup attachment to soil surface models. *Environ. Sci. Technol.* 43: 3803-3808.
- [431] Ma X., Gurung A., Deng Y. 2013. Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species. *Sci. Total Environ.* 443: 844-849.
- [432] Park K. 2005. Toxicity of nanomaterials and strategy of risk assessment. *J. Environ. Toxicol.* 20 (4): 259-271.

Received: November 22, 2018

Revised: December 28, 2018

Published: December 29, 2018