

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano

Phạm Việt Đức^{1*}, Lê Đức², Đỗ Đăng Hưng¹, Phạm Quốc Việt¹

¹Viện Hóa học - Môi trường quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học, Bộ Quốc phòng

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 27/8/2018, ngày chuyển phản biện 30/8/2018, ngày nhận phản biện 26/9/2018, ngày chấp nhận đăng 28/9/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano. Khi sử dụng Fe⁰ nano (khoảng 95% số hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm, trong đó 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm) để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch cho thấy, hiệu quả xử lý 2,4-D tăng từ 18,66% (sau 1h) lên đến 75,28% (sau 1 tuần); đối với 2,4,5-T, hiệu quả xử lý tăng từ 16,76% (sau 1h) lên đến 71,7% (sau 1 tuần). Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T cao nhất ở điều kiện pH=3,0.

Từ khóa: chất độc màu da cam, Fe⁰ nano.

Chỉ số phân loại: 2.7

Researching the impact of some factors on the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in solution using nano-Fe⁰

Viet Duc Pham^{1*}, Duc Le², Dang Hung Do¹,
Quoc Viet Pham¹

¹Institute of Army Chemical - Environment,
Chemical High Command, Ministry of Defense

²VNU University of Science, Vietnam National University (VNU), Hanoi

Received 27 August 2018; accepted 28 September 2018

Abstract:

This research investigated some factors that affects the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in solution using nano-Fe⁰. When we used nano-Fe⁰ made in laboratory (about 95% particles small than 100 nm, about 50% of which have the diameter from 11 to 20 nm), the results exhibited that the effect of 2,4-D treatment rose from 18.66% in one hour to 75.28% in one week, and the effect of 2,4,5-T treatment increased from 16.76% in one hour to 71.7% in one week. The optimal condition to deoxidizing reaction is pH=3.0.

Keywords: nano-Fe⁰, orange agent.

Classification number: 2.7

Đặt vấn đề

Trong cuộc chiến tranh Việt Nam, từ năm 1961 đến 1972, Mỹ đã sử dụng một lượng lớn chất độc hoá học, bao gồm chất da cam (gồm hai thành phần chính là 2,4-D và 2,4,5-T) và nhiều chất khác. Sân bay Biên Hòa là một căn cứ chính của 2 chiến dịch Ranch Hand và Pacer Ivy tại miền Nam Việt Nam. Trong chiến dịch Ranch Hand, theo các số liệu do quân đội Mỹ cung cấp, tại đây có hơn 98.000 thùng phuy (loại 208 lít) chất da cam, 45.000 thùng chất trắng và 16.000 thùng chất xanh đã được lưu trữ và sử dụng. Trong chiến dịch Pacer Ivy, hơn 25.200 thùng chất diệt cỏ đã được vận chuyển từ Biên Hòa về Mỹ từ tháng 9/1971 đến tháng 4/1972 nhằm phi tang và xoá dấu vết việc đã sử dụng chất độc ở Việt Nam [1]. Trong quá trình sử dụng máy bay để phun rải, quân đội Mỹ phải nạp chất diệt cỏ lên máy bay và rửa máy bay sau mỗi lần phun rải tại căn cứ không quân, điều này đã làm một lượng rất lớn chất diệt cỏ phát tán ra môi trường tại các sân bay, trong đó có sân bay Biên Hòa. Hậu quả là cho đến nay, hàm lượng chất da cam/dioxin tồn lưu trong đất lên đến hàng trăm ngàn ppt-TEQ [2].

Với đặc tính thời gian bán phân huỷ lâu, tích lũy trong mô mỡ động vật nên 2,4-D và 2,4,5-T tồn lưu rất lâu trong môi trường, đặc biệt là trong môi trường đất, trầm tích; gây nên nhiều bệnh tật đối với động vật và người như: ung thư, các bất thường về sinh sản, dị dạng, dị tật bẩm sinh, rối loạn tâm thần...[2]. Do vậy, dù cuộc chiến tranh đã đi qua hơn 40 năm nhưng hậu quả đã và đang để lại còn rất nặng nề và lâu dài đối với sức khoẻ con người, thiên nhiên và môi trường ở Việt Nam.

*Tác giả liên hệ: Tel: 0988836354; Email: ducnmt@gmail.com

Đã có nhiều công trình ở trong nước và nước ngoài nghiên cứu về khả năng của Fe^0 nano trong việc xử lý ô nhiễm môi trường như: xử lý nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ POPs, xử lý kim loại nặng, xử lý hoá chất bảo vệ thực vật trong đất và nước, xử lý các hợp chất hữu cơ chứa clo [3-10]. Theo các tài liệu này, Fe^0 nano hoàn toàn không độc và an toàn với môi trường, vì vậy việc sử dụng Fe^0 nano trong xử lý ô nhiễm môi trường với hiệu suất rất cao và giá thành hợp lý là vấn đề hiện đang nhận được nhiều sự quan tâm. Ở một số nghiên cứu trước đây về xử lý DDT (dichloro-diphenyl-trichloroethane) trong đất bằng Fe^0 nano đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian phản ứng, hàm lượng Fe^0 nano, hàm lượng chất hữu cơ đến quá trình xử lý, theo đó các yếu tố này có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý DDT trong đất [9, 11-13]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano như: điều kiện pH từ 3 đến 7, thời gian từ 1h đến 1 tuần sau khi phản ứng, tỷ lệ hàm lượng Fe^0 nano so với 2,4-D và 2,4,5-T từ 20 đến 100%.

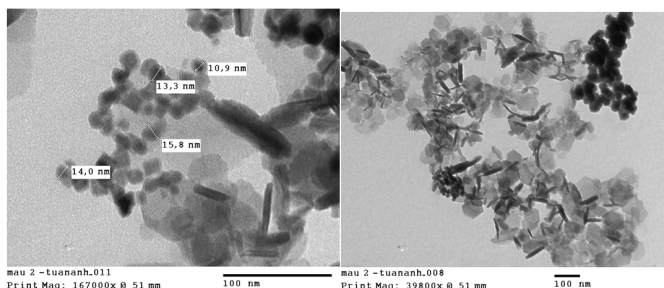
Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano đến quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.

Vật liệu, hóa chất

- Vật liệu sử dụng trong quá trình nghiên cứu là Fe^0 nano điều chế trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp khử [11, 14], với 95% hạt có kích thước <100 nm (hình 1), trong đó khoảng 50% hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm.



Hình 1. Fe^0 nano các tác giả tự điều chế trong phòng thí nghiệm, ảnh chụp bằng phương pháp TEM, độ phân giải 100 nm.

- Hóa chất: các loại hóa chất như 2,4-D và 2,4,5-T, NH_4OH , CH_3COOH là hóa chất tinh khiết phân tích, do hãng Merck (CHLB Đức) sản xuất.

Phương pháp bố trí thí nghiệm

Pha dung dịch hóa chất thí nghiệm:

Pha mẫu nhân tạo (hỗn hợp dung dịch 2,4-D và 2,4,5-T): cân 200 mg 2,4-D, 200 mg 2,4,5-T sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt hòa tan hoàn toàn trong nước cất hai lần và định mức đến 2.000 ml được dung dịch 2,4-D có nồng độ 100 ppm.

Pha dung dịch đệm: để điều chỉnh pH của các trường hợp thí nghiệm, chúng tôi sử dụng dung dịch đệm axetat để hạn chế sự biến đổi pH trong quá trình phản ứng.

Pha 2 dung dịch NH_4OH 0,2N và CH_3COOH 0,2N:

- Dung dịch NH_4OH 0,2N: lấy 15 ml dung dịch amoniac nồng độ 25% pha trong nước cất hai lần, sau đó định mức đến 1.000 ml.

- Dung dịch CH_3COOH 0,2N: lấy 13 ml dung dịch axit axetic nồng độ 99,98% pha trong nước cất hai lần rồi định mức đến 1.000 ml.

Pha các dung dịch đệm có pH khác nhau từ 2 dung dịch NH_4OH 0,2N và CH_3COOH 0,2N đã pha ở trên theo tỷ lệ trong bảng 1.

Bảng 1. Pha dung dịch đệm axetat.

STT	pH	Thể tích các dung dịch (ml)		
		CH_3COOH 0,2N	NH_4OH 0,2N	Nước cất hai lần
1	3	99,24	0,76	100
2	4	80,20	19,8	100
3	5	58,6	41,4	100
4	7	50	50	100

Thí nghiệm các yếu tố ảnh hưởng đối với mẫu nhân tạo:

Thí nghiệm về sự ảnh hưởng của pH và thời gian tới hiệu quả xử lý: lấy 4 bình thủy tinh sạch có thể tích 1 lít để tiến hành thử nghiệm được ghi mã hiệu như sau W1, W2, W3, W4. Lấy 125 ml hỗn hợp dung dịch mẫu nhân tạo ở trên cho vào mỗi bình, sau đó cho thêm 50 ml dung dịch đệm vào mỗi bình có pH như sau: W1: pH=3, W2: pH=4, W3: pH=5, W4: pH=7. Cân 50 mg Fe^0 nano cho vào tất cả các bình, sau đó định mức tất cả các bình đến thể tích 250 ml. Đưa các bình thí nghiệm lên máy lắc, lắc với tốc độ 150 lần/phút. Khảo sát hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T theo thời gian 1, 8, 24h và 1 tuần tại các giá trị pH. Thí nghiệm được làm lặp lại 3 lần.

Nghiên cứu về ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý: tiến hành thử nghiệm ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý với tỷ lệ hàm lượng Fe^0 nano/nồng độ chất ô nhiễm là 1:5; 2:5; 3:5; 4:5 và 1:1. Lấy 5 bình thủy tinh sạch, cho vào mỗi bình 25, 50, 75, 100 và 125 ml dung dịch mẫu nhân tạo, sau đó thêm vào mỗi bình 50 ml dung dịch đệm pH=3, thêm vào mỗi bình 50 mg Fe^0 nano, cuối cùng định mức thể tích ở các bình đến 250 ml bằng nước cất hai lần. Đưa các bình thí nghiệm lên máy

lắc, lắc với tốc độ 150 lần/phút trong thời gian 1 tuần. Thí nghiệm được làm lặp lại 3 lần.

Phương pháp phân tích 2,4-D và 2,4,5-T trên sắc ký lỏng cao áp (HPLC): lấy 60 ml nước nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T vào bình cầu 250 ml, cân 3,6 g KOH cho vào bình cầu. Đun hồi lưu trong 2h trên bếp cách thủy, để nguội đến nhiệt độ phòng và chuyển vào phễu chiết loại 250 ml. Chiết với diclometan 3 lần, tổng thể tích diclometan trong 3 lần chiết là 100 ml, bỏ phần dung môi chiết. Phần dung dịch còn lại thêm 25 ml axit sunfuric 18N, lắc 2 phút, để yên 10 phút.

Chiết 2,4-D và 2,4,5-T sang pha hữu cơ bằng dietyl ete 3 lần, tổng thể tích diclometan trong 3 lần chiết là 100 ml. Tráng rửa bình cầu và phễu chiết sử dụng 5 ml dietyl ete. Tập hợp dịch chiết dietyl ete vào bình nón dung tích 250 ml.

Cho 10 g natri sunphat khan vào bình nón, thỉnh thoảng lắc nhẹ, thời gian làm khô ít nhất là 2h, có thể để qua đêm. Lọc dịch lọc đã được làm khô qua phễu, trong quá trình chuyển dung môi qua phễu thỉnh thoảng lắc nhẹ bình nón, tráng bình nón và rửa bỏ natri sunphat 2 lần, mỗi lần bằng 5 ml dietyl ete tinh khiết. Tập hợp pha hữu cơ vào bình cầu loại 250 ml. Lắp bình cầu vào máy cất quay, cho bay hơi tại 30°C đến 5 ml.

Dùng pipet paster chuyển dịch chiết dietyl ete sang bình quả nhót 25 ml, trang bình quả nhót. Lắp bình quả nhót vào máy chưng cất quay, cho bay hơi về 1 ml. Tháo bình quả nhót và để bay hơi trong tủ hút đến khô. Dùng micropipet hút 1.000 μ l axeton nitril để hòa tan cặn chiết trong bình quả nhót, lọc dịch chiết qua màng siêu lọc, đem phân tích trên HPLC.

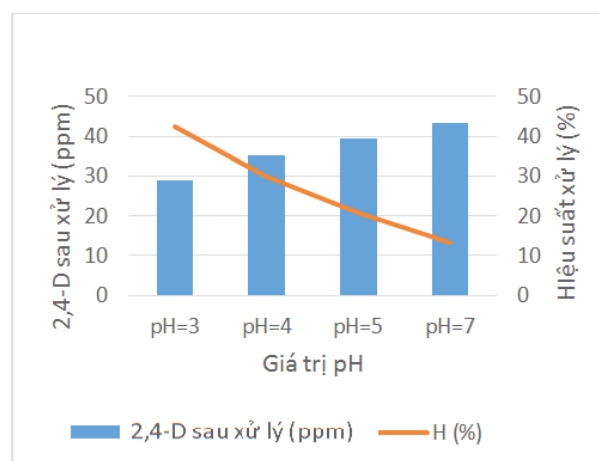
Kết quả thu được được xử lý bằng phần mềm Microsoft excel 2013.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

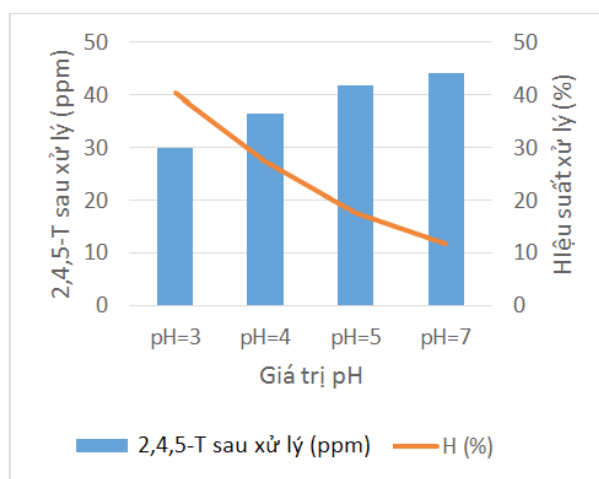
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano ở các giá trị pH=3, pH=4, pH=5 và pH=7 sau 24h phản ứng, thu được kết quả như sau:

Theo kết quả khảo sát được thể hiện trên biểu đồ 1 và 2 cho thấy, ở khoảng pH=3 đến pH=7, hiệu quả xử lý giảm dần từ pH=3 đến pH=7. Tại pH=7, hiệu quả xử lý thấp nhất: 13,28% đối với 2,4-D và 11,62% đối với 2,4,5-T. Tuy nhiên, do việc áp dụng xử lý ở điều kiện thực tế với pH<3 là rất khó khăn, gây ô nhiễm thứ cấp nên tác giả không tiến hành nghiên cứu ở điều kiện pH thấp hơn 3,0.



Biểu đồ 1. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý 2,4-D bằng Fe⁰ nano sau 24h.



Biểu đồ 2. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano sau 24h.

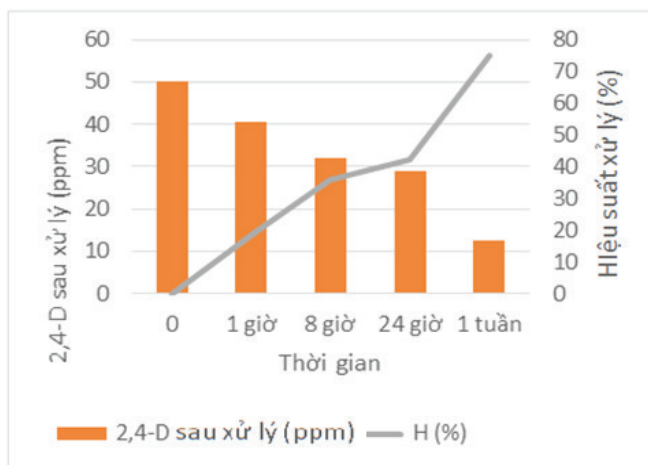
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý

Theo kết quả nghiên cứu của Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott và Wei-xian Zhang vào năm 2006 về sử dụng Fe⁰ nano xử lý 6 hợp chất bao gồm trans-dicloroetan (t-DCE), cis-dichloroeten (c-DCE), 1,1,1-tricloroetan (1,1,1-TCA), tetrachloroetylen (PCE), trichloroetylen (TCE) và tetrachlorometan, nồng độ của mỗi hợp chất là 10 mg/l; nồng độ của Fe⁰ nano là 5 g/l thì sau 1h tetrachloroetylen giảm được 99%, sau 120h toàn bộ 6 hợp chất đã giảm hơn 95% [9]. Như vậy, theo Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott và Wei-xian Zhang, thời gian phản ứng của Fe⁰ nano với các hợp chất hữu cơ chứa clo ảnh hưởng rất lớn tới tốc độ phản ứng và hiệu quả xử lý. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý 2,4-D (50 ppm) và 2,4,5-T (50 ppm) trong mẫu dung dịch nhân tạo bằng Fe⁰ nano (50 mg) như sau:

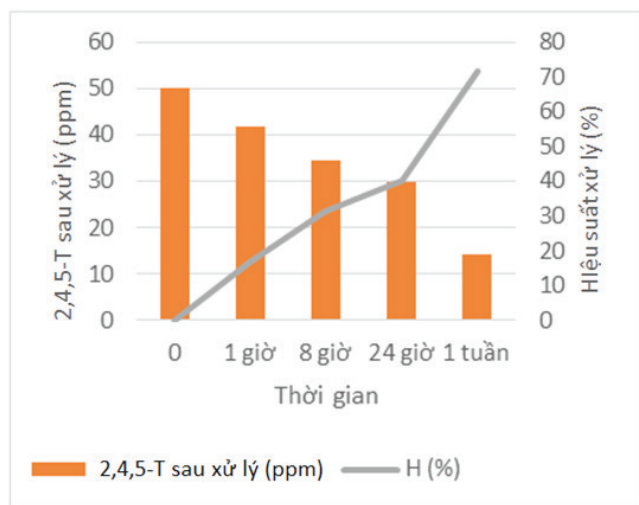
- Đối với 2,4-D sau 1, 8, 24h và 1 tuần phản ứng, hiệu suất

đạt tương ứng là 18,66; 35,74; 42,44 và 75,28%.

- Đối với 2,4,5-T sau 1, 8, 24h và 1 tuần phản ứng, hiệu suất đạt tương ứng là 16,76; 31,26; 40,28 và 71,7%, thấp hơn so với hiệu suất xử lý 2,4-D. Ta có thể quan sát rõ hơn ở biểu đồ 3 và 4.



Biểu đồ 3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý 2,4-D bằng Fe⁰ nano.



Biểu đồ 4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano.

Theo thí nghiệm của Wei-xian Zhang về sử dụng Fe⁰ nano nhằm làm sạch kim loại nặng và PCBs trong đất bằng phương pháp bơm Fe⁰ nano vào khu vực ô nhiễm cần xử lý cho thấy, tốc độ phản ứng xảy ra rất nhanh, đặc biệt với các vùng bị ô nhiễm ở mức nhẹ. Thí nghiệm cũng chỉ ra rằng hạt sắt cỡ nano có khả năng giữ nguyên tính hoạt hoá của nó trong đất trong vòng từ 6 đến 8 tuần [9].

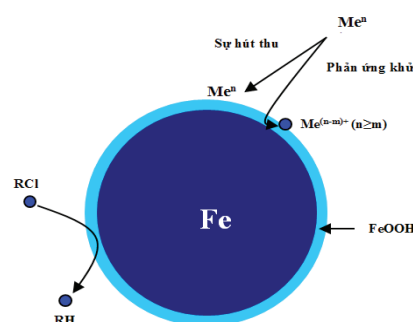
Hơn nữa, thí nghiệm của P.J. Shea, T.A. Machacek và S.D. Comfort (2004) về nghiên cứu tăng tốc độ xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong đất bằng Fe⁰, khi cho 5% (w/w) Fe⁰ phản ứng với mẫu đất có chứa 1.000 mg metolaclo/kg, 55

mg alaclo/kg, 64 mg atrazin/kg, 35 mg pendimethalin/kg và 10 mg clopyrrophot/kg cho thấy, sau 90 ngày, hiệu suất xử lý của 5 loại hoá chất bảo vệ thực vật trên đạt hơn 60% và hiệu suất đạt hơn 90% khi thêm 2% (w/w) Al₂(SO₄)₃ vào Fe⁰ [8].

Như vậy, kết quả thí nghiệm về ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe⁰ nano trong nghiên cứu của chúng tôi hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và kết quả thực nghiệm của các nhà nghiên cứu đã thực hiện trước đây.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Fe⁰ nano tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T

Theo Xiao-qin Li và các cộng sự, Fe⁰ nano có những tính năng hoạt hoá đặc biệt và tính năng bề mặt của chúng thay đổi một cách nhanh chóng bởi thời gian, dung dịch hoá chất và điều kiện môi trường [9] (hình 2).

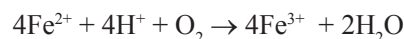


Hình 2. Mô hình cấu tạo hạt Fe⁰ nano và các phản ứng khử xảy ra trên bề mặt của hạt Fe⁰ nano [9].

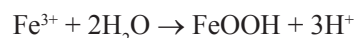
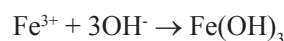
Thí nghiệm về tỷ lệ diện tích đỉnh của Fe/OH⁻ và OH⁻/O²⁻ chỉ ra rằng, màng oxit được hình thành từ sắt hydroxit và sắt oxyhydroxit [9]. Kết quả của quá trình ôxy hoá sắt, Fe²⁺ được hình thành đầu tiên trên bề mặt theo phản ứng dưới đây:



Fe²⁺ cũng có thể bị ôxy hoá thành Fe³⁺:



Fe³⁺ phản ứng với OH⁻ hoặc H₂O và tạo thành hydroxit hoặc oxyhydroxit:



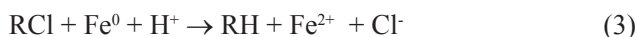
Fe(OH)₃ cũng có thể bị dehydrat tạo thành dạng FeOOH:



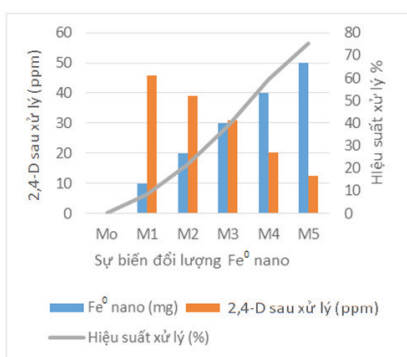
Ở môi trường axit, Fe⁰ đóng vai trò là chất khử, cho electron:



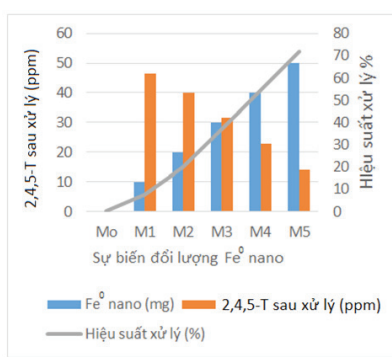
Tổng hợp của hai phản ứng (1) và (2) là:



Theo kết quả thí nghiệm, sau 1 tuần phản ứng hiệu suất xử lý ở nồng độ Fe^0 nano 20% đạt 8,28% đối với 2,4-D và 7,32% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ Fe^0 nano 40% hiệu suất xử lý đạt 21,27% đối với 2,4-D và 20,16% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ Fe^0 nano 60% hiệu suất xử lý đạt 38,44% đối với 2,4-D và 37,06% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ 80% Fe^0 nano hiệu suất xử lý đạt 59,38% đối với 2,4-D và 54,7% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ 100% Fe^0 nano hiệu suất xử lý đạt 75,28% đối với 2,4-D và 71,7% đối với 2,4,5-T. Ta có thể quan sát rõ hơn ở biểu đồ 5 và 6.



Biểu đồ 5. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý 2,4-D sau 1 tuần.



Biểu đồ 6. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý 2,4,5-T sau 1 tuần.

Từ biểu đồ 5 và 6 cho thấy rõ hơn sự ảnh hưởng mạnh mẽ của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu suất của quá trình xử lý. Sau khi mẫu được xử lý trong thời gian 1 tuần, với hàm lượng Fe^0 nano 20% và 40% hiệu suất xử lý có sự thay đổi rõ rệt từ 8,28% lên đến 21,7%. Kết quả này cũng cho thấy phù hợp với kết quả thí nghiệm xử lý DDT trong đất bằng Fe^0 nano do Phạm Việt Đức, Lê Đức thực hiện năm 2008 [11-13] và kết quả thử nghiệm công nghệ Fe^0 nano xử lý DDT trong đất tại Hòn Trơ, xã Diễn Yên, huyện Diễn Châu, tỉnh Nghệ An do Trung tâm Công nghệ Xử lý Môi trường/Bộ Tư lệnh Hóa học/Bộ Quốc phòng thực hiện năm 2016 [15].

Kết luận

Như vậy, khi sử dụng Fe^0 nano điều chế trong phòng thí nghiệm với khoảng 95% số hạt <100 nm, trong đó có khoảng 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm để thử nghiệm xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch cho ta thấy: trong khoảng pH nghiên cứu từ 3 đến 7, hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T đạt cao nhất ở điều kiện pH=3,0; ở điều kiện pH=3 và tỷ lệ Fe^0 nano/2,4-D (2,4,5-T) là 1:1, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D đạt từ 18,66% trong thời gian 1h và lên đến 75,28% trong thời gian 1 tuần, đối với 2,4,5-T đạt từ 16,76% trong thời gian 1h và lên đến 71,7% trong thời gian 1 tuần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2012), *Tóm tắt các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của chất dioxin đối với môi trường và sức khỏe con người từ 1980 đến nay*.
- [2] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2013), *Tuyển tập báo cáo của Việt Nam - chất dacam/dioxin tại Việt Nam*.
- [3] ETC Group Report (2004), *Down on the farm: the Impact of Nano-Scale Technologies on Food and Agriculture*.
- [4] Jessica King (2012), *U.S. in first effort to clean up Agent Orange in Vietnam*.
- [5] Hanzhong Jia, Chuanyi Wang (2012), "Adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) on a multi-functional organo-smectite templated zero-valent iron composite", *Chemical Engineering Journal*, doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.004.
- [6] Robert J. Barner, Olga Fibra, Murray N. Gardner, Thomas B. Scott, Simon A. Jackman, Ian P. Thompson (2009), "Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solution", *Chemosphere Journal*, **79**(4), pp.448-454.
- [7] Seam M. Cook (2009), *Assessing the use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle technology for Remediation at contaminated sites*, US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Washington DC.
- [8] P.J. Shea, T.A. Machacek, S.D. Comfort (2004), "Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron", *Environmental Pollution*, **132**(2), pp.183-188.
- [9] Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott, and Wei-xian Zhang (2006), "Zero-valent iron nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Journal*, DOI:10.1080/10408430601057611.
- [10] Young-Hun Kim, Won Sik Shin, Seok-Oh Ko and Myung-Chul Kim (2004), "Reduction of aromatic hydrocarbons by zero-valent iron and palladium catalyst", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **39**(5), pp.1177-1188.
- [11] Phạm Việt Đức (2008), *Nghiên cứu thử nghiệm áp dụng sắt nano xử lý DDT tồn lưu trong đất ở khu chứa hoá chất bảo vệ thực vật tại xã Định Trung, thành phố Vinh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc*, Luận văn Thạc sỹ.
- [12] Duc Le, Duc Pham Viet (2009), "Testing of nano iron for removal of DDT in soil", *International workshop on advanced materials and nanotechnology 2009 (IWAMIN 2009, 24-25/11/2009)*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [13] Duc Le, Duc Pham Viet (2010), "Testing of nano iron for removal of DDT in soils collected in the vicinity of a DDT stockpile in north Vietnam", *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*, **26**(5S), tr.7-12.
- [14] Zhang, Wei-xian (2006), *Dispersed zero-valent iron colloids*, U.S. Patent No. 7,128,841.
- [15] Trung tâm Công nghệ Xử lý Môi trường - Bộ Tư lệnh Hóa học (2016), *Báo cáo kết quả dự án thử nghiệm: xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong đất bằng công nghệ Fe^0 nano tại Hòn Trơ, xã Diễn Yên, huyện Diễn Châu, tỉnh Nghệ An*, Dự án thí điểm xử lý chất thải POP bằng một số công nghệ không đốt của Bộ Tài nguyên và Môi trường.