

## REMOCIÓN DE PESTICIDAS ÓRGANO-FOSFORADOS EN AGUAS CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ SOPORTADAS EN SÍLICE

YOSMERY VITTA BRITO <sup>1</sup>, ALBERTO FERNÁNDEZ CUERVO <sup>1</sup>, YOLANDA MOLINER-MARTÍNEZ <sup>2</sup>,  
PILAR CAMPÍNS FALCO <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Paseo Los Ilustres  
Urb. Valle Abajo. Código Postal 1040. Caracas-Venezuela. e-mail: yosmery.vitta@ciens.ucv.ve.

<sup>2</sup> Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valencia. Dr. Moliner 50, E46100 Burjassot,  
Valencia, España. E-mail: pilar.campins@uv.es

Recibido: junio 2013

Recibido en forma final revisado: mayo 2014

### RESUMEN

En este trabajo se evaluó la eficiencia de Nanopartículas, (Nps), magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  incorporadas en una matriz de sílice mediante el método sol-gel, como adsorbente de los pesticidas organofosforados: Chlorfenvifos (Chlorf) y Chlorpirifos (Chlorp) en aguas de efluentes residuales. Las Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  presentaron un tamaño promedio de 5 nm. Los límites de detección fueron de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para el Chlorf y el Chlorp respectivamente, obteniendo una precisión intradiaria del 2 % e inter-diaria del 3%. La isoterma de adsorción según Langmuir, reportó que el Chlorp fue la especie más adsorbida por el nano-adsorbente con una capacidad máxima de adsorción,  $S_{\text{máx}}$  de  $0,70 \pm 0,35 \mu\text{g g}^{-1}$ , mientras que el Chlorf reportó un  $S_{\text{máx}}$  de  $0,40 \pm 0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ . El procedimiento fue ensayado en aguas residuales, alcanzando una remoción entre el 60 - 85% en los analitos. El mecanismo de adsorción de los pesticidas, se atribuye a la interacción entre estos compuestos apolares y las cadenas alifáticas de las micelas del Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB, del adsorbente, dado que los porcentajes de los analitos en el líquido fueron inferiores al 10%.

*Palabras clave:* Nanopartículas, Remediación, Pesticidas, Extracción fase sólida, Adsorción.

### REMOVAL OF ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES IN WATER WITH SUPPORTED SILICA $\text{Fe}_3\text{O}_4$ MAGNETIC NANOPARTICLES

#### ABSTRACT

This paper evaluates the efficiency of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles embedded in silica matrix, by a sol-gel method, as adsorbent of two organophosphate pesticides, Chlorfenvifos (Chlorf) and Chlorpyrifos (Chlorp), in sewage. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  Nps have an average size of 5 nm. The detection limits were  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  for the Chlorf and  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  for the Chlorp, obtaining an intra-day precision of 2% and inter-day 3%. According to the Langmuir adsorption isotherm, the Chlorp was identified as the more adsorbed species with  $S_{\text{max}} = 0.70 \pm 0.15 \mu\text{g g}^{-1}$ , while  $S_{\text{max}} = 0.40 \pm 0.12 \mu\text{g g}^{-1}$  for Chlorf. The procedure was tested on sewage, reaching analyte's removal between 60 - 85%. The adsorption mechanism of pesticides is attributed to the hydrophobic interaction between these compounds and aliphatic chains of CTAB micelles, since the percentage of compounds in the liquid was less than 10%.

*Keywords:* Nanoparticles, Remediation, Pesticides, Solid phase extraction, Adsorption.

#### INTRODUCCION

En la última década, se ha realizado una vasta investigación sobre la aplicación de nanotecnología en procesos de remediación ambiental (Trantyeck & Johnson, 2006), esto se debe a que las partículas en dimensiones nano, presentan una elevada relación superficie-volumen, con lo cual se dispone de una gran cantidad de sitios activos para la adsorción superficial de los contaminantes. Una

aplicación importante ha sido el uso de nanopartículas (Nps) de metales nobles como adsorbente en procesos de remediación de aguas (Pradeep & Anshup, 2009ab; Hua *et al.* 2011).

En especial, las Nps de hierro han sido utilizadas con éxito en la remoción de compuestos orgánicos halogenados, pesticidas, arsénico, nitrato y metales pesados en aguas (Zhang, 2003; Cundy *et al.* 2008; Penka *et al.* 2010;

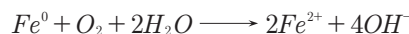
Wang *et al.* 2009; Bokare *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2010; Kanel *et al.* 2005; Kanel *et al.* 2006; Ramos *et al.* 2009; Sreekumaran & Pradeep, 2007; Saiffudin *et al.* 2011). En estas partículas, la separación de los contaminantes se dan por procesos de adsorción, reducción y co-precipitación; el mecanismo dependerá de la forma química del hierro, cero-valente Fe<sup>0</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Tang *et al.* 2013).

Las Nps de hierro cero-valente, remueven compuestos orgánicos halogenados (RX), mediante reacciones de reducción química (Agarwal & Joshi, 2010; Tang *et al.* 2013, Nam *et al.* 2011). Estas partículas constan de un núcleo de hierro metálico y la periferia de una capa de óxido de hierro, en la cual se produce la reducción y/o adsorción del contaminante. Los procesos de reducción se dan por:

a) la oxidación directa del Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup>; donde ocurre una transferencia de electrones hacia el contaminante y su posterior des-halogenación:



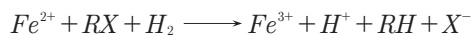
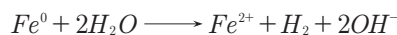
b) por la corrosión del Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup> y posterior oxidación del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, produciendo la deshalogenación:



y



c) la des-halogenación es catalizada por el H<sub>2</sub> producido en la corrosión anaeróbica del hierro:



Mientras que la separación de metales pesados en las Nps de hierro cero-valente, ocurre por adsorción superficial, reducción y co-precipitación. A nivel industrial las Nps de Fe<sup>0</sup> se han utilizado en la purificación de aguas subterráneas por inyección en una zona denominada “barrera reactiva permeable”, que retiene las especies contaminantes sobre las partículas y deja pasar sólo el agua tratada (Trantyeck & Johnson, 2006; Comba *et al.* 2011), este proceso es de bajo costo, no tóxico y efectivo para la remoción de contaminantes orgánicos. No obstante, las partículas suelen agregarse fácilmente y/u oxidarse con facilidad

en soluciones acuosas, lo cual disminuye su capacidad e incrementan los costos operacionales. Por su parte, las Nps de hierro en forma de óxidos, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se utilizan sólo en la remoción de metales pesados y metaloides como el arsénico, por la adsorción del metal sobre las partículas y/o su reducción química.

Recientemente, se ha ensayado el uso de nano-adsorbentes magnéticos basados en Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la remoción de contaminantes orgánicos (Jidong *et al.* 2008; Sun *et al.* 2009; Moliner-Martinez *et al.* 2011). En estos adsorbentes se produce la formación de micelas entre las nano-partículas de hierro y surfactantes catiónicos como el bromuro de - octadecil-trietilamonio (OTCTAB) o bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) de naturaleza iónica e hidrofóbica, así como también micelas del surfactante. En estos adsorbentes, los analitos se retienen sobre las cadenas no-polares de las micelas y se pre-concentran, para luego ser extraídos por un solvente orgánico adecuado. Finalmente, el adsorbente se separa mediante la aplicación de un campo magnético y el extracto es analizado por cromatografía líquida de alta resolución. Esta metodología permite separar por extracción en fase sólida compuestos orgánicos de diferente naturaleza química, con lo que se puede explorar su uso en una amplia diversidad de contaminantes prioritarios en aguas; entre ellos pesticidas (Directive 2006/11/CE, 2006; Epa 2000; Hamilton *et al.* 2003), cuyos métodos clásicos de remoción en aguas: filtración con carbón activado en polvo y granular (cap y cag), oxidación y uso de membranas de ósmosis reversa (mor) (Epa, 2001; Bolong *et al.* 2009); presentan como limitantes: grandes dosis de adsorbente g/L para la filtración con cap y cag, elevadas cantidades de muestra, productos secundarios no deseados en la oxidación, entre otros. Por lo que en este trabajo se propone utilizar Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CTAB y micelas de CTAB soportadas en una matriz de sílice (Moliner-Martinez *et al.* 2011) para la extracción de pesticidas organofosforados, concretamente Chlorfenvifos y Chlorpyrifos en muestras de aguas de efluentes residuales.

## Materiales y métodos

### Síntesis y Caracterización de Nps Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

La síntesis de Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fase orgánica, se basó en un procedimiento previo reportado en la literatura (Moliner-Martinez *et al.* 2011; Sun & Zeng, 2002). Brevemente, se produce reducción del acetilacetato de hierro, Fe(acac)<sub>3</sub> en fenil-éter en presencia de hexadecanodiol, ácido oleico y oleil-amina. Las partículas fueron solubilizadas en hexano y luego transferidas a fase acuosa usando cetil-trimetilamonio, CTAB, como estabilizante. Las

micelas formadas con las Nps  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CTAB finalmente interactúan con los grupos silanol producidos por método sol-gel de hidrólisis básica, produciendo un adsorbente hidrofóbico Nps  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  para compuestos orgánicos. Las características morfológicas de las Nps de magnetita, fueron investigadas utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HR-TEM, las imágenes fueron obtenidas con equipo Philips Tecnai F20 operando a 200 KV. Las muestras se prepararon por deposición de una gota de la suspensión de material sintetizado sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón. El análisis digital de las micrografías de HRTEM se realizó utilizando un Micrógrafo Digital TM 1.80.70 para Gatan 1.8.0 GMS.

### Experimentos de adsorción

Se añaden 2 mL de disoluciones estándares de los pesticidas y/o de las muestras de agua, sobre 20 mg de las Nps de hierro y se dejan interactuar por 15 minutos; luego la muestra se dejar reposar por 5 min y las partículas se depositan en el fondo del vial, para ser separadas posteriormente mediante un imán de Neodimio. El líquido sobre-nadante es analizado vía HPLC. Para el análisis de las muestras de aguas, éstas fueron contaminadas con una concentración conocida de solución estándar de cada analito y fueron centrifugadas a 4000 r.p.m. durante 40 minutos antes de ser procesadas. En los experimentos de adsorción se define  $C_p$  como la concentración residual de los analitos en solución y  $Q_t$  como la concentración adsorbida sobre el adsorbente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  en un instante dado. Esta última se calcula como  $Q = (C_o - C_t) * V/m$ , donde:  $C_o$  es la concentración inicial del analito en solución,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $C_t$  es la concentración instantánea residual en la fase líquida,  $V$  corresponde al volumen de solución y  $m$ : cantidad de adsorbente (mg) utilizado.

Las isotermas de adsorción se construyen utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916), los cuales se describen en las Ecuaciones (1) y (2), para Langmuir y las Ecuaciones (3) y (4) para Freundlich;

$$S_{eq} = \frac{S_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

$$S_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

$$\frac{1}{S_{eq}} = \frac{1}{K_L S_{max} C_{eq}} + \frac{1}{S_{max}} \quad (3)$$

$$\log S_{eq} = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K_F \quad (4)$$

donde:  $S_{eq}$  (mg/g) es la concentración de equilibrio adsorbida,  $C_{eq}$  (mg/L) es la concentración de equilibrio de soluto,  $S_{max}$  (mg/g) es la máxima concentración de soluto,  $K_L$  y  $K_F$  son las constantes indicativas de la capacidad de adsorción del adsorbente en los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

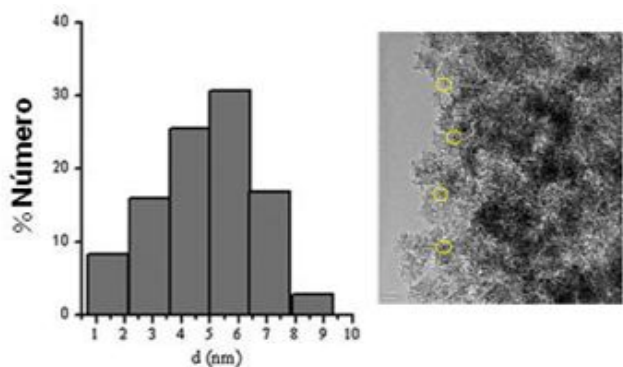
### Análisis cromatográfico

El análisis se realizó por cromatografía líquida de alta resolución, el sistema consiste de una bomba capilar (Agilent 100 series, Waldbroon, Alemania) equipada con una válvula de seis puertos de alta presión modelo 7725. El lazo de inyección correspondió a una columna capilar tubular abierta de cromatografía de gases TRB-5, recubierta con una fase estacionaria, 95% dimetil-polisiloxano (PDMS)-y 5% difenil, con diámetro interno de 0,32 mm y 3  $\mu\text{m}$  de espesor de recubrimiento (Teknokroma, Barcelona, España). La longitud del lazo fue de 60cm, a través del cual se procesaron 1000  $\mu\text{L}$  de las mezclas y la columna de CG se limpió pasando 50  $\mu\text{L}$  de agua desionizada.

La fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo-agua en modo de elución por gradiente para las mezclas a un flujo de 15  $\mu\text{L min}^{-1}$ . La separación de los analitos se realizó con una columna Zorbax C-18, Agilent (150 mm  $\times$  0,5 mm d.i., 3,5  $\mu\text{m}$  diámetro de partículas). Un detector arreglos de diodos (DAD, Hewlett-Packard, 1040 M, Series II) fue acoplado al sistema de datos (Agilent, HPLC Chemstation) para la adquisición y cálculo. La señal se registró en el detector DAD y fue monitoreada a 230 nm.

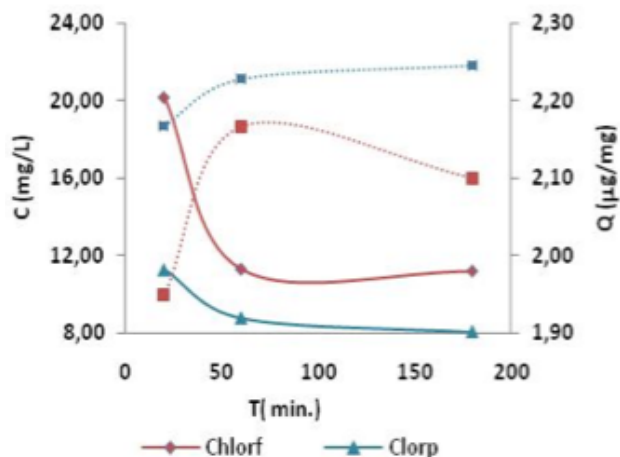
### Resultados y discusión

En la Figura 1 se presenta la distribución de tamaño promedio de las partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ , de 5nm y una imagen HRTEM del material magnético, donde se puede observar la matriz de sílice en la cual las Nps  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CTAB son incorporadas. Las Nps  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en medio orgánico, fueron transferidas a medio acuoso mediante la formación de micelas con el surfactante CTAB, debido a la fuerte interacción entre su cadena hidrofóbica-no polar con el oleato, mientras que la parte hidrofílica estabiliza las Nps en agua por efecto estérico (Liong *et al.* 2008; Fan *et al.* 2004). Finalmente los grupos silanol (Si-OH) producidos por la hidrólisis básica del tetraetilortosilano; TEOS, interactúan con las cadenas hidrofílicas de las micelas de las partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CTAB así como también con las de las micelas del CTAB, produciendo una matriz de sílice magnética, ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ ) que sirve como adsorbente de compuestos orgánicos en muestras de agua.



**Figura 1.** Distribución de Tamaño de Nps de  $Fe_3O_4-SiO_2$  e Imagen HRTM mostrando algunas de las Nps  $Fe_3O_4$  (señaladas en amarillo) soportadas dentro del material magnético

En la Figura 2 se presenta el cambio de concentración del Chlorf y Chlorp en función del tiempo. Se observa que ambos analitos presentan una extracción rápida, con un tiempo de contacto de 15 minutos, se puede alcanzar una concentración adsorbida similar,  $Q_T = 2,10$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) y  $Q_T = 2,25$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ), para Chlorf y Chlorp, respectivamente.



**Figura 2.** Concentración residual  $C$  (mg/L) y concentración adsorbida  $Q$  ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) de los pesticidas tipo organofosforados en función del tiempo

Los porcentajes de analito en el líquido para el Chlorf fueron del 20% y para el Chlorp del 10%, lo que evidencia una elevada afinidad entre los compuestos organofosforados y el material adsorbente. En consecuencia, se produce una fuerte interacción entre las cadenas alquílicas de las micelas del CTAB- $SiO_2$  y los analitos, siendo la interacción principal del tipo hidrofóbica; mientras que las micelas magnéticas establecen el magnetismo del material adsorbente (Moliner-Martínez *et al.* 2011). En las hemi-micelas magnéticas basadas en Nps  $Fe_3O_4$ -OCTAB,CTAB, (Jidong *et al.* 2008;

Sun *et al.* 2009) se produce una adsorción competitiva entre el analito y el surfactante sobre la superficie de las partículas, en la cual la concentración de surfactante determina la naturaleza hidrofóbica del adsorbente, pero sin llegar al límite de concentración donde se pierde el efecto micelar y los analitos pueden ser re-distribuidos en la solución. De hecho en las isothermas de adsorción en hemi-micelas, se dividen en tres regiones: hemi-micelas, hemi-micelas mixtas y admicelas. En nuestro estudio, la adsorción de los analitos se produce directamente sobre las micelas del material adsorbente de forma que la cantidad de surfactante y el contenido de óxido de hierro en la matriz de sílice, es óptimo para la extracción del compuesto así como para la separación magnética.

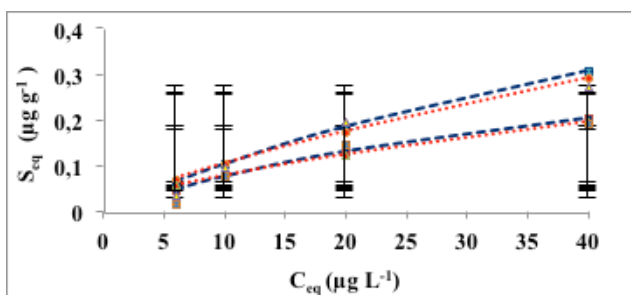
En la Figura 3, se presentan las isothermas de adsorción de los compuestos sobre las Nps de  $Fe_3O_4-SiO_2$  y en la Tabla 1 se presentan los respectivos parámetros de adsorción. Se observa que el modelo de Langmuir,  $R^2 > 0,94$ , ajusta mejor los datos experimentales que el modelo de Freundlich,  $R^2 > 0,91$ .

**Tabla 1.** Parámetros de adsorción de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich

Analito	Modelo Langmuir		
	$S_{\text{máx}}$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	$K_L$ ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
Chlorf	$0,40 \pm 0,12$	$0,02 \pm 0,01$	0,9555
Chlorp	$0,70 \pm 0,35$	$0,02 \pm 0,01$	0,9438
	Modelo Freundlich		
	$K_F$ ( $\mu\text{g } \text{g}^{-1} \mu\text{g } \text{L}^{-1}$ )	$1/n$	$R^2$
Chlorf	$0,016 \pm 0,008$	$0,69 \pm 0,14$	0,9159
Chlorp	$0,016 \pm 0,009$	$0,69 \pm 0,14$	0,9155

Ambos analitos se adsorben relativamente con la misma capacidad sobre las Nps, según los valores de  $K_L$   $0,016 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$  y  $K_F$  de  $0,020 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ . No obstante, el Chlorp es la especie más adsorbida  $S_{\text{máx}} = 0,70 \mu\text{g } \text{g}^{-1}$ . Los resultados obtenidos sugieren que la adsorción se rige por el modelo de Langmuir, con una isoterma del tipo I, de allí que la adsorción del sistema debe ocurrir con la formación de una monocapa sobre una superficie homogénea de las Nps de  $Fe_3O_4$  (Masel, 1996). Esto evidencia el mecanismo de quimi-sorción de los analitos orgánicos por los sitios activos apolares de las micelas de CTAB, previamente reportado (Moliner-Martínez *et al.* 2011; 2013).

En ambos analitos, se obtuvo una excelente linealidad del sistema para el intervalo de trabajo ( $6$  a  $40 \mu\text{g } \text{L}^{-1}$ ) con  $R^2=0,9999$  mediante ajuste por regresión lineal. Los límites de detección fueron calculados como la concentración de analito que produce una relación señal-ruido de 3, de 1 ppb



**Figura 3.** Isotermas de Adsorción de a) Chlorp y b) Chlorf sobre las Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> ajustadas a los Modelos de Langmuir (-) y Freundlich(..)

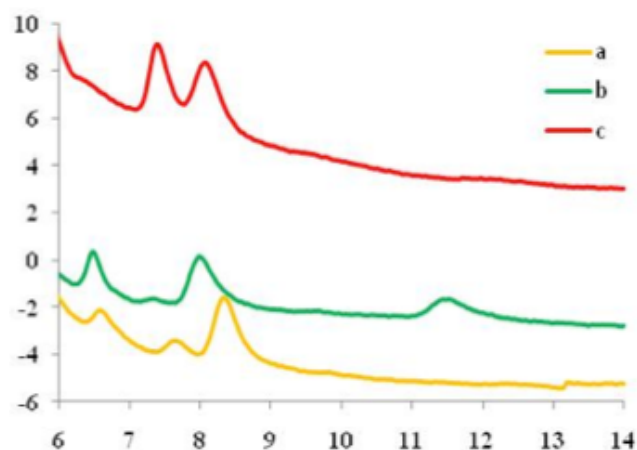
Chlorp y 2 ppb para el Chlorf, respectivamente. Una elevada repetitividad es obtenida para todos los analitos alcanzando valores de desviación estándar relativa, RSD, inferiores al 5%, mientras que la reproducibilidad del sistema estuvo por debajo del 16%.

#### Análisis de muestras

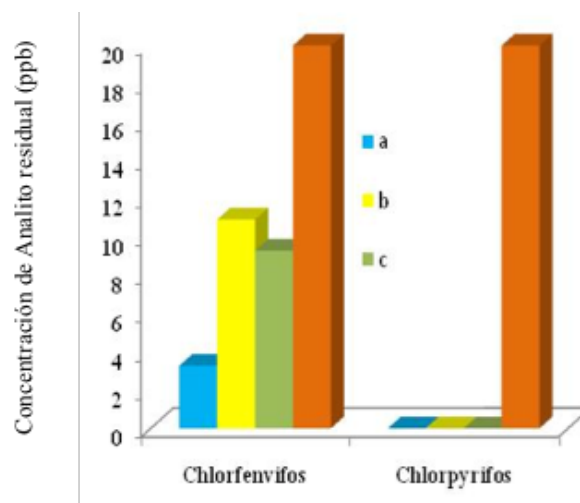
En la Figura 4i, se presentan los cromatogramas de a) una muestra de agua residual, b) la muestra de agua residual contaminada con 20 ppb de cada analito y c) el extracto de la muestra de agua residual purificada por remediación con las Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se observa una disminución en la altura y/o área de pico correspondiente a cada analito en el cromatograma, esto debido a la adsorción de los compuestos sobre las Nps. En la Figura 4ii, se presenta la concentración residual de cada pesticida obtenida en el sobrenadante de tres muestras de aguas distintas provenientes de efluentes industriales, posterior a su análisis por HPLC, luego de su interacción con las Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se observa que el Chlorp se remueve totalmente, con una concentración residual final en solución (C<sub>r</sub>) de 0 μg L<sup>-1</sup>, mientras que el Chlorf alcanza concentraciones alrededor de C<sub>r</sub> = 10 μg L<sup>-1</sup> con una remoción del 50%. Estos resultados están acordes con los obtenidos respecto a la capacidad de adsorción de cada analito, calculados mediante la isoterma de Langmuir. No obstante, efectos de matriz podrían estar influyendo en la separación del Chlorfenifivos.

#### Conclusión

Una eficiente adsorción de los pesticidas chlorfenifivos y chlopyrifos en muestras de aguas residuales, se obtiene utilizando un adsorbente magnético de Nps Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CTAB-SiO<sub>2</sub>. Las isotermas de adsorción evidencian un mecanismo de extracción por quimi-sorción por interacciones hidrofóbicas entre los analitos y los sitios apolares de las micelas del material adsorbente. En este estudio la



**Figura 4i.** Cromatograma de a) Muestra de agua residual, b) Muestra de agua contaminada con 20 ppb de cada analito y c) el extracto de la muestra contaminada



**Figura 4ii.** Remoción de los pesticidas en las tres muestras de aguas de efluentes residuales (a, b y c) contaminadas con una concentración inicial de 20 ppb de cada analito

adsorción del analito es directa sobre el adsorbente, cuyo carácter apolar se debe a los grupos silanol, en comparación con hemi-micelas CTAB- Nps Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> donde tanto el analito como el surfactante se adsorben sobre las partículas. La remediación de estos compuestos en aguas residuales es efectiva para el chlopyrifos sin que se detecte una concentración residual del analito en el agua procesada, no obstante en el chlorfenifivos los efectos de matriz influyen sobre la extracción. La separación magnética del adsorbente con los analitos adsorbidos disminuye el tiempo y coste de análisis, evitando utilizar procesos de filtración, centrifugación, elución en columna, entre otros. Esta metodología puede servir como guía para ser aplicada sobre otros contaminantes orgánicos de baja polaridad en agua.

## REFERENCIAS

- AGARWAL, A. & JOSHI, H. (2010). Application of nanotechnology in the remediation of contaminated groundwater: a short review. *Recent Research in Science and Technology*. 2 (6) pp. 51-57.
- BOLONG, N., ISMAIL, A., F., SALIM, M. R., MATSUURA, T. (2009). A review of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239; pp. 229-246.
- BOKARE, A., CHIKATE, R., RODE, C., PAKNIKAR, K. (2008). Iron-nickel bimetallic Nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 79(3); pp. 270-278.
- CUNDY, A, HOPKINSON, L., WHITBY, R. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.* 400; pp. 42-51.
- COMBA, S., DI MOLFETTA, 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 and soil pollution - water air soil pollut*, 215,(1); pp. 595-607.
- EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION (2006). Directive 2006/11/CE of the European parliament and council of 15 of February of 2006 on pollution caused by dangerous substances tipped in the aquatic environment of the community. *Diary Official Eur. Commun.*, L (64) p.p. 52-59.
- EPA. (2000). Drinking water standards and health advisories. U.S. Environment Protection Agency. Office of Water 4304. EPA 822-B-00-001.
- FAN, H., YANG, K., BOYE, D., M., SIMON, T., MALLOY, K. J., XU, H., LOPEZ, G. P., BRINKER C. J. (2004). *Science*, 501 (304); 567.
- FREUNDLICH, H. M. F. Z. (1906). *Physical Chemistry*, 57 A; pp.385-470.
- HAMILTON, D. J., AMBRUS, Á., DIETERLE, R. M., FELSOT, A. S., HARRIS, C. A., HOLLAND, P. T., KATAYAMA, A., KURIHARA, N., LINDERS J., UNSWORTH, J., WONG, S. (2003). Regulatory Limits for Pesticide Residues In Water. *Pure Appl. Chem*. Vol. 75 (8) p.p. 1123–1155.
- HUA, M., ZHANG, S., PAN, B., ZHANG, W., ZHANG, Q. (2011). Heavy Metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides. *J. of Hazardous Materials*, 211-212; pp. 317-31.
- JIDONG, L., ZHAO, X., SHI, Y., CAI, Y., MOU, S., JIANG, G. (2008). Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nanomagnets Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the determinations of chlorophenols in environmental waters samples coupled liquid chromatography/ spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1180; pp.24-31.
- KANEL, S., GRENCHE J., CHOI, H. (2005). Arsenic (III) Removal from groundwater using nano scale zero valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol.* 39 (5); pp. 1291-1298.
- KANEL, S., GRENCHE, J., CHOI, H. (2006) Arsenic (V) Removal from groundwater using nano scale zero valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol.* 40(6); pp.2045-2050.
- LANGMUIR, I. (1916). *Journal of American Chemistry Society*. 38; pp. 2221-2295.
- LIONG, M., LIE, J., KOVOCHICH, M., XIA, T., RUEHM, S.G., NEL, A.E., TAMANOI, F., ZINK, J. I. (2008); *Nano* 2; 889; 500.
- MASEL, R.I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons; New York.
- MOLINER-MARTÍNEZ, Y., RIBERA A., CORONADO E., CAMPÍNS-FALCÓ P. (2011). Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using silica supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1218(16); pp. 2276-83.
- MOLINER-MARTÍNEZ Y., VITTA Y., PRIMA-GARCÍA H., GONZÁLEZ-FUENZÁLIDA R., RIBERA A., CAMPÍNS-FALCÓ P., CORONADO, E. (2013). Silica supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction and magnetic in-tube solid-phase microextraction: application to organophosphorous compounds. *Anal Bioanal Chem*.
- PENKA G., DANIEL-DA-SILVA A., LOPES C., FIGUEIRA P., OTERO M., AMARAL V., PEREIRA E., TRINDADE T. (2010). “Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg<sup>2+</sup>

- from water”, *Journal of Colloid and Interface Science*. 345; pp. 234–240.
- PRADEEP, T. & ANSHUP, T. IN: SAVAGE N., DIALLO M., DUNCAJ. N, STREET A., SUSTICH R (2009a) *Nanotechnology Applications for Clean Water, USA* :William Andrew Publication.
- PRADEEP, T. & ANSHUP, T. (2009b). Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, 517; pp 6441–6478.
- RAMOS, M., YAN, W., LI, X., KOEL, B., ZHANG, W. (2009). Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core- Shell Structure. *Phys. Chem. Letters*. 113; pp.14591-14594.
- SAIFFUDIN, N., NIAN, C.Y., ZHAN, L.W., NING, K. (2011). Chitosan-silver Nanoparticles composite as point-of-use Drinking Water Filtration System for Household to Remove Pesticides in Water. *Asian Journal of Biochemistry*. 6(2); pp. 142-159.
- SREEKUMARAN, N. A. & PRADEEP, T. (2007). Extraction of Chlorpyrifos and Malathion from Water by Metal Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7; pp.1–7.
- SUN, S. & ZENG, H. (2002). Communication Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* 124; 8204.
- SUN, L., CHEN, L., SUN, X., DU, X., YUE, Y., HE, D., XU, Y., ZENG, Q., WANG, H., DING, L. (2009). Analysis of sulfonamides in environmental waters based on magnetic mixed hemimicelles solid-phase coupled liquid chromatography/ spectrometry detection. *Chemosphere*. 77; pp.1306-1312.
- TANG, S. & LO, I. (2013). Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research* 47, 2613-2632.
- TRANTYK, P. & JOHNSON, R. (2006). Nanotechnologies for environmental cleanup *Nanotoday*, 2; pp. 44-48.
- WANG, X., CHEN, C., CHANG, Y., LIU, H. (2009). Dechlorination of chlorinated methanes By Pd/Fe bimetallic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2-3); pp.815-823.
- ZHANG, W. (2003). Nano scale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanopart. Res.* 5; pp.323-332.
- ZHANG, Z., SHEN, Q., CISSOKO, N., XU, X. (2010). Catalytic Dechlorination of 2,4 dichlorophenol by Pd/Fe bimetallic nanoparticles in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 2010.182:252-2