

**UNIVERZITA PALACKÉHO  
V OLOMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE**



Univerzita Palackého  
v Olomouci

**Materiály na bázi železa pro čištění vod  
od anorganických a organických  
polutantů**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Mgr. Petr Zajíček**

**Školitel: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.**

**Olomouc 2019**

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA**

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci na téma Materiály na bázi železa pro čištění vod od anorganických a organických polutantů vypracoval samostatně na základě originálních vědeckých výsledků, pod vedením prof. RNDr. Radka Zbořila, Ph.D., za použití literárních zdrojů uvedených v seznamu použité literatury. Nemám žádných námitek k využití této disertační práce v rámci autorského zákona č. 121/2000 Sb., ve znění pozdějších právních předpisů.

V Olomouci dne .....

.....

Mgr. Petr Zajíček

## BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora	Petr Zajíček
Název práce	Materiály na bázi železa pro čištění vod od anorganických a organických polutantů
Typ práce	disertační
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.
Rok	2019
Počet stran	93
Počet příloh	3
Jazyk	Český
Klíčová slova	železany, oxidy železa, maghemit, funkcionalizace, odbourání herbicidů, oxidace, sorpce těžkých kovů
ABSTRAKT	<p>Nové technologie v oblasti čištění vod představují aktuální výzvu z pohledu rostoucí světové populace. Rozličné polutanty jsou perzistentní, akumulují se v životním prostředí a mnoho z nich není plně odbouratelných použitím konvenčních metod. Materiály na bázi železa představují slibnou alternativu díky unikátním vlastnostem odvíjejícím se od jejich vlastní chemické struktury. Sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech patří mezi silné oxidanty. Oproti tomu nulamocné nanoželezo vykazuje unikátní redukční vlastnosti. Magnetické nanočástice oxidů železa jsou řazeny mezi efektivní sorbenty s možností navazovat různé funkční skupiny s požadovanými vlastnostmi. Tato disertační práce je zaměřena na sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech a nanočástice oxidů železa pro aplikace v procesech čištění vod. První část práce je věnována reaktivitě železanu draselného s herbicidy atrazinem a iodosulfuronem. Byly stanoveny rychlostní konstanty a prokázána zvýšená reaktivita železanu draselného vůči zkoumaným herbicidům oproti manganistanu draselnému. Mimoto byly nalezeny struktury reakčních meziproduktů poukazující na mechanismy odbourání. Následně byly studovány kompozity poloprovozního železičnanu draselného a železanu draselného s vybranými matricemi a nejefektivnější byly ochráněny udělením užitého vzoru. Druhá část disertační práce je zaměřena na odstranění šestimocného chromu pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem. Během experimentů byla pozorována vysoká účinnost sorpce, redukce chromanu a bylo ověřeno použití nanomateriálu v několika cyklech.</p>

## BIBLIOGRAPHIC IDENTIFICATION

Author	Petr Zajíček
Title	Iron based materials for inorganic and organic pollutants water treatment
Type	dissertation
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.
Year	2019
Pages	93
Annexes	3
Language	Czech
Keywords	ferrates, iron oxides, maghemite, functionalization, herbicides removal, oxidation, heavy metals sorption
ABSTRACT	<p>Designing new water treatment technologies represent a continuing challenge with respect to population growth. Various types of pollutants are persistent and accumulate in the environment, most of which being resistant to conventional remediation methods. Iron-based materials provide a promising alternative due to their unique properties related to the inherent chemical structure. High-valent iron compounds commonly referred to as ferrates are strong oxidants. Conversely, nanoscale zero-valent iron exhibits unique reduction properties. Magnetic iron oxides nanoparticles are effective sorbents enabling to combine various functionalities with the required properties. This dissertation deals with high-valent iron compounds and iron oxides nanoparticles for water treatment. The first study is aimed at the reactivity of potassium ferrate(VI) with herbicides atrazine and iodosulfuron. The rate constants were evaluated, and the enhanced reactivity of potassium ferrate(VI) compared to permanganate was confirmed. Moreover, the structures of the reaction intermediates implying degradation mechanisms were determined. Consequently, composites containing semi-pilot potassium ferrate(V) and potassium ferrate(VI) powder with various matrices were studied and the most effective ones were protected by a utility model. The second part of the dissertation focuses on hexavalent chromium removal by maghemite nanoparticles functionalized by glutathione. High efficiency of the sorption, reduction of the chromium, and recyclability of the used nanomaterial were observed.</p>

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Radku Zbořilovi, Ph.D., za vedení během doktorského studia a umožnění působit v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů. Během studia jsem zde a také na Katedře fyzikální chemie poznal spoustu skvělých kolegů a kolegyň, jimž bych chtěl poděkovat za jejich pomoc, cenné rady, podněty a přátelskou atmosféru. Za odbornou spolupráci a analýzu vybraných vzorků děkuji doc. RNDr. Petru Bednářovi, Ph.D., Mgr. Michalu Kolářovi, Ph.D., B.Sc. Wei Tang, Mgr. Josefu Kašíkovi, Ph.D., Mgr. Janu Kolaříkovi, Mgr. Petru Novákovi, Ph.D., Mgr. Martinu Petrovi, Mgr. Kláře Čépe, Ph.D. Dále děkuji Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. a doc. Manoji Gawandemu, Ph.D. jakožto vedoucím skupin, ve kterých jsem pracoval. Mé díky také patří Dr. Stevu Comfortovi za vřelé přijetí a umožnění mé zahraniční stáže. Především však děkuji svým rodičům, bez nichž by mi studium nebylo umožněno a své manželce Lucii a synu Matyášovi za podporu a dlouhotrvající trpělivost.

Práce byla finančně podpořena Interní grantovou agenturou UP (IGA PrF 2016 010; IGA PrF 2017 007, IGA PrF 2018 015), Technologickou agenturou České republiky „Centra kompetence“ (TE01020218) a projektem LO1305 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.

# Obsah

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část .....	8
2.1	Sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech – železičitany, železičnany a železany .....	8
2.1.1	Železičitany, železičnany, železany a jejich vlastnosti.....	8
2.1.2	Syntéza železičitanů, železičnanů a železanů.....	9
2.1.3	Stabilita železičitanů, železičnanů a železanů.....	11
2.1.4	Využití železičitanů, železičnanů a železanů v procesech čištění vod	14
2.1.5	Kompozity železanu s postupným uvolňováním.....	19
2.2	Funkcionalizované nanočástice oxidů železa .....	20
2.2.1	Nanočástice oxidů železa .....	20
2.2.2	Syntéza nanočástic oxidů železa .....	22
2.2.3	Stabilizace nanočástic oxidů železa a jejich funkcionalizace pro procesy čištění vod .....	24
3	Cíle disertační práce.....	27
4	Experimentální část.....	28
4.1	Oxidativní degradace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným ve vodném roztoku .....	28
4.1.1	Použité chemikálie.....	28
4.1.2	Použité metody, instrumentace, příprava roztoků .....	28
4.1.3	Kinetika odbourání atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným	30
4.1.4	Oxidace atrazinu a iodosulfuronu: Porovnání účinnosti železanu draselného a manganistanu draselného.....	32
4.1.5	Studium meziproduktů a mechanismus oxidace.....	35
4.2	Odstranění fenolu z vod pomocí kompozitu s postupným uvolňováním železanu draselného .....	38
4.2.1	Použité chemikálie.....	38
4.2.2	Příprava vzorků a provedení experimentů.....	38
4.2.3	Použité metody .....	39
4.2.4	Porovnání účinnosti kompozitu oproti práškovému železanu draselnému a železičnanu draselnému.....	40

4.3	Odstranění šestimocného chromu z vod pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem .....	42
4.3.1	Použité chemikálie.....	42
4.3.2	Syntéza nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem ..	42
4.3.3	Použité metody, instrumentace, příprava roztoků .....	42
4.3.4	Charakterizace připravených nanočástic .....	44
4.3.5	Odstranění chromu z roztoku pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem .....	47
5	Závěr .....	52
6	Summary.....	53
7	Seznam publikací, konferencí a výstupů .....	54
8	Seznam použitých zkratk .....	55
9	Seznam použité literatury.....	56
10	Přílohy .....	69

# 1 Úvod

Pomineme-li biogenní železo (obsažené mimo jiné například v krevním hemoglobinu, který je pro život nepostradatelný), přítomnost železa a jeho sloučenin intenzivně provází člověka téměř stejně dlouho, jako jeho snaha o usnadnění si života pomocí vynalezených nástrojů a jeho touha po objasnění přírodních dějů. Právě poměrně častý výskyt s možností zpracovávat postupně nejen meteorické železo, ale i rudy jej obsahující se stal součástí hnacího motoru vědecko-technického pokroku navazujícího na vůbec první pokusy vytvářet nástroje a prvotní technologie v době kamenné. S rostoucí lidskou populací během dějinného vývoje však vzniká a graduje řada dopadů na životní prostředí. Velkou výzvou současnosti je problematika čistoty vod, kdy jejich jakost a míra nezávadnosti ovlivňuje výrazně jak zdraví člověka, tak funkčnost ekosystémů v přírodě. Podle odhadů 1.7 milionu lidí umírá ročně díky nedostatečnému přístupu ke kvalitnímu a bezpečnému vodnímu zdroji.<sup>1</sup> Právě v době, kdy řada konvenčních metod čištění vod už není schopná úplného odstranění stále se rozšiřující škály polutantů, dostávají se do popředí zájmu metody založené na aplikaci materiálů na bázi železa. Tedy využití tohoto již zmíněného prvku a jeho sloučenin dostává nové v minulosti nečekané rozměry.

S rozvojem syntézy umožňující nejen výrobu v laboratorním měřítku a s pokrokem analytických technik poskytujících přesnou charakterizaci dostávají se popisované materiály stále častěji z fáze laboratorního testování do praxe. Dostupnost železa a jeho sloučenin jakožto prekurzorů pro výrobu těchto materiálů, výjimečné vlastnosti zahrnující vysokou efektivitu odbourání, účinnou sorpci, snadnou separovatelnost v kombinaci s šetrností k životnímu prostředí staví materiály na bázi železa jako zajímavou a perspektivní alternativu vůči tradičním postupům a technologiím čištění vod.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech – železičitany, železičnany a železany

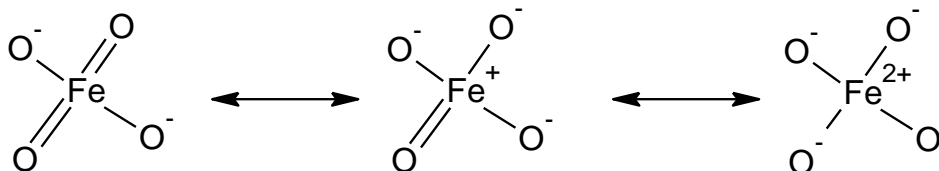
#### 2.1.1 Železičitany, železičnany, železany a jejich vlastnosti

Sloučeniny železa nabývající oxidačních stavů IV, V nebo VI jsou známy jako železičitany, železičnany a železany. Nejvíce prozkoumaný je oxidační stav VI, což souvisí jednak s historickými důvody, ale také s rychlým přechodem železičitanů a železičnanů ve vodném roztoku právě na železan (viz dále), což je důležité v praxi při studiu reaktivity. Chemie železičitanů, železičnanů a železanů ve vodném roztoku se tedy dosti prolíná, je komplexní a nelze studovat jednotlivě jednu formu, aniž bychom přihlédli ke dvěma zbývajícím. Oxoanion železanu má v práškové formě tetraedrální strukturu<sup>2</sup> a je isomorfní se síranem draselným nebo chromanem draselným.<sup>3</sup> Ve vodném roztoku je struktura také tetraedrická, což bylo potvrzeno infračervenou spektroskopií<sup>4</sup> a s rostoucí koncentrací železan zbarvuje roztok od slabě růžové až po temně fialovou (Obr 1.).



Obr. 1. Vodné roztoky železanu draselného o koncentracích  $46 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a  $460 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Vazby Fe-O jsou ekvivalentní, mají kovalentní charakter a díky polarizaci může molekula vykazovat kladný náboj na centrálním atomu železa a záporné náboje na atomech kyslíku. Na obrázku 2 lze vidět tři odpovídající rezonanční struktury. Ze studií zaměřených na teoretické výpočty vyplývá, že nejpravděpodobněji se budou ve vodném roztoku vyskytovat formy s větším



Obr. 2. Rezonanční struktury železanového aniontu ve vodném roztoku.

počtem parciálních nábojů na kyslících.<sup>5</sup> Železan draselný ochotně ve vodném roztoku reaguje se spoustou sloučenin: oxiduje alkoholy na aldehydy a ketony, thiole na disulfidy a sulfonové kyseliny, aromatické aminy na azosloučeniny a alifatické aminy na aldehydy. Díky nízké reaktivitě s dvojnými a trojnými vazbami oproti rychlým reakcím s elektronově bohatými organickými sloučeninami lze o železanu hovořit jako o selektivním oxidantu, čehož se také mimo jiné využívá v organické syntéze.<sup>6</sup> Oproti tomu mezi neselektivní oxidanty patří například hydroxylový radikál.<sup>7</sup>

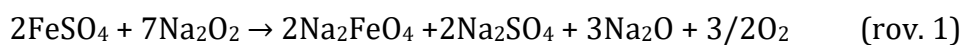
V oxidačních stavech IV a V se železo chová jako katalyticky aktivní v řadě biologických i industriálních procesů ať už jako aktivní místo v enzymech nebo v komplexních sloučeninách.<sup>8</sup> Železičitanový a železičnanový anion je významným meziproductem jak ve většině reakcí železanu s polutanty, tak také při jeho rozkladu a významně se podílí na celkové reaktivitě použitého materiálu.

### 2.1.2 Syntéza železičitanů, železičnanů a železanů

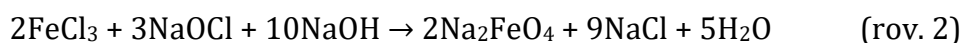
První popis přípravy železanů je znám díky Georgu Ernstu Stahlovi, německému chemikovi a lékaři, který roku 1702 při experimentech s dusičnanem draselným a práškovým železem pozoroval temně fialové zbarvení.<sup>9</sup> Později v roce 1834 Eckeberg a Becquerel popsali vznik obdobného zbarvení při tavení hydroxidu draselného s různými rudami železa.<sup>10</sup> Edmond Frémy v roce 1840 poprvé vyslovil myšlenku, že fialové zbarvení je způsobeno vznikem sloučeniny železa ve vyšším oxidačním stavu<sup>11</sup> a svou představu o struktuře této sloučeniny

popsal vzorcem  $\text{FeO}_3$ . O rok později Johann Christian Poggendorf popsal první elektrochemickou syntézu železnanu.<sup>12</sup> Koncem 19. století již nebyly sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech dále příliš zkoumány vzhledem k pozorované nízké stabilitě v roztoku a obtížích v syntéze. Výjimku tvoří obsáhlejší práce Ludwiga Moesera z roku 1897, kde shrnuje tehdejší postupy jejich přípravy.<sup>13</sup> Práce obsahuje již tři hlavní metody syntézy, které se v podstatě používají dodnes.<sup>14</sup> Jsou to i) syntéza „suchou cestou“ (termická), která spočívá v tavení draselných a železo obsahujících minerálů (obdoba přípravy podle Stahla, Eckeberga a Becquerela), ii) syntéza „mokrou cestou“ (v roztoku), kdy dochází k oxidaci železité soli v zásaditém roztoku pomocí chlornanu sodného a iii) elektrolyza roztoku hydroxidu draselného s železnou anodou.

Obtíže tradiční syntézy „suchou cestou“ spočívaly v požadovaných vysokých teplotách kolem  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  pro reakci železitých sloučenin s dusičnanem draselným a dále v nevyhovující čistotě výsledného produktu, která se pohybovala kolem 30 %. Přídavkem peroxidu sodného k oxidu železitému jako prekurzoru místo dusičnanu se podařilo snížit reakční teploty pro syntézu k  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a také navýšit při výrobě čistotu výsledného produktu. Zajímavou alternativu zde nabízí obdobná termická syntéza, kdy směs oxidu železitého a peroxidu sodného je smíchána v molárním poměru  $\text{Fe}:\text{Na} = 1:2$  a zahřívána na  $370\text{ }^\circ\text{C}$  za proudění kyslíku. Po rychlém zchlazení na konci tavení dojde k získání poměrně čistého železičitanu sodného.<sup>15</sup> Jako prekurzor lze také použít síran železnatý (rov. 1), i když je o něco hůře oxidovatelný a jako produkt vzniká železan sodný.<sup>16</sup>

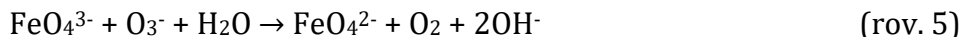
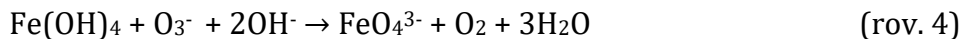
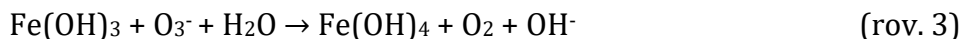


Při syntéze v roztoku je limitujícím krokem velká spotřeba hydroxidu sodného na potřebné zvýšení pH reakčního roztoku oxidu železitého nebo železité soli s chlornanem (rov. 2). Dále likvidace přebytečného chlornanu v roztoku představuje růst ekonomických a ekologických požadavků při potenciální



výrobě ve větším množství.<sup>17</sup> Během syntézy může také docházet k tvorbě chlorovaných vedlejších produktů, které nejsou žádoucí. Místo chlornanu lze v alkalickém roztoku použít ozon, ovšem s menším výtěžkem výsledného produktu.

Molekuly ozonu oxidují postupně trojmocné železo ve třech krocích<sup>18</sup> až na požadovaný železan (rov. 3-5).



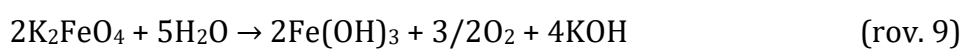
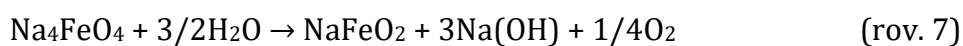
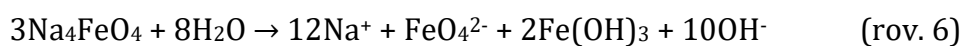
Elektrochemická syntéza může probíhat buď za použití rozpouštějící se železné anody anebo inertní anody v roztoku železité soli. Vzhledem k nejčastější aplikaci železanů především v oblasti čištění vod řada studií popisuje jejich výrobu elektrochemickou metodou přímo *in situ*, proto je upřednostňována první možnost.<sup>19</sup> Mezi parametry, které významně ovlivňují syntézu, patří povrch elektrody, její tvar, porozita. Železná anoda se oxiduje a pokrývá tenkou vrstvičkou oxidu a hydroxidu železa, jejíž propustnost ovlivňuje účinnost tvorby železanu.<sup>20</sup> Významnou roli také hraje teplota elektrolytu a jeho zásaditost. Koncentrace použitého hydroxidu se běžně pohybuje kolem 10-14 mol/L, ale může být i vyšší.<sup>21</sup> Poněvadž velké množství hydroxidu by při potenciální velkokapacitní výrobě výrazně zvyšovalo provozní náklady, byla vyvinuta také elektrochemická metoda, kdy byl úspěšně použit elektrolyt o koncentraci 6.2 mol/L hydroxidu sodného.<sup>22</sup> Limitem elektrochemické syntézy je však překryv potenciálů pro oxidaci železa z Fe(III) na Fe(VI) a pro vývoj kyslíku.

### 2.1.3 Stabilita železičitanů, železičnanů a železanů

Studium stability sloučenin železa ve vysokých valenčních stavech je důležitým předpokladem pro uplatnění těchto materiálů v procesech čištění vod. Existují studie, které popisují syntézu železanu elektrochemicky přímo na místě aplikace (*in situ*) a jeho stabilita zde tedy nehraje zásadní roli. Avšak při nutnosti použít větší množství materiálu, v případě čištění podzemních vod nebo snaze snížit provozní náklady, je často vhodnější užití termické syntézy. Transport, skladování a dávkování použitého oxidačního činidla pak vyžadují jeho dostatečnou stabilitu, aby byla zachována účinnost pro danou aplikaci.

Železičitany, železičnany a železany jsou obecně stálé v práškové formě, pokud jsou uchovávány v suché atmosféře za pokojové teploty. Termická stabilita byla

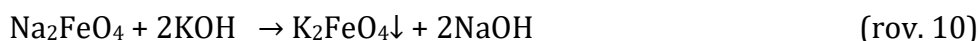
v minulosti detailně zkoumána. Při teplotách nad 200 °C za přístupu vzduchu se železan draselný ochotně rozkládá na oxidy draslíku, kyslík a železitan draselný, který po ochlazení reaguje se vzdušným oxidem uhličitým a vodou za vzniku nanočástic oxidů železa a hydrogenuhličitanu draselného.<sup>23</sup> Za přístupu vzdušné vlhkosti se železan draselný také rozkládá a rychlost jeho degradace je závislá jednak na stupni relativní vlhkosti<sup>24</sup> a dále na specifické ploše povrchu částic. V praxi tedy lze pozorovat, že čím jemnější je prášek, tím více je degradace urychlena. Ve vodném roztoku se velmi rychle rozkládají železičity (rov. 6-7) a železičnany (rov. 8), přičemž mezi produkty jejich rozkladu patří právě železan.<sup>25</sup> Ten s vodou ochotně reaguje za vzniku hydroxidu železitého, kyslíku a hydroxylových anionů (rov. 9).



Mechanismus byl blíže popsán jako dimerizace železanu, kdy dimer  $(\text{Fe}_2\text{O}_7)^{2-}$  následně oxiduje vodu na kyslík a redukuje se na produkty obsahující trojmocné železo. Obdobný mechanismus za vzniku dimeru byl pozorován i při dekompozici chromanu.<sup>26</sup> Během uchovávání železanu v roztoku a také při experimentech bývá vzhledem k uvolňování hydroxylových aniontů do roztoku často využíváno pufrů k vyrovnání jinak významného nárůstu pH. Při užití fosfátového pufru navíc dochází ke komplexaci železitých iontů a zamezení tvorby precipitátu, což je výhodné zejména pro pozdější spektrofotometrické stanovení železanu v roztoku.<sup>27</sup> Rychlost rozkladu železanu ve vodě je závislá na hodnotě pH, kdy nejvyšší stability<sup>28</sup> je dosaženo při pH 9.4-9.7 (v silných kyselinách se exotermicky rozkládá na kyslík a železité sloučeniny<sup>29</sup>). Pro názorný příklad lze použít kinetiku popsanou v literatuře,<sup>30</sup> kdy se železan draselný v roztoku při pH 7.1 rozkládá s poločasem okolo 3 min, zatímco při pH 9.2 se poločas reakce prodlouží až ke 2 h. Dalším významným parametrem ovlivňujícím rychlost dekompozice je koncentrace železanu v roztoku. S rostoucí koncentrací ve vodě probíhá jeho rozklad rychleji, což znamená, že v praxi by neměla při procesech čištění vod přesahovat koncentrace

železanu hodnotu kolem 30 mmol.dm<sup>-3</sup>. V opačném případě hrozí, že rozklad železanu ve vodě bude příliš konkurovat požadované reakci s polutantem. Stabilita železanu ve vodném roztoku je dále ovlivněna přítomností jiných látek. S ohledem na aplikaci v procesech čištění vod byly zkoumány zejména soli běžně se vyskytující v čištěných vodách. Přítomnost chloridu případně dusičnanu draselného urychluje rozklad železanu draselného zejména v první fázi po přidání, následně se podílí na zvýšené stabilitě zbylého množství v roztoku.<sup>31</sup> Oproti tomu přítomnost hydroxid-oxidu železitého urychluje rozklad železanu draselného významně. Za neutrálního pH je rozklad železanu draselného urychlen také přítomností uhličitanů, případně fosforečnanů. Přítomnost uhličitanů v roztoku ovlivňuje tvorbu železitých produktů rozkladu železanu, kdy vznikají velmi malé nanočástice oxohydroxidu (<5 nm). Právě tyto nanočástice se zřejmě podílí na urychleném rozpadu železanu v přítomnosti uhličitanu.<sup>32</sup> Další vlivy na stabilitu, jako například světelného záření nejsou významné.<sup>33</sup>

Železany jsou nejčastěji tvořeny oxoanionem železa a kationty sodíku či draslíku. Železan draselný má nižší rozpustnost v silně zásaditých roztocích oproti železanu sodnému, proto jej lze snadno připravit reakcí s hydroxidem draselným (rov. 10), kdy se ochotně vysráží. Toho je využíváno i při syntézách, kdy je potřeba



produkt separovat z roztoku.<sup>34</sup> Z železanu draselného lze dále připravit železany: barnatý<sup>35</sup>, strontnatý<sup>36</sup> a stříbrný.<sup>37</sup> Dalšími syntetickými postupy lze připravit železan cesný, rubidný, litný nebo směsný draselno-sodný, ale často s nižší čistotou výsledného produktu.<sup>38</sup>

V organických rozpouštědlech jako benzen, ether či chloroform je železan draselný nerozpustný a lze uchovávat jako suspenze. S rostoucím podílem vody klesá jeho stabilita, například v alkoholu obsahujícím 20 % vody dochází k rychlému rozkladu a tvorbě aldehydů a ketonů.<sup>13,39</sup> Ve vodném roztoku železan nerozpustné organické sloučeniny pomalu oxiduje (jako například papír, který je tedy nevhodný pro jeho filtraci).<sup>40</sup>

#### 2.1.4 Využití železičitanů, železičnanů a železanů v procesech čištění vod

Chemická oxidace polutantů je jednou z tradičních metod čištění vod. Mezi klasická oxidační činidla, která se hojně používají, patří peroxidisíran (někdy označovaný také jako persulfát), peroxid vodíku nebo manganistan<sup>41</sup>. Jedna z prvních studií<sup>42</sup> popisujících možnou aplikaci železanu draselného pro čištění vod pochází z roku 1974. Od této doby jsou železany v této souvislosti stále intenzivněji zkoumány vzhledem k jejich silným oxidačním účinkům, vzniku neškodných produktů během jejich rozkladu, které navíc mají koagulační vlastnosti, dále dezinfekčním účinkům a relativně dobré dostupnosti díky nízké ceně surovin pro jejich výrobu. K účinnému odstranění polutantů také přispívá, že rozkladem železanu vznikají jako meziprodukty železičitan a železičnan, které vykazují vůči řadě polutantů ještě vyšší reaktivitu, než samotný železan a lze tak využít zejména v případech železičnanu synergického efektu, který byl ozkoušen na řadě organických polutantů.<sup>43</sup> Železičnan oproti železanu reaguje s polutanty rychleji o 3 až 5 řádů,<sup>44</sup> ve výjimečných případech až o 7 řádů. Některé rychlostní konstanty pro reakce železičnanu ukazuje Tabulka 1. S většinou polutantů reaguje železičnan dvouelektronovým přenosem na sloučeniny trojmocného železa (např. s fenolem, aminokyselinami, hydroxykarboxylovými kyselinami nebo peroxidem vodíku).<sup>45</sup> Oproti tomu při reakci s kyanidem byl pozorován jednoelektronový přenos, kdy došlo k redukci na železičitan a kyanid byl oxidován na výrazně méně toxický kyanatan.<sup>46</sup> Další výjimku tvoří reakce s thiokyanatanem, kde se uplatňuje kyslíkový transfer. Základem mechanismu je navázání kyslíku na atom síry v dimeru kyanatanu a následné rozštěpení vazby S-C. Reakce je velmi rychlá díky radikálovému průběhu.<sup>47</sup> Kyslíkový transfer byl popsán také při oxidaci atrazinu železanem draselným v této práci (viz kap. 4.1.5).

Z kinetického hlediska reakce železanu draselného s většinou polutantů běží podle druhého řádu. Pouze ve výrazném přebytku jednoho reaktantu vstupujícího do reakce je průběh řízen prvním řádem. Jedná se o tzv. pseudoprvní řád a rychlost reakce je pak popsána tzv. zdánlivou rychlostní konstantou druhého řádu. Ta je často silně ovlivňována hodnotou pH a ve většině studií je tato závislost detailně zkoumána. Rychlostní konstanty druhého řádu byly pro řadu polutantů s železanem

popsány v literatuře a téměř každý rok se jejich seznam rozšiřuje. Pro vybrané polutanty jsou uvedeny v Tabulce 2. Jejich hodnota se pohybuje mezi  $0.3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro

Tab. 1 Rychlostní konstanty pro reakce **železičnanu** a vybraných polutantů

<b>Polutant</b>	<b>k (<math>\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>pH</b>	<b>Zdroj</b>
cystein	$4.0 \times 10^9$	12.4	Sharma a kol. <sup>48</sup>
cystin	$2.0 \times 10^6$	12.4	Sharma a kol. <sup>48</sup>
fenol	$3.8 \times 10^5$	5.5-10	Rush a kol. <sup>49</sup>
kyanid	$6.0 \times 10^5$	10.1	Sharma a kol. <sup>50</sup>
kyselina asparagová	$2.6 \times 10^6$	12.4	Bielski a kol. <sup>51</sup>
kyselina malonová	$9.2 \times 10^1$	12.4	Bielski a kol. <sup>51</sup>
kyselina octová	$1.6 \times 10^1$	12.4	Bielski a kol. <sup>51</sup>
peroxid vodíku	$5.6 \times 10^5$	7.0	Rush a kol. <sup>45</sup>
thiokyanatan	$3.6 \times 10^3$	10.1	Sharma a kol. <sup>47</sup>

Tab. 2 Rychlostní konstanty pro reakci **železanu** a vybraných polutantů

<b>Polutant</b>	<b>k (<math>\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>pH</b>	<b>Zdroj</b>
17 $\alpha$ -ethinyloestradiol	$7.3 \times 10^2$	7.0	Lee a kol. <sup>52</sup>
1H-benzotriazol	$2.0 \times 10^1$	7.0	Yang a kol. <sup>53</sup>
1-hydroxybenzothiazol	$1.0 \times 10^2$	7.0	Yang a kol. <sup>53</sup>
2-butanol	$1.4 \times 10^0$	9.7	Lee a kol. <sup>28</sup>
2-propanol	$1.18 \times 10^0$	9.7	Lee a kol. <sup>28</sup>
4-butylfenol	$4.2 \times 10^2$	7.0	Lee a kol. <sup>52</sup>
5-chloro-1H-benzothiazol	$7.2 \times 10^0$	7.0	Yang a kol. <sup>53</sup>
5-methyl-1H-benzotriazol	$7.7 \times 10^1$	7.0	Yang a kol. <sup>53</sup>
ABTS	$1.2 \times 10^6$	7.0	Lee a kol. <sup>54</sup>
amoniak	$3.7 \times 10^{-1}$	8.0	Sharma a kol. <sup>55</sup>
amoxicillin	$3.0 \times 10^3$	7.0	Sharma a kol. <sup>56</sup>
anilin	$3.7 \times 10^3$	9-10	Huang a kol. <sup>57</sup>
arsenitan sodný	$3.5 \times 10^5$	8.4	Lee a kol. <sup>58</sup>
askorbát	$1.3 \times 10^6$	10.0	Cyr a kol. <sup>59</sup>
bisfenol A	$6.4 \times 10^2$	7.0	Lee a kol. <sup>52</sup>
bisfenol S	$1.3 \times 10^3$	7.0	Yang <sup>60</sup>
bisfenol AF	$3.0 \times 10^2$	7.0	Yang <sup>60</sup>



ciprofloxacín	$8.9 \times 10^1$	10.3	Peings a kol. <sup>61</sup>
cyklopentanol	$1.3 \times 10^0$	9.7	Lee a kol. <sup>28</sup>
cystein	$7.6 \times 10^2$	12.4	Sharma a kol. <sup>48</sup>
cystin	$1.2 \times 10^2$	12.4	Sharma a kol. <sup>48</sup>
diethylsulfoxid	$5.5 \times 10^2$	8.0	Sharma a kol. <sup>62</sup>
diklofenak	$1.2 \times 10^1$	8.0	Zhou a kol. <sup>63</sup>
diklofenak	$1.8 \times 10^1$	7.0	Dong a kol. <sup>64</sup>
dimethylsulfoxid	$3.1 \times 10^0$	8.0	Sharma a kol. <sup>62</sup>
fenol	$1.6 \times 10^5$	6.2	Xie a kol. <sup>65</sup>
glycin	$8.2 \times 10^2$	7.0	Noorhasan a kol. <sup>66</sup>
glycylglycin	$1.1 \times 10^2$	7.0	Noorhasan a kol. <sup>66</sup>
hydrazin	$1.1 \times 10^6$	7.0	Sharma a kol. <sup>67</sup>
ibuprofen	$3.0 \times 10^{-1}$	7.5	Barisci a kol. <sup>68</sup>
indol	$6.9 \times 10^2$	6.0	Liu a kol. <sup>69</sup>
jodidový anion	$4.0 \times 10^4$	5.0	Kralchevska a kol. <sup>70</sup>
jodidový anion	$5.6 \times 10^2$	9.0	Shin a kol. <sup>71</sup>
karbamazepin	$2.4 \times 10^1$	8.0	Zhou a kol. <sup>72</sup>
karbamazepin	$1.3 \times 10^1$	10.3	Peings a kol. <sup>73</sup>
karbamazepin	$7.0 \times 10^1$	7.0	Hu a kol. <sup>74</sup>
kyanid	$5.0 \times 10^1$	10.1	Sharma a kol. <sup>75</sup>
kyselina jodná	$6.0 \times 10^3$	9.0	Shin a kol. <sup>71</sup>
metoprolol	$3.7 \times 10^0$	10.3	Peings a kol. <sup>73</sup>
methylenová modř	$1.8 \times 10^1$	13.6	Turkay a kol. <sup>76</sup>
mikrocystin-LR	$2.5 \times 10^2$	7.0	Jiang a kol. <sup>77</sup>
oktylfenol	$1.2 \times 10^3$	7.0	Anquandah a kol. <sup>78</sup>
peroxid vodíku	$1 \times 10^1$	7.0	Lee a kol. <sup>54</sup>
p-hydrochinon	$2.0 \times 10^5$	5.5-10	Rush a kol. <sup>49</sup>
sulfamethoxazol	$3.6 \times 10^2$	8.0	Zhou a kol. <sup>63</sup>
tetrabrombisfenol	$4.5 \times 10^4$	5.5	Han a kol. <sup>79</sup>
tetrakynoželeznan	$1.9 \times 10^3$	7.0	Sharma a kol. <sup>67</sup>
thiokyanatan	$6.9 \times 10^2$	9.2	Sharma a kol. <sup>47</sup>
thiomočovina	$3.0 \times 10^4$	8.0	Sharma a kol. <sup>80</sup>
tramadol	$7.4 \times 10^0$	8.0	Zimmermann a kol. <sup>81</sup>
tryptofan	$1 \times 10^3$	7.0	Casbeer a kol. <sup>82</sup>

ibuprofen a  $1\,300\,000\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pro askorbát. Velmi ochotně železan reaguje se sloučeninami obsahujícími thiolovou skupinu, s chinonem, s hydrazinem a s aniliny. Nižší reaktivitu vykazuje vůči terciárním alkylaminům, karboxylovým kyselinám, aldehydům a alkoholům. Samotná reakce železanu s polutanty může být popsána několika cestami. S většinou organických látek železan reaguje za pomoci jednoelektronového přenosu. Jsou ale popsány případy, kdy oxidace polutantu probíhá jak jednoelektronovým, tak dvouelektronovým přenosem. Klasickou ukázkou může být reakce železanu draselného s fenolem, kdy vzniká železičnan a fenoxylový radikál (jednoelektronový přenos),<sup>83</sup> přičemž v následujícím kroku reakcí železičnanu s fenoxylovým radikálem vzniká parachinon a trojmocné železo (dvouelektronový přenos).<sup>49</sup>

Shrneme-li tedy reakční mechanismy železanu s polutanty, může dojít k těmto případům: i) jednoelektronový přenos za vzniku radikálu a železičnanu, přičemž ten dále reaguje a redukuje se na železité produkty, ii) dvouelektronový přenos vedoucí ke vzniku radikálu a železičitanu, který dále reaguje s polutanty a opět se výsledně redukuje na trojmocné železo, iii) dvouelektronový přenos vedoucí ke vzniku dimeru a železičitanu dále reagujícího, iv) kyslíkový transfer vedoucí k oxidovanému produktu a železičitanu dále reagujícímu jako v předchozích případech.<sup>84</sup> Mimo samotnou chemickou oxidaci nelze nezmínit také koagulační a sorpční vlastnosti produktů rozkladu železanu. Počet studií zabývajících se jimi není příliš velký. Často je monitorována pouze klesající koncentrace polutantů v roztoku, a tak může být obtížné bez provedení následných experimentů (rozpuštění sraženiny, desorpce) a užití dalších technik rozlišení oxidačních účinků od efektů sorpce. Dalším omezením je používání fosfátových a borátových pufrů zejména během laboratorních testování, kdy vznikající železité ionty jsou komplexně navázány do jejich struktur a je tak zamezeno tvorbě sraženiny.<sup>85</sup>

S ohledem na vliv pH, rostoucí obsah železa v navážce a na koagulační charakteristiky se nabízí železan srovnat s chloridem železitým nebo síranem železitým. Především v oblasti pH 4-5 a při relativně menších navážkách ( $5 - 15\ \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) probíhá koagulace po aplikaci železanu rychle a její intenzita je s chloridem železitým srovnatelná.<sup>86</sup> Železan byl porovnáván při nízkých navážkách

také se síranem železitým, kdy pokles celkového organického uhlíku ve vodě byl větší, avšak v přítomnosti huminových kyselin už ne.<sup>87</sup>

Poměrně dobře prozkoumané je sorpční chování produktů rozkladu železanu draselného ve vodném roztoku. Podrobně byl popsán mechanismus odstranění arsenu, kdy po aplikaci železanu docházelo k zabudování polutantu do struktury vznikajících nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , které byly navíc díky magnetickým vlastnostem snadno separovatelné.<sup>88</sup> Obdobně se do struktury produktů rozkladu železanu draselného zabudovávají také kadmátové ionty, avšak kobaltnaté, nikelnaté a měďnaté ionty jen částečně.<sup>89</sup> Hlavním mechanismem jejich odstranění je v tomto případě vznik spinelovité struktury  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .

Kromě laboratorních studií byl železan draselný již testován na reálných vodách s poměrně uspokojivými výsledky. Při aplikaci na kanalizační vody došlo k poklesu chemické spotřeby kyslíku (CHSK) o více než 30 % a navíc při procesu čištění vznikalo menší množství odpadního kalu oproti běžným technikám.<sup>90</sup> V další studii byla směs železičnanu draselného a železanu draselného použita na směs chlorofenolů, kdy došlo k jejich úplnému odstranění včetně problémového pentachlorofenolu.<sup>91</sup> Při odstraňování poměrně bohatých směsí mikropolutantů (zejména léčiv a pesticidů) z odpadních vod se účinnost degradace pohybovala v rozmezí 12.6 až 86.2 % pro jednotlivé mikropolutanty.<sup>92</sup> V poslední době se také řada studií zabývala využitím železanů v kombinaci s dalšími oxidačními činidly. Díky vlivu reálných podmínek, kdy čištěná voda dosahuje například nepříznivých hodnot pH pro stabilitu železanu, bylo zjištěno, že právě synergický efekt dvou oxidačních činidel může poskytnout uspokojivé výsledky požadovaného odbourání i přes tyto limitující vlivy. Při užití směsi železičitanu, železičnanu a železanu v kombinaci s peroxidem vodíku klesal obsah chlorovaných benzenů a fenolů, nitrobenzenu, toluenu a anilinu v reálné vodě v rozmezí 62 až 80 % oproti počátečním hodnotám.<sup>93</sup> Poměrně překvapující synergický efekt byl pozorován při oxidaci diklofenaku železanem, kdy přítomnost ABTS (která se běžně používá jako činidlo při spektrofotometrickém stanovení železanu) při pH 6-10 zvýšila rychlostní konstantu o 5 řádů. Pokud je ovšem ABTS přítomna v nadbytku, inhibuje celou reakci.<sup>64</sup> Další studovanou kombinací byl železan a peroxymonosulfát pro oxidaci

atrazinu. Kompletního odbourání bylo dosaženo při počáteční koncentraci 46.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a hodnotě pH 6 během 20 minut.<sup>94</sup>

### 2.1.5 Kompozity železanu s postupným uvolňováním

Při použití železanů pro čištění odpadních vod se složitou skladbou polutantů se ukazuje jako limitující jejich nízká stabilita za daných podmínek.<sup>95</sup> Pokud není možné nežádoucí podmínky a vlastnosti roztoku optimalizovat a jde zároveň o komplikovanou směs, dochází rychle k rozkladu železanu a také k jeho spotřebování na reakce se všemi oxidovatelnými látkami, tedy i těmi, které jsou běžnou součástí reálných vod. Z tohoto důvodu plynou některé odlišné výsledky pro železan z modelových experimentů oproti testování přímo na kontaminovaných lokalitách. Bylo realizováno několik studií, kde bylo snahou zvýšit účinky železanu pro případ komplikovaných reálných systémů. V posledních letech proto bylo zkoumáno zabudování železanu do kompozitu, matrice nebo kapsle, kdy by se oxidační činidlo postupně uvolňovalo, a místo jednorázové navážky byla udržována požadovaná koncentrace železanu v roztoku. Jedna z prvních takto zaměřených prací se zabývala přípravou železanu draselného enkapsulovaného v parafínu, kdy byl zkoumán vliv různě intenzivního míchání a délky vystavení ultrazvuku během přípravy a následně efektivita uvolnění železanu. Tento kompozit byl testován na odstranění trichlorethylenu.<sup>96</sup> O rok později byl popsán železan draselný enkapsulovaný v parafínu a ethylcelulose, kdy bylo dosaženo při pH 6.5 odstranění 93 % dinitrobutylfenolu.<sup>97</sup> Dále bylo testováno zabudování krystalů železanu do pórů diatomitu, kdy výsledný materiál byl aplikován na odstranění methylované (65 % úbytek).<sup>98</sup> V odpadních nemocničních vodách byl testován železan draselný zabudovaný ve formě 3D tištěných polyvinylalkoholových kapslí s úspěšností odbourání přes 80 % na řadě léčiv včetně karbamazepinu, clarithromycinu, azithromycinu, valsartanu, diklofenaku a atenololu.<sup>95</sup> Příprava enkapsulovaného železanu draselného a železičnanu draselného v parafínu (Obr. 3), případně ve směsi parafínu a polyethylenglykolu je součástí této práce a vybrané výsledky byly ochráněny udělením užitečného vzoru.



Obr. 3. Železan draselný enkapsulovaný parafínem po vhození do kontaminované vody.

## 2.2 Funkcionalizované nanočástice oxidů železa

### 2.2.1 Nanočástice oxidů železa

Dalšími materiály, které byly v posledních desetiletích intenzivně studovány, zaznamenaly bouřlivý rozvoj a jsou spojovány s technologiemi čištění vod, jsou nanočástice oxidů železa. V této souvislosti jsou nejčastěji zmiňovány magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a poněkud méně hematit<sup>99</sup> ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), výjimečně i goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), i když jde o oxid-hydroxid. První studie byly vztaženy převážně k jejich magnetickým vlastnostem (hlavně prvních dvou) a byly publikovány již v 70. letech minulého století.<sup>100</sup> Brzy nato byla podrobně popsána koprecipitační metoda syntézy maghemitu a goethitu.<sup>101</sup> O rok později bylo v obdobné syntetické studii jako prekurzorů využito železnatých a železitých solí.<sup>102</sup> Modifikace těchto metod se v podstatě používají do současnosti.

Mezi unikátní vlastnosti nanočástic oxidů železa patří extrémně malé rozměry. Vysoké hodnoty specifické plochy povrchu jsou spojeny s účinnou sorpcí. Požadovaná reaktivita nanočástic, jakožto další možnost působení na polutanty, je

dána jak chemickým složením samotné nanočástice (například známé reduktivní účinky magnetitu<sup>103</sup>), tak možnou funkcionalizací jejího povrchu. Superparamagnetické nanočástice oxidů železa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , tzv. SPIONs - Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles) umožňují navíc velmi snadnou separaci pomocí externího magnetického pole a při opakované aplikaci jednoduché rozdispergování v roztoku po odstranění magnetického pole. Proto se často používají v procesech čištění vod nejen samotně, ale využívá se jich v kompozitech právě jako nosičů požadovaných magnetických vlastností. Příkladem je kompozit maghemitu a hydroxidu hlinitého připravený za účelem odstranění fluoridů, které mají vysokou afinitu k hydroxidu hlinitému (výsledná adsorpční kapacita  $88.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  při pH 6.5).<sup>104</sup> Bylo zde tedy využito jak synergického efektu pro odstranění daného polutantu, tak magnetických vlastností maghemitu. Dalším příkladem je kompozit magnetitu a uhlíku, který byl úspěšně testován na polycyklické aromatické uhlovodíky a bylo dosaženo zvýšené adsorpce oproti čistému magnetitu. Tento kompozit našel díky efektivní sorpci i využití v prekoncentračních metodách při analýze polycyklických aromatických uhlovodíků ve vodách.<sup>105</sup>

Pomineme-li využití v kompozitech pro magnetické vlastnosti, nanočástice oxidů železa také našly uplatnění při odstranění léčiv včetně chinolovaných antibiotik z vod, kdy bylo dosaženo efektivní sorpce.<sup>106,107</sup> Mezi dalšími na těchto oxidech úspěšně testovanými látkami z jiné skupiny polutantů lze uvést například methyl-oranž (71 % pokles z počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).<sup>108</sup> Z dalších organických barviv pro červeň neutrální bylo dokonce dosaženo adsorpční kapacity  $105 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  při pH 6, kdy významnou úlohu hrály hydroxylové funkční skupiny magnetitu při elektrostatické interakci s pozitivně nabitými molekulami odstraňovaného barviva.<sup>109</sup> Pro adsorpci anorganických iontů, zejména chromanu, bylo dosaženo při použití nanočástic oxidů železa adsorpčních kapacit nižších (pro maghemit  $19.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pro maghemit s vrstvou goethitu na povrchu  $25.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pro magnetit  $43.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pro směs maghemitu a magnetitu  $35.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>110-113</sup> Z dalších anorganických látek byly testovány například nikelnaté a olovnaté ionty (adsorpční kapacity nad  $60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>114</sup> Uvedené hodnoty adsorpčních kapacit jsou poměrně vysoké, nicméně cílená funkcionalizace nanočástic efektivitu odstranění polutantů ještě významně zvyšuje (viz kapitola 4.3.5). Možnosti úpravy cíleným navázáním

požadovaných struktur na nanočástice oxidů železa a jejich celková biokompatibilita tak otevírají cestu k řadě aplikací v procesech čištění vod.

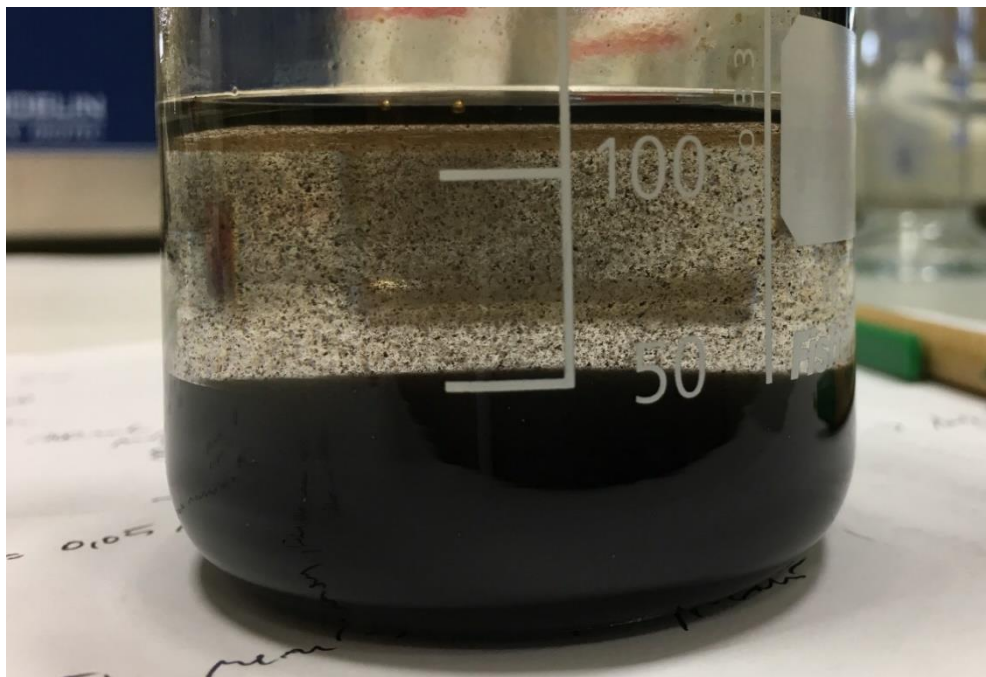
### 2.2.2 Syntéza nanočástic oxidů železa

Oproti popisované syntéze železanů v kapitole 2.1.2, kdy jejími parametry a podmínkami se dá ovlivnit zejména čistota výsledného produktu, zde postup a následně metody funkcionalizace určují morfologii, distribuci velikosti nanočástic i magnetické chování výsledného produktu, což jsou klíčové vlastnosti. Mezi nejčastější syntetické metody patří zejména koprecipitace, dále pak mikroemulsní syntéza, termická dekompozice, hydrotermální nebo sonochemické metody.<sup>115</sup> Zajímavou alternativou je biosyntéza, kdy jsou využívány bakterie.<sup>116</sup>

Metoda koprecipitace spočívá ve smíchání železitých a železnatých iontů (často v molárním poměru 2:1) ve vysoce zásaditém roztoku za různých teplot. Pokud je molární poměr přesně dodržen, hodnota pH se pohybuje v rozmezí 9-14 a je omezen přístup kyslíku, vzniká černá sraženina magnetitu (rov. 11). V oxidačních podmínkách<sup>117</sup> může docházet až k nežádoucí tvorbě hydroxidu železitého (rov. 12).



Tomu se předchází například probubláváním reakčního roztoku dusíkem. Pokud je molární poměr železitého ku železnatému prekurzoru výrazně snížen, byl pozorován vznik nanočástic maghemitu s malým podílem fáze magnetitu.<sup>118</sup> Obecně se nanočástice magnetitu za pokojové teploty, pokud nejsou v inertní atmosféře, oxidují pomalu na maghemit, při vyšších teplotách na hematit.<sup>119</sup> Vlastnosti produktu získaného koprecipitačními metodami dále závisí na tom, jaké soli byly použity, reakční teplotě, pH, iontové síle a také v jakém objemu a jak rychle jsou roztoky smíchány nebo přikapávány. Výhodou koprecipitačních metod je jejich snadné technické provedení (Obr. 4), relativně nízké náklady na vstupní chemikálie bez dalších zdrojů energie (ultrazvuk, vysokoteplotní ohřev, autokláv) a šetrnost k životnímu prostředí díky absenci jedovatých rozpouštěděl.<sup>120</sup>



Obr. 4. Koprecipitace nanočástic maghemitu z železnatých a železitých solí v alkalickém prostředí.

Koprecipitační metoda byla využita také při syntéze nanočástic maghemitu v této práci (viz kapitola 4.3.2.). Zvýšením pH a iontové síly je možné ovlivňovat velikost, kdy díky vyšší distribuci povrchových nábojů vznikají nanočástice menších rozměrů.<sup>121</sup> Alternativu poskytují mikroemulsní techniky, kdy je v kontinuální olejové fázi využito kapiček vody a v přítomnosti surfaktantu lze dosáhnout účinněji řízeného zrání krystalů. Velikost vzniklých nanočástic pak jde ovlivňovat velikostí kapek,<sup>122</sup> anebo změnou molárního poměru vody ku surfaktantu v mikroemulsním systému.<sup>123</sup>

Při termické dekompozici je důležitá volba vhodného prekurzoru. Příkladem termické dekompozice je užití pentakarbonylu železa v oktyl-etheru a kyselině olejové za teploty 100 °C po přidání trimethylamin-oxidu, kdy vznikají nanočástice maghemitu s velikostí okolo 13 nm.<sup>124</sup> Dále lze využít reakci acetyl-acetonátu železitého ve fenyleteru v přítomnosti alkoholu a surfaktantu při 265 °C, kdy jsou výsledným produktem monodisperzní nanočástice magnetitu.<sup>125</sup> Často se také



užívají sloučeniny jako oleát železitý, octan železitý, oxid-hydroxid železitý nebo pruská modř.<sup>126-128</sup> Další metodou přípravy nanočástic oxidů železa je hydrotermální syntéza, která probíhá v autoklávech za stanovených teplot a tlaků v řádu desítek hodin. Distribuce velikostí nanočástic a výsledná morfologie produktu je velmi citlivě závislá na použitých reakčních podmínkách.<sup>129</sup>

### **2.2.3 Stabilizace nanočástic oxidů železa a jejich funkcionalizace pro procesy čištění vod**

Studium stability a chování nanočástic v roztoku či na vzduchu je obecně důležité jak z hlediska jejich aplikací zejména při čištění podzemních vod, kdy transport do místa určení trvá určitou dobu, tak také pro možnost skladování v reálných podmínkách. Je-li nanočástice volně v roztoku nebo vystavena vzdušnému kyslíku či vlhkosti, důležitou roli hraje chemické složení. Pokud obsahuje ochotně reagující složky, dochází snadno k interakci s okolím. U nanočástic oxidů železa to lze pozorovat na příkladu, kdy nanočástice magnetitu mohou vzdušnou oxidací přejít na nanočástice maghemitu. Dalším významným faktorem je velikost nanočástic, kdy se jeví nejvýhodněji rozměry okolo 5-20 nm, menší nanočástice už mohou mít příliš tendenci aglomerovat díky snaze systému snížit energii spojenou s udržením velké plochy povrchu.<sup>130</sup> Pro oxidy železa byla zvýšená agregace při zmenšující se velikosti nanočástic pozorována například u hematitu.<sup>131</sup> Dále je agregace ovlivněna také hodnotou pH a iontové síly.

Ve snaze předejít nežádoucí degradaci nasyntetizovaných materiálů, omezit aglomeraci a zvýšit jejich aplikační potenciál byla řada studií věnována cílenému navázání široké škály chemických struktur na povrch nanočástic těchto materiálů. U oxidů železa se využívá přítomnosti hydroxylové skupiny, která umožňuje interakci s celou řadou funkčních skupin. Mezi typické látky navazované na povrch nanočástic oxidů železa patří alkoxysilany, aminy, dopamin, cystein nebo karboxylové kyseliny. Ty ale tvoří nepříliš silnou vazbu, která je termolabilní.<sup>132</sup> Navázáním požadovaných struktur lze dosáhnout očekávaných vlastností. Jednou z nich může být například micelární chování funkcionalizovaných nanočástic. K tomu bývají využívány surfaktanty iontového charakteru, amfoterní, anebo jiné<sup>133</sup> podle požadovaného účelu výsledného materiálu (případně struktury cílového polutantu). Jako příklad může posloužit využití tvorby micel z nanočástic

maghemitu obohacených na povrchu maticí na bázi křemíku a dále právě surfaktantem k efektivnímu odstranění anorganických aniontů, přičemž materiál bylo možno recyklovat pro další užití.<sup>134</sup> Úspěšně byly testovány obdobné micely nanočástic magnetitu na hydrofobních organických polutantech včetně pesticidů.<sup>135</sup> Dále byly studovány možnosti, jak zvýšit efektivitu odstranění polutantů optimalizací porozity užitých materiálů ve vztahu k ukotvení surfaktantu a ploše, kterou blokuje pro adsorpční mechanismy.<sup>136</sup>

Dalším možným cílem modifikace nanočástic je zvýšení chemické pestrosti povrchu nanočástice. Přítomnost rozličných funkčních skupin mění reaktivitu a podporuje adsorpci. Mohou být použity jak malé molekuly, tak látky až polymerního charakteru. Typickým zástupcem polymeru je zde chitosan, přírodní polysacharid, který je biokompatibilní stejně jako oxidy železa a přítomnost aminoskupin v jeho struktuře podporuje chelataci anorganických iontů, což lze opět využít při čištění vod. Například pro měďnaté kationty bylo dosaženo adsorpční kapacity  $21.5 \text{ mg.g}^{-1}$  při použití magnetitu s navázaným chitosanem.<sup>137</sup> Ze sacharidů, kromě polymerizujících, byly také studovány cyklodextriny (cyklické oligosacharidy), které mohou obsahovat jak hydrofilní povrch, tak lipofilní kavity, což bylo využito při odstranění měďnatých iontů a 1-naftylaminu z kontaminované vody.<sup>138</sup> Pro tvorbu polymerů byl dále využit například 3,4-ethylendioxythiofen, kdy dva nepárové elektrony na atomu síry významně podporují koordinaci anorganických kationtů.<sup>139</sup> Často mezi požadované funkční skupiny patří aminoskupina. Většinou se zabudovává na povrch nanočástic pomocí relativně malých molekul, oproti zmiňovaným polymerním strukturám, například pomocí 1,6-hexandiaminu. Nanočástice magnetitu takto funkcionalizované aminoskupinou byly použity při pH 6 a bylo dosaženo adsorpční kapacity  $25.8 \text{ mg.g}^{-1}$  pro odstranění měďnatých iontů.<sup>140</sup> Obdobně bývá také využíván 3-aminopropyltriethoxysilan, avšak nejen díky přítomnosti aminoskupiny na jeho molekule, ale také pro zprostředkování navázání další molekuly. Nanočástice magnetitu funkcionalizované 3-aminopropyltriethoxysilanem byly úspěšně testovány při odstranění měďnatých, kademnatých a rtuťnatých iontů.<sup>141</sup> Alternativní postup pro získání požadované aminoskupiny může být navázání polyakrylové kyseliny na povrch nanočástic magnetitu s následnou reakcí s diethylentriaminem, kdy požadované aminoskupiny lze aktivovat pomocí karboimidu.<sup>142,143</sup> Navázání samotné kyseliny akrylové na

povrch nanočástic bylo také testováno a zprostředkováno přes právě již zmíněný 3-aminopropyltriethoxysilan a akryloyl chlorid. Výsledný materiál byl úspěšně testován na odstranění olovnatých, nikelnatých, měďnatých a kademnatých iontů.<sup>144</sup> Povrch nanočástic oxidů železa byl za účelem zlepšení adsorpce těžkých kovů funkcionalizován také huminovými kyselinami<sup>145</sup> a dimerkaptobutandiovou kyselinou.<sup>146</sup>

V předchozím odstavci bylo zmíněno využití polymerizujících látek. Nevýhodou tvorby polymerních struktur na povrchu nanočástic však může být nežádoucí zvětšení jejich rozměrů a také zhoršení magnetických vlastností. V tomto ohledu molekuly nepolymerního charakteru jako například aminokyseliny představují zajímavou alternativu. Byla již popsána funkcionalizace nanočástic oxidů železa pomocí histidinu, tyrosinu, L-argininu, L-lysinu, L-glycinu a L-glutamové kyseliny.<sup>147,148</sup> Kompozit cysteinu-ferritu byl využit v katalýze<sup>149</sup> a nanočástice maghemitu s navázaným L-cysteinem při odstraňování chromu a olova.<sup>150</sup> V souvislosti s aminokyselinami byl testován také glutathion (L- $\gamma$ -glutamyl-L-cysteinyglycin, GSH), malý tripeptid obsahující jak thiolovou, karboxylovou tak aminoskupinu, což je výhodná kombinace pro zachytávání těžkých kovů z roztoku. Nanočástice oxidů železa s navázaným GSH byly již syntetizovány pro separaci proteinů,<sup>151</sup> katalýzu<sup>152</sup> a v oblasti čištění vod byl testován kompozit (GSH navázán přes silikát) na olovnatých iontech.<sup>153</sup>

### 3 Cíle disertační práce

Cíle disertační práce lze shrnout do následujících bodů:

- Nalezení rychlostních konstant pro reakci železanu draselného s iodosulfuronem a pro reakci s atrazinem
- Identifikace meziproductů reakce naznačujících mechanismus štěpení molekul studovaných herbicidů
- Porovnání účinnosti železanu draselného a manganistanu draselného při odbourání iodosulfuronu a atrazinu
- Příprava kompozitu s postupně uvolňovaným železanem draselným pro reakci s polutanty ve vodném roztoku
- Syntéza nanočástic oxidu železa s funkcionalizací umožňující efektivní odstranění chromanu z roztoku
- Studium regenerace těchto nanočástic umožňující efektivní adsorpci v několika cyklech

## 4 Experimentální část

### 4.1 Oxidativní degradace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným ve vodném roztoku

#### 4.1.1 Použité chemikálie

Iodosulfuron (99.9 %), atrazin (98.8 %) a železan draselný (>90 %) byly zakoupeny od Sigma Aldrich. Čistota železanu byla ověřena pomocí atomové absorpční spektroskopie a Mössbauerovy spektroskopie. Acetonitril (99.99 %) byl pořízen od Fisher Scientific a kyselina octová (99 %), kyselina sírová (99 %), kyselina chlorovodíková (35 %), hydroxid sodný (98 %), hydrogenfosforečnan draselný (>99 %), dihydrogenfosforečnan draselný (>99 %) byly zakoupeny od firmy Penta. Manganistan draselný vyrobila společnost Lachema.

#### 4.1.2 Použité metody, instrumentace, příprava roztoků

Počáteční koncentrace roztoků železanu draselného byly ověřeny spektrofotometricky (Analytic Jena – Specord S600) při 510 nm. Pro pH přibližně kolem hodnoty 9.2 byl pro výpočet výsledné koncentrace železanu použit molární absorpční koeficient  $\epsilon_{510}(\text{FeO}_4^{2-}) = 1150 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Zásobní roztoky byly připraveny rozpuštěním železanu draselného (naváženého pod dusíkovou atmosférou) v  $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku fosforečnanu. Zásobní roztoky herbicidů byly připraveny rozpuštěním dané navážky v 5 mL acetonu a doplněny do objemu 25 mL deionizovanou vodou. Při všech provedených experimentech byla použita voda deionizovaná pomocí zařízení AQUAL system 29-2 (Verkon).

Kinetika reakce železanu draselného s atrazinem a iodosulfuronem byla pro každý herbicid sledována samostatně za podmínek pseudoprvního řádu, kdy koncentrace železanu byla  $40 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a sledovaného herbicidu byla  $500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Pro monitoring koncentrace v čase byl využit stopped-flow spektrofotometr SFM-20 (Bio-Logic). Roztok železanu byl v reakční cele smíchán s roztokem herbicidu 1:1 a absorbance byla sledována při 510 nm. Při hodnotě pH 6 byla pozorována intenzivní precipitace pro iodosulfuron, proto výstup z tohoto měření nebyl zahrnut do celkových výsledků. Měření bylo opakováno šestkrát a výsledné hodnoty

rychlostních konstant pseudoprvního řádu zprůměrovány. Tyto hodnoty byly získány odečtením rychlostních konstant pro reakci železanu s herbicidy od rychlostních konstant rozkladu železanu za stejných podmínek, ale bez přítomnosti herbicidů.

Pro sledování kinetiky reakce železanu draselného s atrazinem a iodosulfuronem v porovnání s manganistanem byly připraveny zásobní roztoky herbicidů o koncentracích  $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Reakce byly sledovány při hmotnostních poměrech 2:1 a 10:1 (železan : iodosulfuron), 1:10 a 1:20 (železan : atrazin), 2:1 (manganistan : iodosulfuron) a 20:1 (manganistan : atrazin). Hodnoty pH reakčních roztoků byly modifikovány přidáním několika kapek koncentrované kyseliny sírové v reakčních roztocích na hodnoty 6, 7, 8, 9 pro železan a 6, 9 pro manganistan. V daných časových intervalech byly odebrány 2 mL reakčního roztoku k filtraci přes diskové filtry (Nylon, PA,  $0.2 \mu\text{m}$ , Fisher Scientific). Možnost ovlivnění výsledků filtrací byla vyloučena stanovením sledovaných herbicidů v roztoku před filtrací a ve filtrátu. Poněvadž při reakcích s manganistanem bylo třeba odfiltrovat přebytečný manganistan a jeho produkty, ale nevznikala sraženina, která by šla filtrovat membránovým filtrem  $0.2 \mu\text{m}$ , byla použita technika extrakce tuhou fází (SPE-CHROMABOND®) s použitím prekoncentrační kolonky Strata C-18E ( $55\mu\text{m}$ ). Prvně došlo třikrát k promytí 3 mL acetonitrilu, dále dvakrát pro kondicionaci k promytí 3 mL 3 % acetonitrilu v deionizované vodě. Následně byly nadávkovány 2 mL vzorku a eluovány pomocí acetonitrilu pro následnou HPLC analýzu. Koncentrace atrazinu a iodosulfuronu v jednotlivých vzorcích byly zjištěny pomocí separace na chromatografické koloně Hibar® HR Purospher® STAR RP-18 (Merck) v systému Dionex Ultimate 3000 s UV-Vis detekcí při 254 nm. Zkoumané herbicidy eluovaly v retenčních časech 2.5 min (atrazin) a 2.9 min (iodosulfuron) při průtoku  $0.3 \text{ mL}/\text{min}$  a isokratické metodě 55 % A a 45 % B (A - 0.5 % kyselina octová v acetonitrilu (v/v), B - 0.5 % kyselina octová ve vodě (v/v)). Injekční objem byl 1  $\mu\text{L}$  a k vyhodnocení byl použit software Chromeleon Chromatography Management Systém V 6.80 (Dionex).

Struktury reakčních meziproductů byly analyzovány pomocí UPLC spojené s vysoko-rozlišovacím hmotnostním spektrometrem s integrovanou iontově mobilní celou SYNAPT G2 S (Waters). Chromatografická separace probíhala na

koloně EC 150/2 NUCLEODUR C18 Gravity (1.8  $\mu\text{m}$ ). Použita byla gradientová metoda (A – 0.5 % kyselina octová ve vodě, B – 0.5 % kyselina octová v acetonitrilu): 0 min 50 % (v/v) B, 10 min 80 % (v/v) B, 12 min 100 % (v/v) B, 13 min 100 % (v/v) B, 13.5 min 50 % (v/v), 15 min 50 % (v/v) B. Průtoková rychlost byla 0.3 mL/min a injekční objem 5  $\mu\text{L}$ . Podmínky online spektrometrické detekce byly následující: iontový zdroj elektrospray (Z-spray) v pozitivním módu, kapilární napětí 3.0 kV, teplota zdroje 100  $^{\circ}\text{C}$ , desolvační teplota 500 $^{\circ}\text{C}$ , průtok zmlžovacího plynu 100 L.h<sup>-1</sup>, průtok desolvačního plynu 1000 L.h<sup>-1</sup>, kolizní energie pro jeden sken 4 eV, čas skenu 0.2 s, prodleva mezi skeny 0.02 s, pro MS/MS skeny byla použita rampa kolizní energie 20-50 eV při kolizí indukované disociaci. Pro získání přesných a správných hmot byly hodnoty m/z korigovány pomocí techniky Lock Spray Probe (referenční iontový zdroj – sprejován roztok leucin-enkefalinu 200  $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  v 1:1 acetonitrilu a vodě, celkové okyselení tohoto roztoku činilo 0.1 % (v/v) kyselinou mravenčí).

#### 4.1.3 Kinetika odbourání atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným

Kinetika reakce železanu draselného s atrazinem a iodosulfuronem byla pro každou reakci sledována zvláště pro hodnoty pH 6, 7, 8 a 9 pomocí techniky stopped-flow. Rychlost reakce železanu s daným herbicidem lze vyjádřit jako:

$$-d[\text{Fe(VI)}]/dt = k[\text{Fe(VI)}]^m \cdot [\text{H}]^n \quad (\text{rov. 13})$$

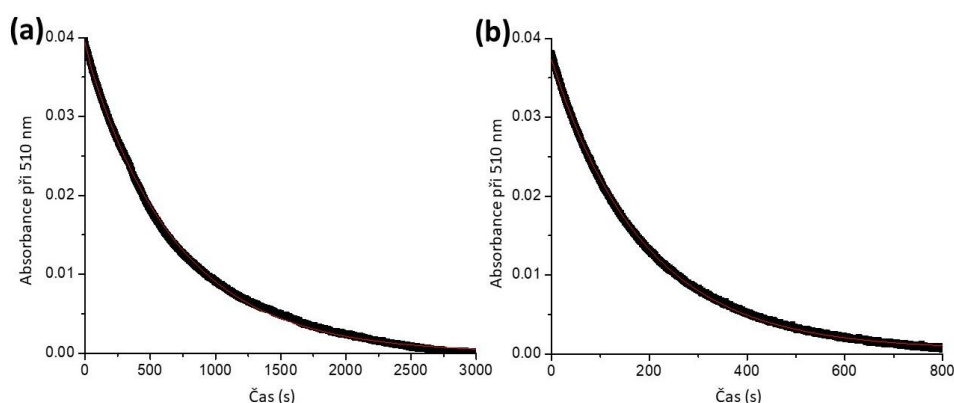
[Fe(VI)] a [H] jsou koncentrace železanu a daného herbicidu, „m“ a „n“ jsou reakční řády a „k“ je rychlostní konstanta reakce. Reakce železanu s většinou polutantů běží podle druhého řádu.<sup>154</sup> Protože ale při experimentu byl použit nadbytek herbicidu, jeho koncentrace se během reakce významně nemění. Koncentraci herbicidu lze tedy zahrnout do nové rychlostní konstanty  $k_1$ , a proto byla reakce studována podle pseudoprvního řádu, kde platí:

$$k_1 = k_{\text{app}} \cdot [\text{H}] \quad (\text{rov. 14})$$

$k_{app}$  ( $M^{-1}s^{-1}$ ) je tzv. zdánlivá rychlostní konstanta druhého řádu, která vystihuje rychlost reakce za daných podmínek. Pro studovaný případ lze tedy využít následující vztah:

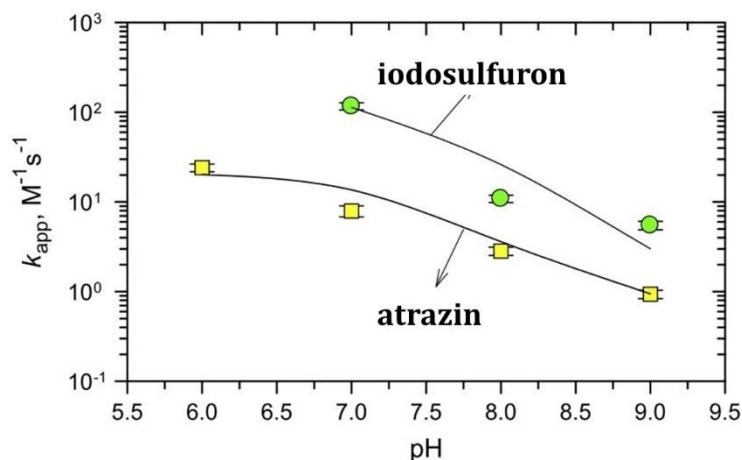
$$d[Fe(VI)]/dt = k_1[Fe(VI)]^m. \quad (\text{rov. 15})$$

Pokles koncentrace železanu draselného v závislosti na čase byl spektrofotometricky sledován jako součást techniky stopped-flow. Úbytek železanu probíhal podle kinetiky prvního řádu v přebytku daného herbicidu. Na obrázku 5



Obr. 5 Kinetické křivky pro rozpad železanu draselného v přítomnosti atrazinu (a) a iodosulfuronu (b) při pH 8,  $[Fe(VI)] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[ATZ] = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[Fe(VI)] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[IDS] = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

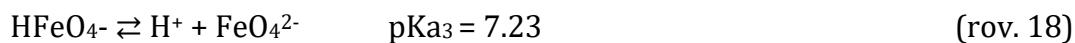
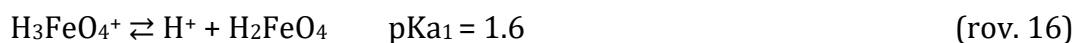
můžeme vidět pokles hodnoty absorbance v čase pro pH 8. Z dat naměřených pro jednotlivé hodnoty pH 6, 7, 8 a 9 byly následně vypočteny zdánlivé rychlostní konstanty jak pro atrazin, tak pro iodosulfuron (Obr. 6). Pro oba herbicidy je zřejmý



Obr. 6. Zdánlivé rychlostní konstanty druhého řádu jako funkce pH při oxidaci atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným (Příloha 1).



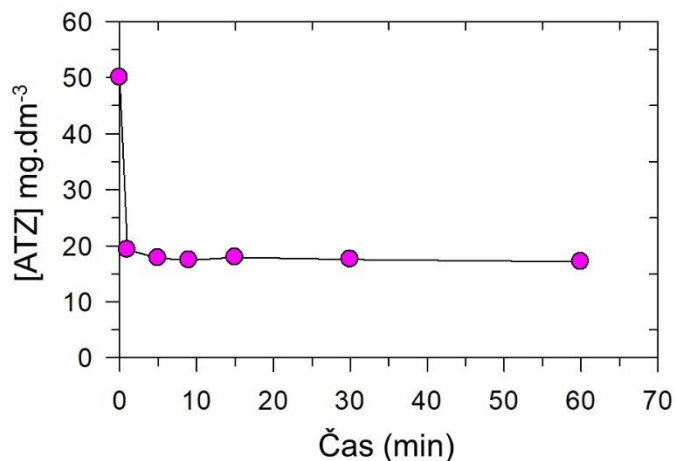
nárůst reaktivity s železanem draselným se snižující se hodnotou pH. Protože při studovaném rozmezí pH nepřípadají pro studované herbicidy protolytické děje v úvahu ( $pK_a = 1.68-1.71$  pro ATZ,  $3.19-3.25$  pro IDS),<sup>155,156</sup> ovlivňují změnu rychlosti reakce při různých pH protolytické formy železanu. Železan se vyskytuje v těchto acidobazických formách:  $H_3FeO_4^+$ ,  $H_2FeO_4$ ,  $HFeO_4^-$  a  $FeO_4^{2-}$ , přičemž síla jednotlivých protolytických forem v roztoku je popsána disociačními konstantami<sup>157</sup> v literatuře:



Při pH 6-9 jsou jednoznačně do reakce zapojeny formy  $HFeO_4^-$  a  $FeO_4^{2-}$ , přičemž zmíněná protonovaná forma vykazuje větší spinovou hustotu na oxoligandu než neprotonovaná a to je příčinou zvýšené reaktivity.<sup>158</sup> Protože přítomnost této protonované formy se se snižujícím pH zvyšuje, pozorujeme vliv pH na reaktivitu železanu se zkoumanými herbicidy, což je ve shodě s literaturou.<sup>15,159</sup> Z obr. 6 dále vyplývá, že železan ochotněji reaguje s molekulami iodosulfuronu než atrazinu. To lze vysvětlit díky rozdílné struktuře zkoumaných herbicidů, kdy iodosulfuron obsahuje pro případné napadení molekulou železanu sulfonamidovou a amidovou skupinu, zatímco atrazin sekundárně aminovou. Vyšší reaktivita železanu se sulfonamidy oproti sekundárním aminům již byla popsána<sup>160</sup> a koresponduje s výše popsaným jevem.

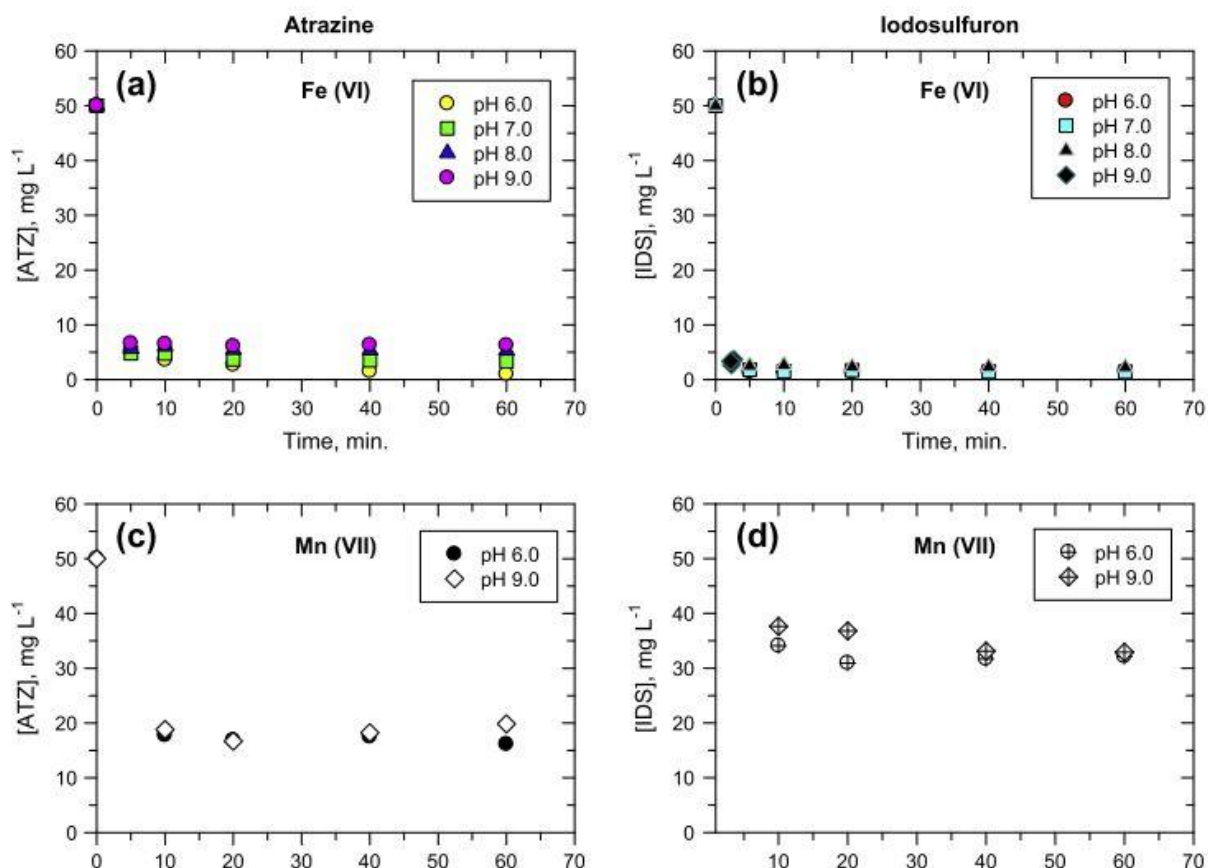
#### 4.1.4 Oxidace atrazinu a iodosulfuronu: Porovnání účinnosti železanu draselného a manganistanu draselného

Oxidace atrazinu železanem draselným byla prvně zkoumána s použitím hmotnostního poměru 10:1 (železan : atrazin) při pH 8. Během prvních pěti minut došlo k odbourání 60 % atrazinu, avšak dále se již koncentrace tohoto herbicidu nesnižovala (Obr. 7). Pro získání vyššího podílu odstraněného atrazinu vůči zbylému v roztoku byly dále provedeny experimenty s hmotnostním poměrem 20:1 (železan : atrazin), během nichž se podařilo při pH 6 dosáhnout úplného odstranění polutantu z roztoku (pod limit stanovení).



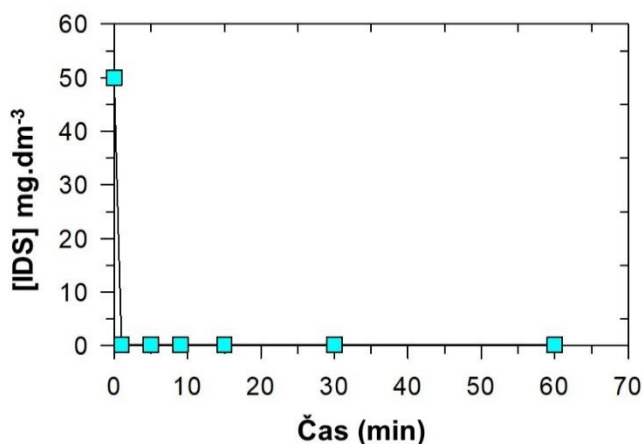
Obr. 7. Pokles koncentrace atrazinu ( $c_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) při aplikaci železnanu draselného 10:1.

Při vyšších hodnotách pH byla účinnost odstranění atrazinu nižší (Obr. 8a). Tento výsledek je v souladu s předchozími výše popsány experimenty, kdy účinnost železnanu roste se snižující se hodnotou pH roztoku. Za těchto podmínek se poločas reakce vypočtený z rychlostních konstant pohybuje od 1.6 do 40 s při nárůstu hodnoty pH z 6 do 9.



Obr. 8. Porovnání odstranění atrazinu a iodosulfuronu pomocí železnanu draselného a manganistanu draselného při hodnotách pH 6, 7, 8 a 9 (Příloha 1).

Následně byla zkoumána reakce železnanu draselného s iodosulfuronem za hmotnostního poměru 10:1 (železan : iodosulfuron) při pH 8. Poločas reakce vypočtený z rychlostních konstant byl 35 s. Do pěti minut tak byl herbicid plně zoxidován (Obr. 9), proto došlo k úpravě hmotnostního poměru reaktantů na 2:1 (železan : iodosulfuron), kdy za snížení navážky železnanu stále ještě byla



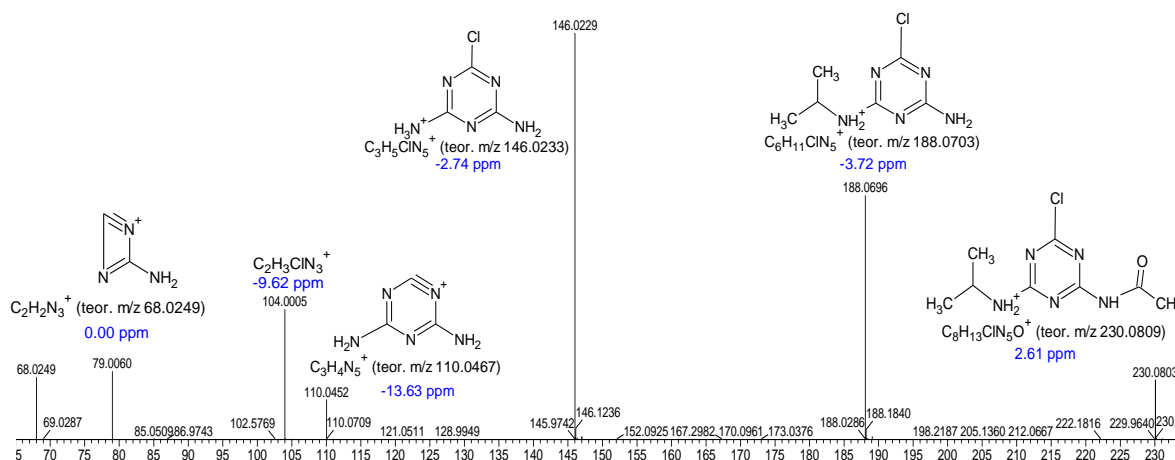
Obr. 9. Pokles koncentrace iodosulfuronu ( $c_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) při aplikaci železnanu draselného 10:1.

pozorována vysoká efektivita odstranění sledovaného herbicidu z roztoku (Obr. 8b). Během prvních 5 min došlo k poklesu koncentrace iodosulfuronu přes 90 %. Zde vliv pH nebyl ve sledovaném časovém úseku příliš pozorovatelný. Hodnota rychlostní konstanty narůstala z 0.4 s pro pH 6 na 70 s pro pH 9. Pro snazší porovnání účinnosti železnanu draselného a naplnění jednoho z cílů disertační práce byla reaktivita tohoto materiálu porovnána s manganistanem draselným, který se jako oxidační činidlo používá v konvenčních technologiích čištění vod. Z naměřených dat (Obr. 8a oproti 8c a 8b oproti 8d) vyplývá, že železan draselný oxidoval studované herbicidy účinněji než manganistan draselný. Tato zvýšená efektivita odstranění polutantů souvisí s různými hodnotami redoxních potenciálů,<sup>67</sup> které jsou pro železan 2.2 V a 0.7 V pro kyselé a zásadité prostředí, zatímco pro manganistan 1.68 V a 0.59 V. Kromě toho, že manganistan draselný reagoval se sledovanými herbicidy za stejných reakčních poměrů jako železan draselný méně ochotně, lze pozorovat, že v případě iodosulfuronu neklesla koncentrace ani pod polovinu původní hodnoty na rozdíl od atrazinu. Toto zjištění je v souladu s literaturou, kdy byla pro manganistan draselný pozorována téměř

nulová reaktivita s organickými polutanty obsahujícími sulfon-amidovou skupinu (například sulfamethoxazol). V přítomnosti aminoskupiny s organickými polutanty manganistan draselný běžně reaguje (například trimetoprim).<sup>161</sup>

#### 4.1.5 Studium meziproduktů a mechanismus oxidace

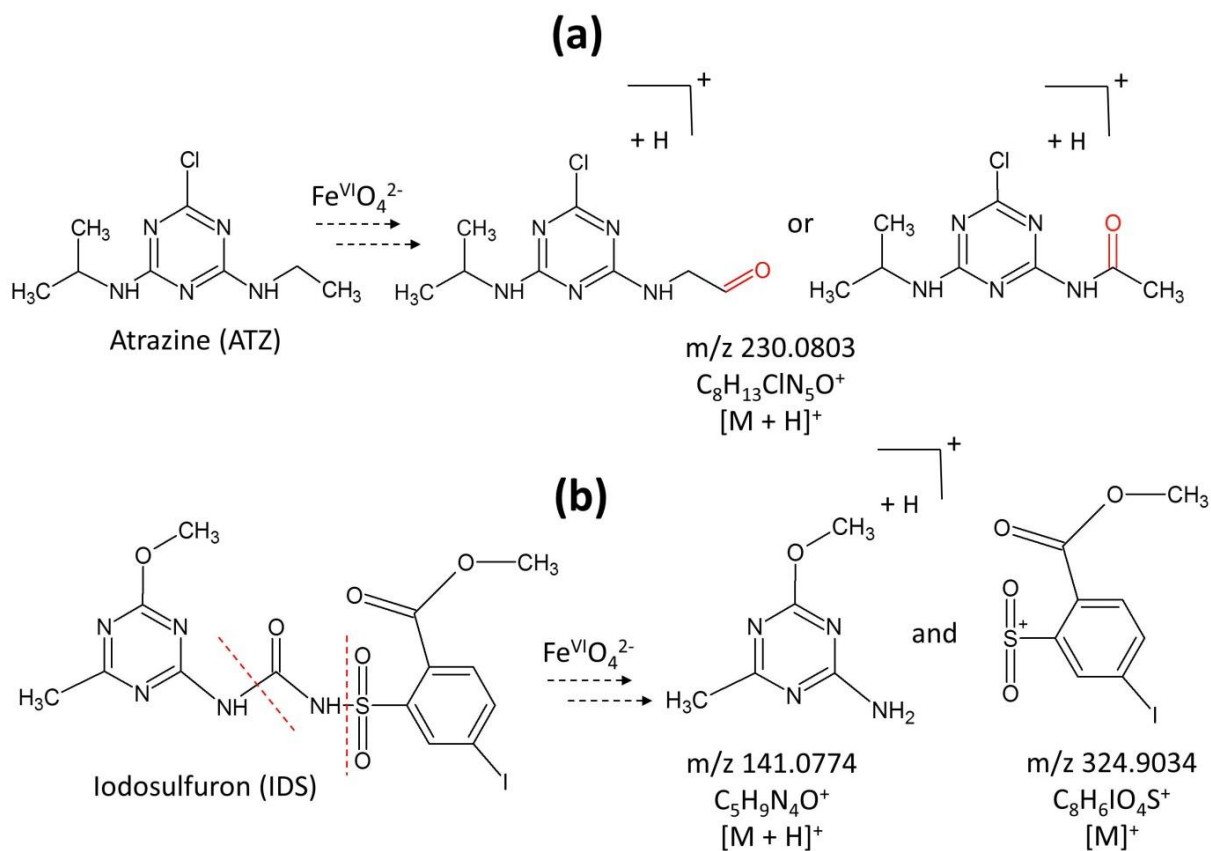
Meziprodukty oxidace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným byly studovány pomocí UHPLC/MS<sup>2</sup> za reakčních poměrů 20:1 a 2:1 odpovídajících podmínkám z výše popsaných experimentů. Na obrázku 10 můžeme vidět MS<sup>2</sup>



Obr. 10. MS/MS spektrum oxidovaného meziproduktu m/z 230.1 reakce atrazinu s železanem draselným.

průměrováním pro pík s retenčním časem 1.55 min. Protože retenční čas atrazinu je vyšší (2.64 min), lze říci, že meziprodukt (parentní ion m/z 230.0803 v MS spektru) vykazuje vyšší polaritu než molekula herbicidu vstupujícího do reakce vzhledem k separaci na reverzní stacionární fázi. Spektra pro tento meziprodukt byla naměřena v pozitivním módu a ion byl podroben další separaci a následným fragmentačním experimentům v kolizní cele. Vznik tohoto oxidačního meziproduktu hydrolytickou cestou je vzhledem k poločasu této reakce pro atrazin vyloučen<sup>162</sup> a jeho struktura odpovídá předpokládanému oxidačnímu mechanismu reakce atrazinu s železanem draselným. Během experimentů nebyl nalezen očekávaný dechlorační produkt atrazinu a struktura ověřená z MS spektra ukazuje na oxidaci alkylového řetězce, jejímž výsledkem je tvorba aldehydové nebo ketoskupiny (Obr. 11). Uvedená struktura byla již pozorována při oxidaci atrazinu

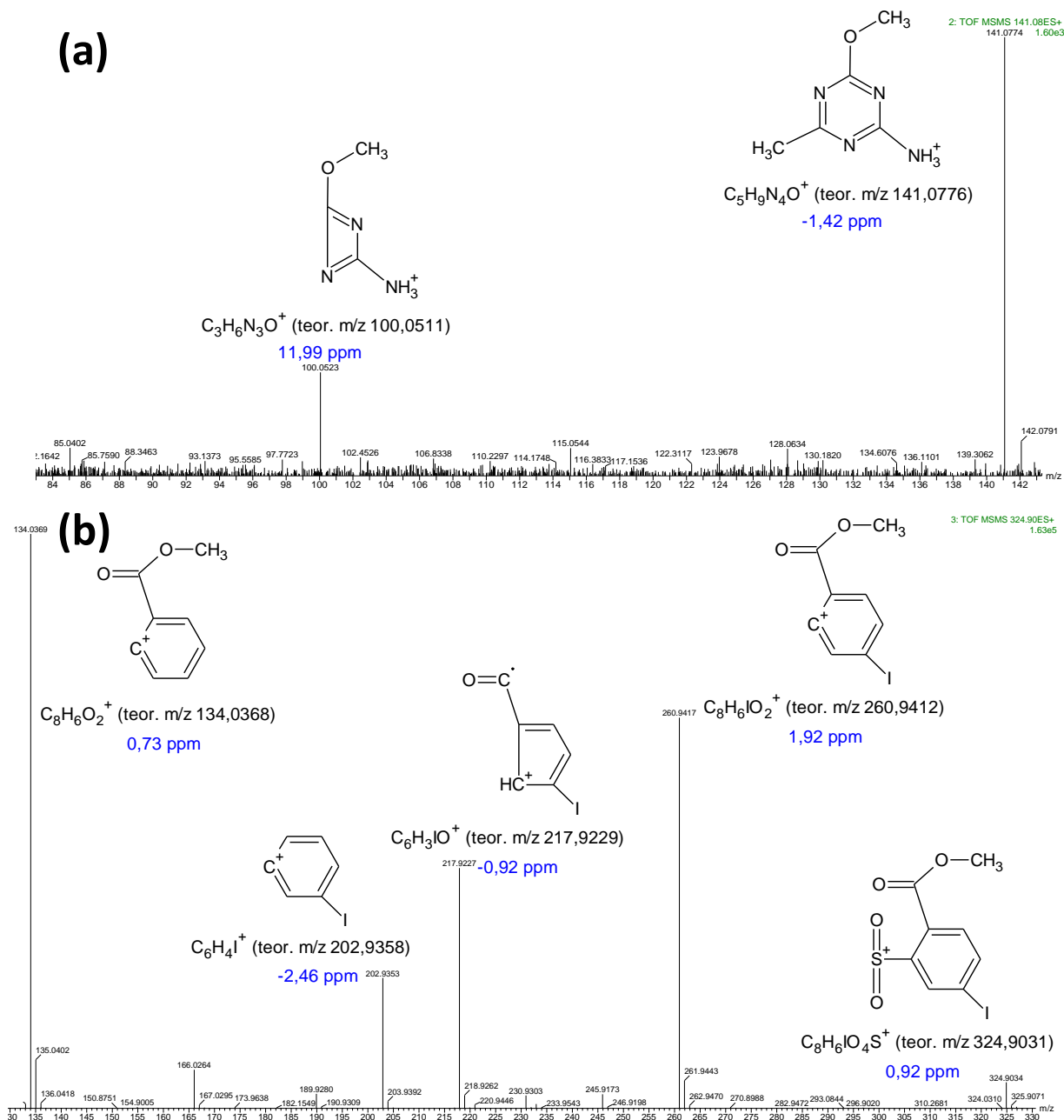
ozonem,<sup>163</sup> případně hydroxylovým radikálem.<sup>164</sup> Ze struktury potvrzené z MS spekter vyplývá, že železan draselný oxiduje ochotněji ethylovou část molekuly



Obr. 11 Meziprodukty oxidace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným (Příloha 1).

než rozvinutější isopropylovou. Obdobné chování můžeme nalézt opět u hydroxylového radikálu, kdy je při reakci s molekulou atrazinu preferována ethylová skupina.<sup>164,165</sup> Při reakci železanu draselného s iodosulfuronem byly chromatograficky separovány ionty  $m/z$  141.0774 a  $m/z$  324.9034 s retenčními časy 1.12 min a 2.69 min. Nižší retenční čas opět poukazuje na vyšší polaritu studovaných meziproduktů vzhledem k pořadí eluce na reverzní stacionární fázi oproti původnímu iodosulfuronu (retenční čas 2.90 min). Na obrázku 12a můžeme vidět fragmentační MS<sup>2</sup> spektrum pro ion  $m/z$  141.0774, kde jednoznačnou ztrátou methylnitrilu vzniká ion  $m/z$  100.0523 (6-methoxy-1,3,5-triazin-2,4-diamin) s odchylkou nepřevyšující teoretickou hodnotu pro danou strukturu o 12.0 ppm. Dále byla pozorována při experimentech v kolizní cele fragmentace iontu 324.9031,

kdy zřetelně došlo při fragmentaci ke ztrátě molekuly oxidu siřičitého (Obr. 12b).  
Oba popsané meziprodukty oxidace iodosulfuronu železanem draselným



Obr. 12. MS/MS spektra meziproduktů m/z 141.1 (A) a m/z 324.9 (B) vznikajících při oxidaci iodosulfuronu železanem draselným.

naznačují, že molekula byla rozštěpena v místech C-N a S-N vazeb. Obdobné štěpení tohoto herbicidu, kdy reakce probíhala fotokatalyticky, bylo již popsáno v literatuře.<sup>166</sup> Alternativním vysvětlením vzniku popisovaných meziproduktů může být hypotetická struktura nestabilního oxidačního produktu s vyšší molekulovou hmotností než původní molekula herbicidu, kterou nebylo možno díky

nízké stabilitě zachytit a popisované meziprodukty vznikly jejím rozpadem. Hydrolytický mechanismus byl vyloučen experimentem, kdy za stejných reakčních podmínek jako u výše uvedených experimentů bylo místo přídavku železnanu draselného upraveno pH na hodnotu odpovídající jeho rozpuštění a žádný významný pokles koncentrace iodosulfuronu v roztoku nebyl pozorován.

## **4.2 Odstranění fenolu z vod pomocí kompozitu s postupným uvolňováním železnanu draselného**

### **4.2.1 Použité chemikálie**

Směs železičnanu draselného a železnanu draselného byla dodána společností NANOIRON, s.r.o. Obsah železa byl stanoven plamenovou fotometrií a činil 20.7 %. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo určeno zastoupení jednotlivých oxidačních stavů pro železo ve vzorku: 52.2 % Fe(III), 36.2 % Fe(V) a 11.6 % Fe(VI). Fenol, acetonitril, kyselina octová a dihydrogenfosforečnan draselný byly zakoupeny od společnosti Sigma-Aldrich. Hydrogenfosforečnan draselný a síran železnatý dodala společnost Mallinckrodt, ABTS firma Roche Diagnostics. Parafín byl zakoupen od PEAK Candle Supplies. Všechny roztoky byly připraveny v deionizované vodě (Barnstead E-pure Ultrapure water purification systém).

### **4.2.2 Příprava vzorků a provedení experimentů**

Série experimentů byly provedeny v 100 mL Erlenmayerových baňkách. Počáteční koncentrace fenolu byly 500, 50 a 10 mg.dm<sup>-3</sup>. Při experimentech s práškovým železanem draselným a železičnanem draselným byla výsledná koncentrace v roztoku 2.5 mmol.dm<sup>-3</sup>. Ihned po přidání kompozitu anebo prášku byly reakční baňky umístěny na rotační třepačku (200 rpm) a temperovány na 20 °C. Vzorky (1 mL) byly odebrány v definovaných časových intervalech a centrifugovány 15 min (12 000 g). Supernatant byl převeden do vialky a obsah fenolu stanoven pomocí HPLC. Aktuální koncentrace železnanu draselného byla měřena spektrofotometricky pomocí reakce s činidlem ABTS. Hodnota pH byla u všech vzorků monitorována v pravidelných intervalech a hydrolytická degradace byla vyloučena dodatečnými experimenty (reakce za stejných podmínek včetně pH,

ale bez přítomnosti práškového železanu, železičnanu či kompozitu). Kompozit s postupně uvolňovaným železanem draselným a železičnanem draselným byl připraven obdobným postupem, jako již publikovaný kompozit s persulfátem.<sup>167</sup> 15 g parafínu bylo roztaveno v kádince a přidáno 22.5 g práškového železanu draselného a železičnanu draselného. Po důkladném rozmíchání byla suspenze převedena do dřevěné formy a ponechána 3 minuty vychladnout. Pro kontrolní experimenty byl použit pouze parafín pro vyloučení vlivu adsorpce polutantu na matrici.

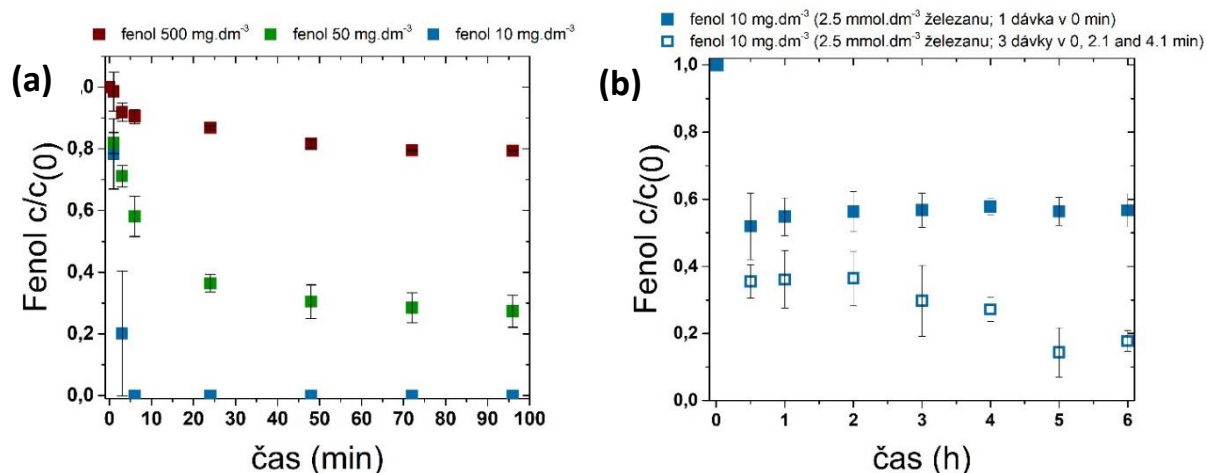
#### 4.2.3 Použité metody

Množství železanu draselného v roztoku bylo stanoveno spektrofotometricky.<sup>168</sup> 0.025 g ABTS bylo přidáno do 25 mL odměrné baňky a doplněno po rysku deionizovanou vodou. 0.6 mol.dm<sup>-3</sup> acetátový a 0.2 mol.dm<sup>-3</sup> fosfátový pufr byly použity pro udržení požadovaného pH zbarvovací reakce a 0.1 mol.dm<sup>-3</sup> borátový pufr byl použit ke stabilizaci zásobního roztoku železanu (46 μ mol.dm<sup>-3</sup>). Pro měření byl smíchán 1 mL ABTS, 5 mL acetofosfátového pufru, 1 mL vzorku a doplněno po rysku (25 mL odměrná baňka) deionizovanou vodou. Absorbance byla měřena při 415 nm a výsledné koncentrace byly spočteny pomocí lineární regrese ( $R^2 = 0.99$ ). Použit byl spektrofotometr HACH DR 2800. Obsah fenolu byl stanoven pomocí vysoce účinné kapalinové chromatografie (Shimadzu Scientific Instruments Columbia, MD) se spektrofotometrickou detekcí. Isokratická metoda s mobilní fází 50:50 acetonitril : voda byla použita s injekčním objemem 20 μL a průtokem 1 mL.min<sup>-1</sup>. Separace probíhala na koloně Hypersil Keystone column (AQUASIL C18, 250 x 4.6 nm). Všechny mobilní fáze byly před použitím filtrovány (PALL Life Sciences, 0.45 μm). Fenol eluoval v retenčním čase 4.9 min a přiřazený pík byl kvantifikován při 269 nm. Kontrolní experimenty byly provedeny za užití vzorků bez fenolu a bez železanu. Každý vzorek byl měřen ve třech opakováních. Data byla vyhodnocována pomocí softwaru Origin Pro 2016 Student Version.



#### 4.2.4 Porovnání účinnosti kompozitu oproti práškovému železanu draselnému a železičnanu draselnému

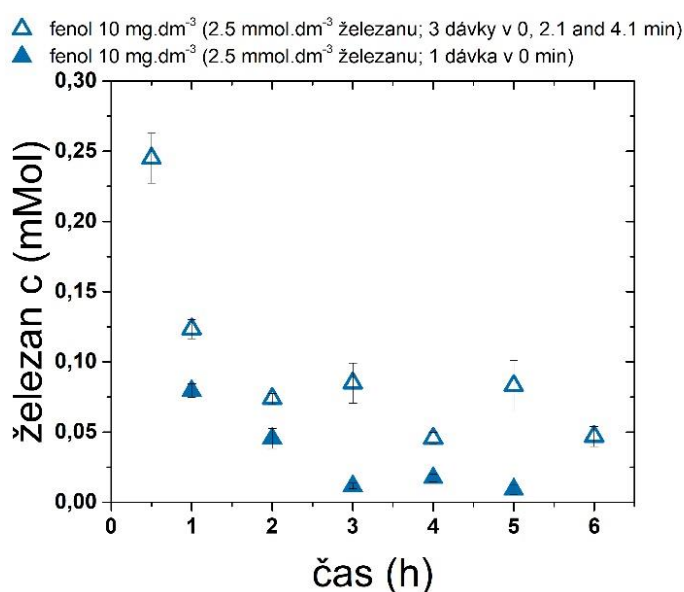
Kompozit s postupně uvolňovaným železanem draselným (železičnan přechází ve vodném roztoku ihned na železan) byl aplikován na roztok fenolu, jakožto modelového polutantu. Na obrázku 13a můžeme vidět, že při aplikaci jedné kapsle kompozitu do roztoku o koncentraci  $500 \text{ mg.dm}^{-3}$  dojde k oxidaci 20 % původního množství fenolu do dvou hodin. Při desetinásobně nižší koncentraci fenolu můžeme pozorovat po dvou hodinách oproti tomu téměř 80 % úbytek.



Obr. 13. (a) Úbytek fenolu ( $c_0 = 500, 50$  a  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) po aplikaci železanu draselného a železičnanu draselného enkapsulovaného parafínem. (b) Úbytek fenolu ( $c_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) po jednorázovém přidání práškového železanu draselného a železičnanu draselného (1 dávka, 3 dávky).

Počáteční koncentrace  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$  je nejbližší množství fenolu v reálných odpadních vodách. Při aplikaci kompozitu na tuto koncentraci polutantu můžeme vidět kompletní odbourání fenolu už po pěti minutách. Během experimentu byla měřena aktuální koncentrace železanu draselného v reakčním roztoku, kdy neklesla pod hodnotu  $0.4 \text{ mmol.dm}^{-3}$ . Pomocí experimentů s kompozitem v deionizované vodě byla určena průměrná koncentrace  $2.5 \text{ mmol.dm}^{-3}$  železanu uvolňovaného do roztoku. Na obr. 13b můžeme vidět pokles koncentrace fenolu (z počátečních  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) po aplikaci navážky práškového železanu a železičnanu odpovídající hodnotě stanovené průměrné koncentrace. Je zde vidět, že práškový železan a železičnan po rozpuštění zoxidují okolo 40 % fenolu, ale po půl hodině reakce se již koncentrace polutantu nemění. Obrázek 14 ilustruje aktuální koncentraci železanu

během této reakce, kdy dochází k rapidnímu spotřebování železanu na začátku reakce s fenolem a aktuální koncentrace v žádném případě nedosahuje  $0.4 \text{ mmol.dm}^{-3}$ , jako v případě aplikace kompozitu na stejně koncentrovaný roztok. Dále ještě bylo testováno přidání stejné navážky prášku železanu a železičnanu ve třech krocích místo jednoho, ale ani zde nedošlo k plnému odstranění fenolu z roztoku, jako v případě použití kompozitu. Postupné uvolňování železanu z matrice do reakčního roztoku, díky kterému je udržována potřebná koncentrace činidla



Obr. 14. Aktuální koncentrace železanu v reakčním roztoku při aplikaci práškového železanu (1 dávka, 3 dávky).

v roztoku, tak zvyšuje efektivitu odbourání fenolu oproti jednorázovému užití práškového železanu a železičnanu, kdy ani trojnásobnou aplikací se nepodařilo dosáhnout účinnosti pomalého uvolňování z kompozitu. Nicméně zbytkové množství železa ve vysokých oxidačních stavech, které se z kompozitu neuvolní, stejně jako jeho pomalá degradace v kompozitu vzdušnou vlhkostí, představují výzvy, na které je třeba odpovědět, pokud má být reálné užití tohoto kompozitu v procesech čištění vod.

## **4.3 Odstranění šestimocného chromu z vod pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem**

### **4.3.1 Použité chemikálie**

Chroman draselný (99.0 %), kyselina chlorovodíková (35 %), hydroxid sodný (98.0 %), methanol (99.8 %) a ethanol (96.0 %) byly zakoupeny od společnosti Penta. Hexahydrát síranu železnato-amonného (99.5 %), hexahydrát chloridu železitého (99.0 %) a glutathion (>98.0 %) dodala Sigma-Aldrich. Všechny standardní a reakční roztoky byly připraveny z deionizované vody pomocí zařízení AQUAL system 29-2 (Verkon).

### **4.3.2 Syntéza nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem**

Syntéza nanočástic byla provedena smícháním vodných roztoků hexahydrátu síranu železnato-amonného a hexahydrátu chloridu železitého v molárním poměru 1:2 a výsledný roztok byl udržován při teplotě 80 °C po dobu 10 min. Pomalým přikapáváním za stálého míchání do roztoku 0.5 mol.dm<sup>-3</sup> hydroxidu sodného, který byl temperován na 75 °C ihned vznikala temně hnědá až černá sraženina. Vzniklé nanočástice byly poté magneticky separovány a pětkrát promyty deionizovanou vodou a pětkrát ethanolem. Nakonec proběhlo sušení po dobu 30 min ve vakuové sušárně při 50 °C. 200 mg získaných nanočástic maghemitu bylo přidáno do 5 mL deionizované vody a dáno do ultrazvukové lázně na 5 min. 200 mg glutathionu bylo rozpuštěno v 5 mL deionizované vody a ultrazvukováno také 5 min. Hotový roztok byl poté smíchán s disperzí nanočástic a vystaven působení ultrazvuku po další 2 h. Výsledný produkt byl opět magneticky separován a pětkrát propláchnut deionizovanou vodou a pětkrát ethanolem. Následovalo sušení při 50 °C ve vakuové sušárně.

### **4.3.3 Použité metody, instrumentace, příprava roztoků**

Během experimentu bylo přidáno přesně navážené množství nanočástic maghemitu případně maghemitu-glutathionu do roztoku chromanu draselného v koncentračním rozmezí 0.5 – 100 mg.L<sup>-1</sup>. pH roztoku, jehož objem byl vždy 100 mL bylo upravováno pomocí přikapávání roztoků 0.1 mol.L<sup>-1</sup> kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného na požadovanou hodnotu. V definovaném čase byly

odebírány vzorky, které byly následně filtrovány (membránové filtry Nylon PA 0.2  $\mu\text{m}$ , Fisher Scientific) a zředěny deionizovanou vodou do požadovaného kalibračního rozmezí pro metodu atomové absorpční spektroskopie (AAS).

Monitoring celkového chromu ve vzorcích touto metodou byl prováděn na přístroji ContrAA 600 (Analytik Jena) s elektrotermickou atomizací a CCD detektorem. Jako zdroj záření byla použita xenonová lampa (185-900 nm). Jako monochromátor posloužila mřížka s rozlišením 2 pm/200 nm. Teplota atomizace byla 2300 °C a jako inertní plyn byl použit argon. Kalibrační rozmezí koncentrací bylo od 5 do 25  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Limit detekce byl 1.075  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  zatímco limit stanovení 4.456  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

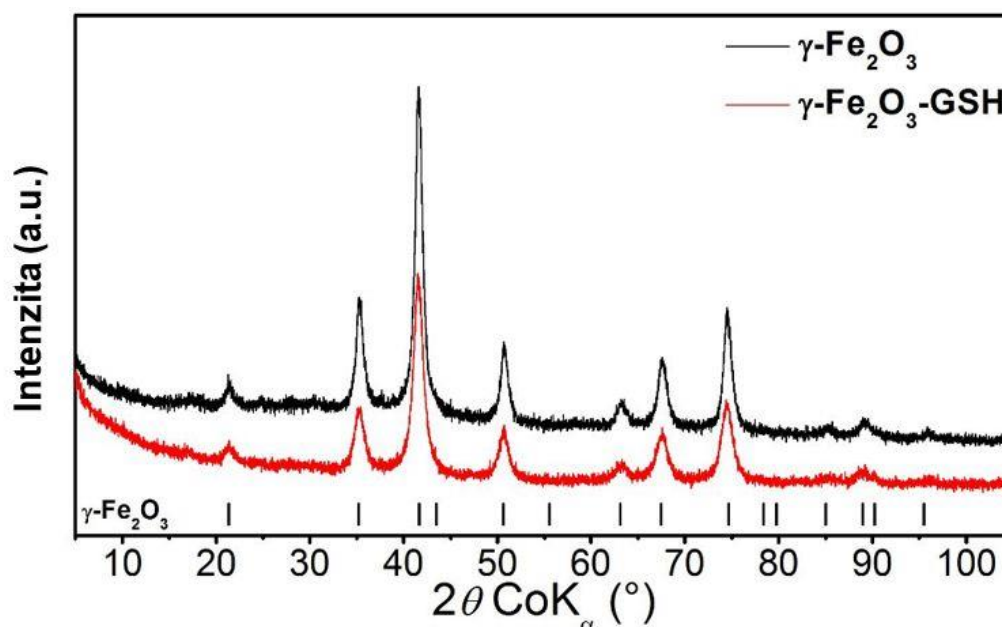
Pro charakterizaci nanočástic byl využit rentgenový práškový difraktometr X`Pert PRO MPD (PANalytical) v Bragg-Brentanově uspořádání vybavený  $\text{Co } K\alpha$  zdrojem rentgenového záření ( $\lambda = 0.178901 \text{ nm}$ ) s lineárně pozičním detektorem X`Celerator. Vzorky byly připraveny rovnoměrným rozprostřením na křemíkové destičky. Komerční standardy z NIST SRM640 (Si) a SRM660 (LaB6) byly použity při vyhodnocování pozic difrakčních linií a šířky linií. Difrakční záznamy byly zpracovány softwarem High Score Plus s využitím PDF4 a ICSD databází. Následně byl připravený nanomateriál zkoumán pomocí transmisní elektronové mikroskopie (JEOL JEM 2010F), kdy byl každý vzorek přidán do ethanolu a 5 minut vystaven působení ultrazvuku za účelem rozdispergování. Suspenze byla následně nakapána na měděnou podložní síťku s uhlíkovou fólií a vysušena na vzduchu za pokojové teploty. Takto byly zpracovány vzorky i pro další mikroskopické techniky. Mikroskopické snímky zajistil vysokorozlišovací transmisní elektronový mikroskop HRTEM TITAN 60-300 s X-FEG zdrojem elektronů. Bylo použito urychlovací napětí 80 kV a Cs korekce. Bodové rozlišení v TEM módu činilo 0.06 nm.

Pro jednoznačnou identifikaci oxidačních stavů atomů železa byla využita  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektroskopie (spektrometr MS2007 založený na technice virtuální instrumentace<sup>169,170</sup>, zdroj záření  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , pracující v módu konstantního zrychlení). Získaná Mössbauerova spektra byla zpracována v softwaru Mosswin.<sup>171</sup> Nízkoteplotní měření byla realizována v externím magnetickém poli s použitím kryomagnetického systému Spectromag (Oxford Instruments). Pro

studium oxidačních stavů chromu adsorbovaného na povrchu nanočástic byla využita technika rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) za pomoci přístroje PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics) s monochromatickým zdrojem Al/K $\alpha$  (15 kV, 50 W), přičemž energie fotonů byla 1486.7 eV. Všechna spektra byla naměřena ve vakuu ( $1.3 \times 10^{-7}$ ) za pokojové teploty 22 °C. Vzorky byly upevněny v držáku pomocí oboustranné lepicí pásky Scotch. Při všech měřeních byla použita kompenzace povrchového náboje. Naměřená spektra byla zpracována a vyhodnocena pomocí softwaru MultiPac (ULVAC PHI). Všechny hodnoty vazebných energií byly vztaženy na pík uhlíku C1 při 284.40 eV. Dále byla využita infračervená spektroskopie (Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR) s rozsahem 4000-600 cm $^{-1}$ .

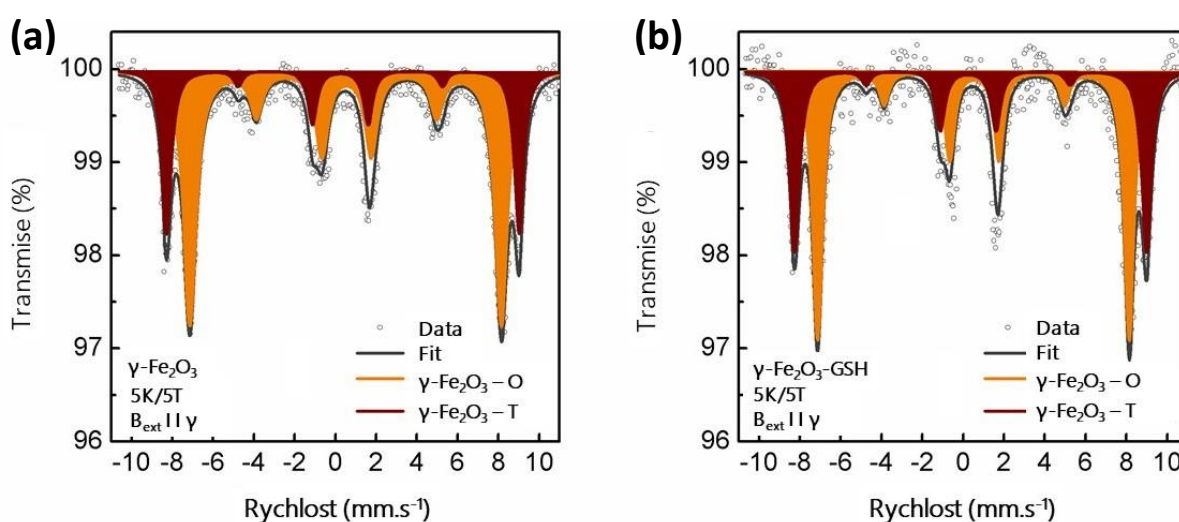
#### 4.3.4 Charakterizace připravených nanočástic

Jak nanočástice maghemitu ( $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ ), tak nanočástice maghemitu s funkcionalizovaným glutathionem ( $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ -GSH) byly podrobeny zkoumání pomocí rentgenové práškové difrakce. Široké difrakční linie na získaném záznamu (Obr. 15) odpovídají kubickým spinelovým strukturám magnetitu či maghemitu.



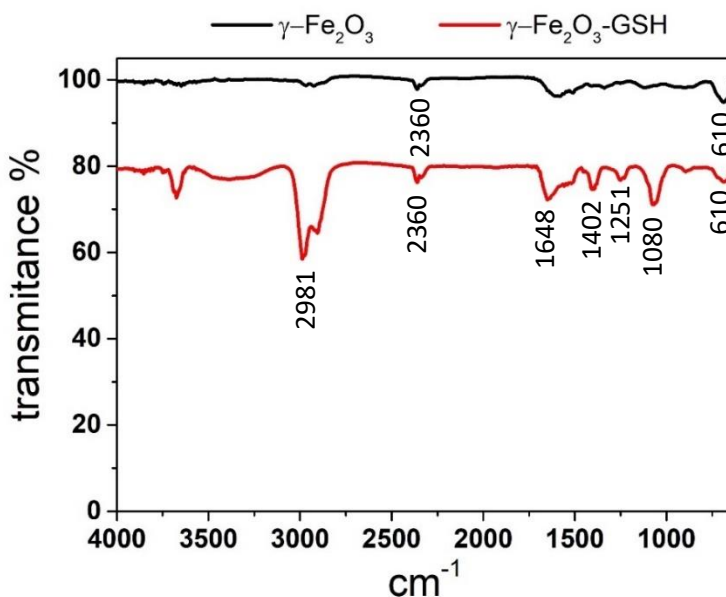
Obr. 15. Záznam z rentgenové práškové difrakce (XRD) pro nanočástice  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$  a  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ -GSH (Příloha 3).

Mřížkové parametry odvozené pomocí Rietveldovy analýzy naznačují přítomnost spíše maghemitu (mřížkové parametry 8.362 pro  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 8.366 pro  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ). Pro jednoznačnou identifikaci byly vzorky změřeny pomocí nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie a oba vykazují znaky čistých a stechiometrických nanočástic maghemitu. Obrázek 16 ilustruje příslušná  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektra získaná měřením při 5 K v externím magnetickém poli 5 T, přičemž na obou z nich jsou zřetelná dvě subspektra odrážející pozice  $\text{Fe}^{3+}$  v krystalové struktuře maghemitu – oktaedrické (O) a tetraedrické (T). Poměr ploch těchto subspekter dosahuje hodnot 5:3, což jednoznačně odpovídá stechiometrickému maghemitu.<sup>172</sup> Doplňující informace byly získány z výpočtu hyperjemného magnetického pole, kdy pro nanočástice prekursoru – maghemitu hodnota činí 34.6 T, zatímco pro maghemit funkcionalizovaný glutathionem 31.7 T. Pokles hodnoty je v souladu



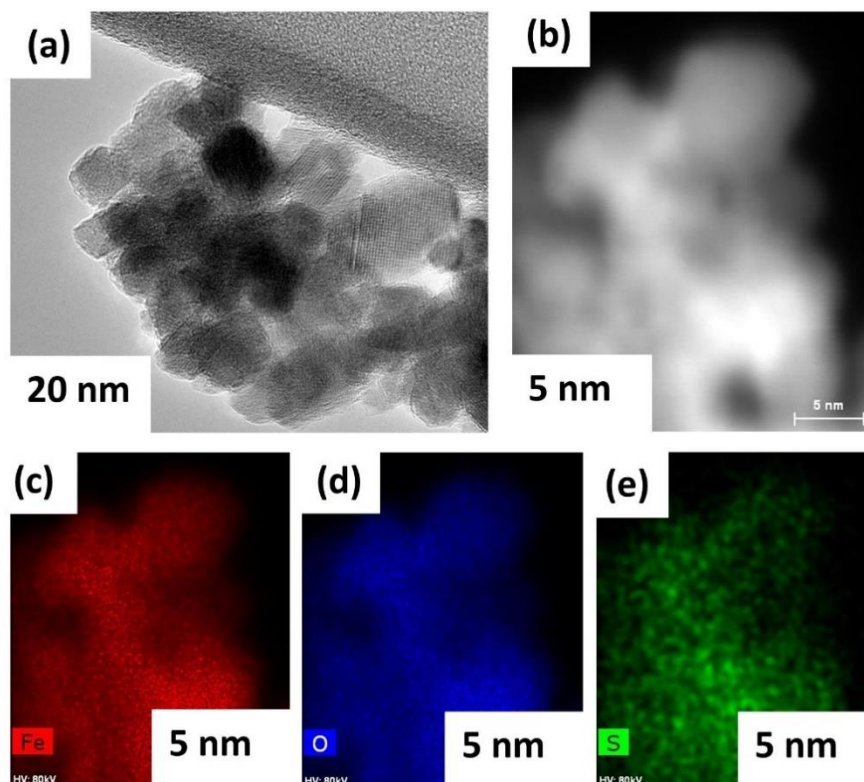
Obr. 16.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektra pro nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (A) a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (B) měřená při 5 K v externím magnetickém poli 5 T (Příloha 3).

s tvorbou kompaktní tenké vrstvičky glutathionu na povrchu nanočástic maghemitu, která působí jako diamagnetikum. Nasyntetizovaný materiál byl dále analyzován pomocí infračervené spektroskopie (Obr. 17). Pás při  $610\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit k Fe-O vibraci a objevuje se jak u vzorku maghemitu, tak maghemitu funkcionalizovaného glutathionem. Dále byla identifikována karboxylová skupina:



Obr. 17. Infračervená spektra pro nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (Příloha 3).

2981  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 1402  $\text{cm}^{-1}$  (O-H) a 1251  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). Spektra obsahují také charakteristický pás karbonylové skupiny amidického původu při 1648  $\text{cm}^{-1}$  a pás při 1080  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit vazbě C-N v aminoskupině. Dále je ještě ve spektru slabě viditelný pás při 2360  $\text{cm}^{-1}$ , který značí přítomnost vzdušného oxidu uhličitého. Absence thiolové skupiny v rozmezí 2550-2600  $\text{cm}^{-1}$  naznačuje tvorbu disulfidických vazeb anebo spíše navázání molekul glutathionu na povrch maghemitu právě přes thiolovou funkční skupinu. Pro dokreslení celkové morfologie nasyntetizovaných nanočástic byly pořízeny snímky pomocí skenovací transmisní elektronové mikroskopie s režimem temného pole pod vysokým úhlem (HAADF-STEM) zobrazující prvkové rozložení (Obr. 18). Zastoupení síry na povrchu nanočástic potvrzuje přítomnost glutathionu.



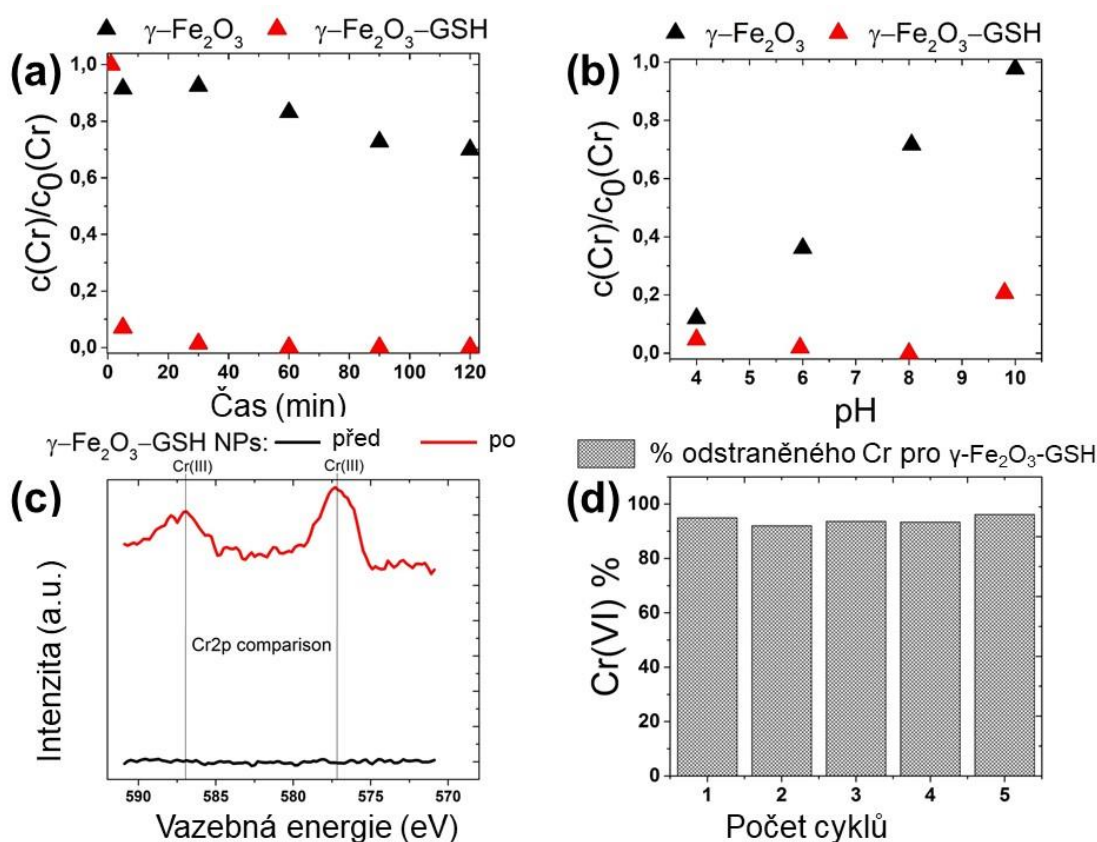
Obr. 18. Snímky z transmisní elektronové mikroskopie a skenovací transmisní elektronové mikroskopie (režim temného pole pod vysokým úhlem) zahrnující chemické mapování nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (Příloha 3).

#### 4.3.5 Odstranění chromu z roztoku pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem

Za účelem zkoumání schopnosti výše připravených materiálů odstraňovat těžké kovy z vod byly připraveny roztoky chromanu draselného o koncentraci  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Tato koncentrace představuje desetinásobek povoleného množství pro pitné vody dle aktuální legislativy a byla zvolena právě s ohledem na budoucí možné využití testovaných materiálů pro čištění pitných vod. Po aplikaci nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  koncentrace celkového chromu v roztoku dramaticky poklesla už v prvních pěti minutách a během třiceti minut se její hodnota pohybovala pod limitem stanovení (Obr. 19a). Oproti tomu při použití nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  došlo pouze k poklesu 10 % celkového chromu v roztoku po třiceti minutách. Během experimentů bylo pozorováno, že pH roztoků chromanu se pohybovalo okolo hodnoty 6. Přidání nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zvedlo hodnotu pH na 8, zatímco přídavek nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$



GSH zapříčinil mírný pokles pH na hodnoty okolo 5. Proto bylo třeba detailněji prozkoumat vliv pH na samotný proces odstranění chromu z roztoku (Obr. 19b).



Obr. 19. **(a)** odstranění chromu pomocí nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (data z AAS), **(b)** pH závislost, **(c)** XPS spektra pro nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  před použitím a po magnetické separaci, **(d)** proces recyklace nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ : při pěti cyklech použití nebyla pozorována významná ztráta efektivity odstranění chromu z roztoku (Příloha 3).

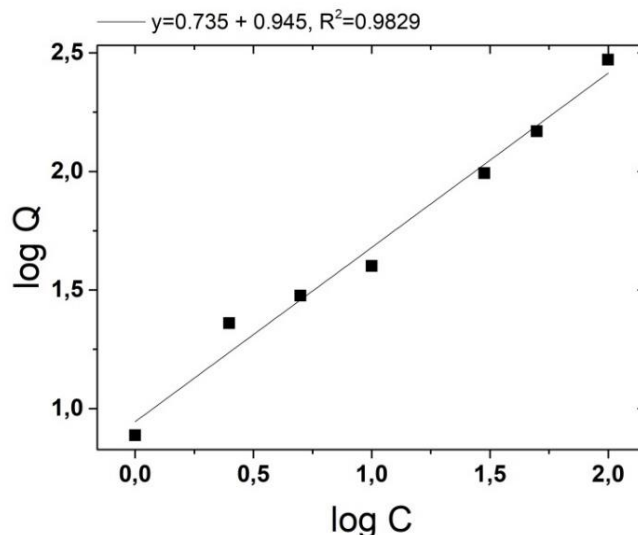
Bylo pozorováno, že nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  vykazovaly vyšší efektivitu než nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  v širokém rozmezí pH 4-8. Nefunkcionalizované nanočástice odstraňovaly chrom nejefektivněji pouze v kyselém pH okolo hodnoty 4. Kyselá oblast pH může zvyšovat efektivitu odstranění chromu z roztoku díky adsorpci  $\text{HCrO}_4^-$  na povrchu nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prostřednictvím elektrostatických sil.<sup>173</sup> Oproti tomu po redukci šestimocného chromu glutathionem (GSH) navázaným na nanočásticích  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  je na ně adsorbován už redukovaný trojmocný chrom.

Pro potvrzení tohoto mechanismu bylo třeba prokázat redukci šestimocného chromu pomocí nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ . Za tímto účelem byly provedeny experimenty pomocí techniky XPS, kdy přítomnost trojmocného chromu byla jednoznačně potvrzena ve vzorku nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  separovaných magnetem po aplikaci na vodu s šestimocným chromem (Obr. 19c). Popisovaný nanomateriál oproti  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje jak sorpční, tak i redukční vlastnosti, z čehož vyplývá zvýšená efektivita odstranění chromu z roztoku. Právě přítomnost GSH, který se chová v roztoku při pH 5-7 jako zwitterion na glutamylovém konci, zvyšuje odstranění trojmocného chromu z roztoku.<sup>174,175</sup> Ten je za daných podmínek přítomný jako  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  nebo  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Se zvyšujícím se pH dochází dále na molekule GSH k deprotonaci thiolové skupiny, která pak může také hrát roli při navázání některých výše uvedených forem chromu. Thiolová funkční skupina v kombinaci se dvěma amidickými donory na cysteinovém zbytku, který molekula GSH obsahuje, může chrom navíc chelatovat, jak již bylo popsáno pro některé kovy v literatuře.<sup>176</sup>

Účinnost odstranění šestimocného chromu z roztoku byla dále studována pro možnost porovnání s jinými materiály popsanými v literatuře. Všechny experimenty byly provedeny za pokojové teploty a pro výpočet množství chromu odstraněného z roztoku byl použit následující vztah (rov. 19),

$$\frac{Q}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{rov. 19})$$

kde  $C_0$  je počáteční koncentrace polutantu,  $C$  je jeho konečná koncentrace po aplikaci nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ,  $V(\text{L})$  představuje celkový objem roztoku, a  $m(\text{g})$  je navážka nanomateriálu. Vypočtená hodnota  $Q$  představuje odstraněné množství chromu (mg) na 1 g nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ . Experimenty byly provedeny v koncentračním rozmezí 1 až  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  chromanu v roztoku. Získaná data lze popsat modelem Freundlichovy adsorpční izotermy s poměrně dobrou linearitou (Obr. 20).



Obr. 20. Závislost log Q na log C, linearita  $R^2 = 0.9829$  (Příloha 3).

Z naměřených dat byla výpočty (rov. 19) získána nejvyšší hodnota pro odstranění chromu pomocí nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$   $295.7 \text{ mg.g}^{-1}$ . Ačkoli srovnání nemusí vždy přesně vypovídat o aplikovatelnosti a účinnosti jednotlivých materiálů (různé experimentální podmínky jako pH, teplota apod.), v tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty

Tab. 3. Srovnání účinnosti odstranění šestimocného chromu pomocí materiálů na bázi železa za pokojové teploty

<b>Materiál</b>	<b>Efektivita materiálu</b> $\text{mg.g}^{-1}$	<b>Zdroj</b>
biokompozit s nanočásticemi oxidu železa	5.4	López-Telléz a kol. <sup>177</sup>
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanočástice	7.8	Ai a kol. <sup>178</sup>
nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19.2	Hu a kol. <sup>111</sup>
nanokompozit Fe a oxidu železa	34.1	Kim a kol. <sup>179</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-L-cystein}$	34.5	Bagbi a kol. <sup>150</sup>
směsný kompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Fe}_3\text{O}_4$	35.0	Lee a kol. <sup>110</sup>
nanočástice $\text{Fe}_3\text{O}_4$	43.6	Shen a kol. <sup>112</sup>
nZVI – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit	100.0	Lv a kol. <sup>180</sup>
polypyrol – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit	243.9	Bhaumik a kol. <sup>181</sup>
polyethylenimin – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ biokompozit	280.1	Zhang a kol. <sup>182</sup>
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$	295.7	tato práce

pro další materiály na bázi železa použité pro odstranění chromu popsané v literatuře. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2.1, při aplikaci nanočástic oxidů železa bez zabudování v kompozitu nebo bez cílené funkcionalizace požadovanou chemickou strukturou se adsorpční kapacity pro chrom pohybují řádově v desítkách  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Optimalizované materiály pak vykazují adsorpční kapacity až o řád větší. Výhodou nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  také je, že po jejich aplikaci nezůstává v roztoku žádný chrom oproti metodám založeným na pouhé redukci. V US EPA předpisech je stanovena maximální koncentrace celkového chromu pro pitné vody  $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pro zvýšení potenciálu zkoumaných nanočástic při případném užití v procesech čištění pitných vod byla testována jejich recyklovatelnost (Obr. 19d). Po proběhnutí prvního cyklu čištění, byly nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  magneticky separovány a dispergovány po dobu 10 minut v destilované vodě. Poté byly okyseleny na pH 2.7 pomocí kyseliny chlorovodíkové ( $0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a dále byl roztok míchán 1 hodinu. Okyselení je kritickým krokem v regeneraci zkoumaného materiálu. Zatímco desorpce šestimocného chromu je optimální v zásaditém roztoku, pro trojmocný chrom právě v kyselém prostředí, kdy chloridové anionty kyseliny chlorovodíkové obsazují přednostně sorpční místa na povrchu regenerované nanočástice.<sup>181</sup> Po tomto procesu byly nanočástice magneticky separovány, promyty v ethanolu a připraveny pro další použití. Při pěti takto opakovaných cyklech šlo pozorovat nevýznamné ztráty v efektivitě odstranění chromu z roztoku.

## 5 Závěr

Tato disertační práce je zaměřena na využití sloučenin železa ve vysokých valenčních stavech a nanočástic oxidů železa ve vybraných procesech čištění vod. Vybrané polutanty, herbicidy atrazin a iodosulfuron byly kompletně odbourány železanem draselným. Byly popsány rychlostní konstanty pro reakci železanu draselného s oběma herbicidy a jejich závislost na pH. Mimoto, došlo k identifikaci meziproduktů oxidace těchto polutantů železanem draselným. Jejich struktura naznačuje přenos kyslíku na ethylový řetězec atrazinu během oxidace a rozštěpení C-N a S-N vazeb v molekule iodosulfuronu během oxidace. Následně byly testovány kompozity postupně uvolňující železan do roztoku za účelem zvýšení účinnosti odstranění polutantů v reálných vodách. Bylo monitorováno postupné uvolňování železanu z kompozitu do roztoku a potvrzeno účinné odbourání fenolu. Pro odstranění těžkých kovů z vod byly testovány funkcionalizované nanočástice oxidů železa. Povrch nanočástic maghemitu byl modifikován molekulami glutathionu (GSH) za účelem zvýšení adsorpčních a získání redukčních vlastností. Efektivní adsorpce bylo dosaženo v širokém rozmezí hodnot pH. Přítomnost redukováného trojmocného chromu na povrchu nanočástic byla potvrzena metodou XPS. Mimoto testované nanočástice byly regenerovány a aplikovány v pěti cyklech bez významné ztráty adsorpčních schopností.

Unikátní vlastnosti jako účinné odstranění polutantů, dobře popsaná rychlá kinetika, potvrzení mechanismů s identifikací meziproduktů, testované kompozity pro reálné vody, možnost magnetické separace, ověřená recyklovatelnost a také šetrnost k životnímu prostředí – tyto unikátní vlastnosti zvyšují význam sloučenin železa ve vysokých valenčních stavech a nanočástic oxidů železa jakožto slibných materiálů v procesech čištění vod.

## 6 Summary

This dissertation was aimed at high-valent iron compounds and functionalized iron oxides nanoparticles for water treatment. Selected pollutants, herbicides atrazine, and iodosulfuron were completely degraded by ferrate(VI). The rate constants for the reaction of the both herbicides and their changes under various pH were studied. Moreover, the intermediates of the oxidation by ferrate(VI) were determined. Their structure implies oxygen transfer on ethyl chain of atrazine and fission of iodosulfuron molecule at bonds C-N and S-N. Consequently, slow-release ferrate composites were studied to enhance removal efficiency in real water treatment. The release of ferrate from the composite was monitored and efficient degradation of phenol was confirmed. For heavy metals removal, functionalized iron oxide nanoparticles were tested. Maghemite nanoparticles were functionalized by glutathione molecules (GHS) to enhance adsorption and to induce reduction properties of the used nanomaterial. Efficient adsorption was achieved under a wide range of pH. Reduction of chromium and adsorption of the trivalent form were confirmed by XPS measurement. Furthermore, recyclability of the used material was tested and no significant changes in the efficiency were observed during five cycles of the treatment.

The unique properties such as efficiency in the pollutant removal, fast well-investigated kinetics, confirmed mechanisms with identified intermediates, tested composites for real water treatment, magnetic separation, possible recyclability, and environmental friendly composition of the materials tested in this study increase the potential of high-valent iron compounds or iron oxide nanoparticles as promising materials for water treatment.

## 7 Seznam publikací, konferencí a výstupů

**Zajíček P.**, Kolář M., Pucek R., Ranc V., Bednář P., Varma R.S., Sharma V.K., Zbořil R., Oxidative degradation of triazine- and sulfonyleurea-based herbicides using Fe(VI): The case study of atrazine and iodosulfuron with kinetics and degradation products, Sep. Purif. Technol. 156 (2015) 1041-1046. [Příloha 1.](#)

Filip J. Skácelová P., **Zajíček P.**, Oborná J., Petala E., Zbořil R., Redox properties of iron-based materials in water treatment technologies: An overview of laboratory versus field experiments, WIT Transactions on Ecology and the Environment 220 (2017) 57-68.

**Zajíček P.**, Tang W., Comfort S., Filip J., Zbořil R., posterové sdělení s názvem Slow-release ferrate(VI) composites for groundwater and wastewater oxidative treatment, 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes 2017.

Czölderová M., Behúl M., Filip J., **Zajíček P.**, Grabic R., Vojs-Staňová A., Gál M., Kerekeš K., Híveš J., Ryba J., Rybanská M., Brandeburová P., Mackul'ak T., 3D printed polyvinyl alcohol ferrate(VI) capsules: effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater, Chem. Eng. J. 349 (2018) 269-275.

**Zajíček P.**, Filip J., Zbořil R., Kompozit ferátu, Česká republika. Užitený vzor CZ 31663 27.3.2018. [Příloha 2.](#)

**Zajíček P.**, Kolařík J., Kašík J., Novák P., Petr M., Varma R. S., Gawande M. B., Zbořil R., Glutathione adorned maghemite: Magnetically separable sorbent with extraordinary efficiency of chromium removal. [Příloha 3.](#)

## 8 Seznam použitých zkratek

AAS	atomová absorpční spektroskopie
ABTS	2,2-azinobis(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonová kyselina)
ATZ	atrazin
ETA	elektrotermická atomizace
GSH	glutathion
HPLC	vysoce účinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography)
HRTEM	vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
IDS	iodosulfuron
MS	hmotnostní spektrometrie (mass spectrometry)
NIST	Národní institut standardů a technologie (National Institute of Standards and Technology)
PA	nylon
SPE	extrakce tuhou fází (Solid Phase Extraction)
SPIONs	superparamagnetické nanočástice oxidů železa (Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles)
UPLC	ultra účinná kapalinová chromatografie (Ultra Performance Liquid Chromatography)
US EPA	Agentura ochrany životního prostředí ve Spojených Státech (United States Environmental Protection Agency)
XPS	fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)



## 9 Seznam použité literatury

- (1) Gutierrez, A. M.; Dziubla, T. D.; Hilt, J. Z. Recent Advances on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles as Sorbents of Organic Pollutants in Water and Wastewater Treatment. *Rev. Environ. Health* **2017**, *32* (1-2), 111-117.
- (2) Scholder, R.; Bunsen, H. V.; Kindervater, F.; Zeiss, W. Zur Kenntnis Der Ferrate(VI). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1955**, *282* (1-6), 268-279.
- (3) Hoppe, M. L.; Schlemper, E. O.; Murmann, R. K. Structure of Dipotassium Ferrate(VI). *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38* (8), 2237-2239.
- (4) Griffith, W. P. Infrared Spectra of Tetrahedral Oxyanions of the Transition Metals. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, No. ii, 1467.
- (5) Norcross, B. E.; Lewis, W. C.; Gai, H.; Noureldin, N. A.; Lee, D. G. The Oxidation of Secondary Alcohols by Potassium Tetraoxoferrate(VI). *Can. J. Chem.* **1997**, *75* (2), 129-139.
- (6) Johnson, M. D.; Read, J. F. Kinetics and Mechanism of the Ferrate Oxidation of Thiosulfate and Other Sulfur-Containing Species. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (23), 6795-6799.
- (7) Lee, Y.; von Gunten, U. Oxidative Transformation of Micropollutants during Municipal Wastewater Treatment: Comparison of Kinetic Aspects of Selective (Chlorine, Chlorine Dioxide, FerrateVI, and Ozone) and Non-Selective Oxidants (Hydroxyl Radical). *Water Res.* **2010**, *44* (2), 555-566.
- (8) Bielski, B. H. J. Studies of Hypervalent Iron. *Free Radic. Res. Commun.* **1991**, *13* (1), 469-477.
- (9) Talaiekhosani, A.; Talaei, M. R.; Rezania, S. An Overview on Production and Application of Ferrate (VI) for Chemical Oxidation, Coagulation and Disinfection of Water and Wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1828-1842.
- (10) Tiwari, D.; Lee, S.-M. Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical. In *Waste Water - Treatment and Reutilization*; InTech, 2011; pp 241-276.
- (11) Delaude, L.; Laszlo, P.; Lehance, P. Oxidation of Organic Substrates with Potassium Ferrate (VI) in the Presence of the K10 Montmorillonite. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (46), 8505-8508.
- (12) Schmidbaur, H. The History and the Current Revival of the Oxo Chemistry of Iron in Its Highest Oxidation States: FeVI- FeVIII. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2018**, *644* (12), 536-559.
- (13) Moeser, L. Zur Kenntniss Der Eisensauren Salze. *J. Prakt. Chem.* **1897**, *56*, 425-437.
- (14) Delaude, L.; Laszlo, P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) <sup>1</sup>. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (18), 6360-6370.
- (15) Sharma, V. K.; Zboril, R.; Varma, R. S. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (2), 182-191.

- (16) Lei, Bi.; Zhou, G.; Cheng, T.; Du, J. Synthesis of Potassium Ferrate by Chemical Dry Oxidation and Its Properties in Degradation of Methyl Orange. *Asian J. Chem.* **2013**, *25* (1), 27–31.
- (17) Mura, S.; Malfatti, L.; Greppi, G.; Innocenzi, P. Ferrates for Water Remediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2017**, *16* (1), 15–35.
- (18) Shilov, V. P.; Gogolev, a. V. Oxidation of Fe(III) to Fe(VI) by Ozone in Alkaline Solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80* (5), 895–898.
- (19) Mácová, Z.; Bouzek, K.; Híveš, J.; Sharma, V. K.; Terryn, R. J.; Baum, J. C. Research Progress in the Electrochemical Synthesis of Ferrate(VI). *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (10), 2673–2683.
- (20) Barişçi, S.; Ulu, F.; Särkkä, H.; Dimoglo, A.; Sillanpää, M. Electrosynthesis of Ferrate (VI) Ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9* (6), 3099–3117.
- (21) De Koninck, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. The Electrochemical Generation of Ferrate at Pressed Iron Powder Electrodes: Effect of Various Operating Parameters. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (10), 1425–1433.
- (22) Liu, C.; Yuan, B.; Zhu, M.; Zhou, Z.; Liu, S.; Sharma, V. K. Synthesis of Ferrate (VI) in Two Cathodes/One Anode Cell: Enhanced Efficiency and Treatment of Thiocyanate in Wastewater. *J. Environ. Eng.* **2018**, *In Press* (Vi), 1–7.
- (23) Machala, L.; Zboril, R.; Sharma, V. K.; Filip, J.; Schneeweiss, O.; Madarász, J.; Homonnay, Z.; Pokol, G.; Yngard, R. Thermal Stability of Solid Ferrates(VI): A Review. In *ACS Symposium Series*; 2008; pp 124–144.
- (24) Machala, L.; Zboril, R.; Sharnia, V. K.; Filip, J.; Jancik, D.; Homonnay, Z. Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) (K<sub>2</sub>FeC<sub>4</sub>): Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, No. 8, 1060–1067.
- (25) Jeannot, C.; Malaman, B.; Gérardin, R.; Oulladiab, B. Synthesis, Crystal, and Magnetic Structures of the Sodium Ferrate (IV) Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques. *J. Solid State Chem.* **2002**, *165* (2), 266–277.
- (26) Lee, Y.; Cho, M.; Kim, J. Y.; Yoon, J. Chemistry of Ferrate (Fe (VI)) in Aqueous Solution and Its Applications as a Green Chemical. *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, *10* (1), 161–171.
- (27) Goff, H.; Murmann, R. K. Studies on the Mechanism of Isotopic Oxygen Exchange and Reduction of Ferrate(VI) Ion (FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (23), 6058–6065.
- (28) Lee, G.; Gai, H. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Ferrate Ion. *Can J Chem* **1993**, *71*, 1394–1400.
- (29) Wood, R. H. The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate(VI) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (9), 2038–2041.
- (30) Li, C.; Li, X. Z.; Graham, N. A Study of the Preparation and Reactivity of Potassium Ferrate. *Chemosphere* **2005**, *61* (4), 537–543.
- (31) Schreyer, J. M.; Ockerman, L. T. Stability of Ferrate(VI) Ion in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **1951**, *23* (9), 1312–1314.

- (32) Kolář, M.; Novák, P.; Šišková, K. M.; MacHala, L.; Malina, O.; Tuček, J.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Impact of Inorganic Buffering Ions on the Stability of Fe(VI) in Aqueous Solution: Role of the Carbonate Ion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (6), 4415–4422.
- (33) Wagner, W. F.; Gump, J. R.; Hart, E. N. Factors Affecting the Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions. *Anal. Chem.* **1952**, *24* (9), 1497–1498.
- (34) Bailie, A.G; Bouzek, K. Solubility of Potassium Ferrate in 12 M Alkaline Solutions between 20° C and 60° C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, *66*, 35–40.
- (35) Gump, J. R.; Wagner, W. F.; Schreyer, J. M.; Schreyer, J. M. Preparation and Analysis of Barium Ferrate(VI). *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1957.
- (36) Licht, S.; Naschitz, V.; Ghosh, S.; Lin, L. SrFeO<sub>4</sub> : Synthesis , Fe ( VI ) Characterization and the Strontium Super-Iron Battery. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 340–345.
- (37) Firouzabadi, H.; Mohajer, D.; Moghaddam, M. E. Silver Ferrate Ag<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, an Efficient and Selective Oxidizing Agent for the Oxidation of Benzylic and Allylic Alcohols to Their Corresponding Carbonyl Compounds in Aprotic Organic Solvents. *Synth. Commun.* **1986**, *16* (2), 37–41.
- (38) Ghernaout, D.; Naceur, M. W. Ferrate(VI): In Situ Generation and Water Treatment – A Review. *Desalin. Water Treat.* **2011**, *30* (1–3), 319–332.
- (39) Sharma, V. Potassium Ferrate (VI): An Environmentally Friendly Oxidant. *Adv. Environ. Res.* **2002**, *2002* (6), 143–156.
- (40) Williams, D. H.; Riley, J. T. Preparation and Alcohol Oxidation Studies of the Ferrate(VI) Ion, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Inorganica Chim. Acta* **1974**, *8* (C), 177–183.
- (41) Monfort, O.; Usman, M.; Soutrel, I.; Hanna, K. Ferrate(VI) Based Chemical Oxidation for the Remediation of Aged PCB Contaminated Soil: Comparison with Conventional Oxidants and Study of Limiting Factors. *Chem. Eng. J.* **2019**, *355*, 109–117.
- (42) Murman Kent, R.; Robinson P. R. Experiments Utilizing Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> for Purifying Water. *Water Res.* **1974**, *8*, 534–547.
- (43) Sharma, V. K. Ferrate(V) Oxidation of Pollutants: A Premix Pulse Radiolysis Study. *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, *65* (4–5), 349–355.
- (44) Sharma, V. K.; Kazama, F.; Jiangyong, H.; Ray, A. K. Ferrates(Iron (VI) and Iron (v)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants. *J. Water Health* **2005**, *3* (1), 45–58.
- (45) Rush, J. D.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. Reaction of Ferrate(VI)/Ferrate(V) with Hydrogen Peroxide and Superoxide Anion - A Stopped-Flow and Premix Pulse Radiolysis Study. *Free Radic. Res.* **1996**, *24* (3), 187–198.
- (46) Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Cabelli, D. E.; Clayton Baum, J. Ferrate(VI) and Ferrate(V) Oxidation of Cyanide, Thiocyanate, and Copper(I) Cyanide. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77* (6), 761–767.
- (47) Sharma, V. K.; Burnett, C. R.; O'Connor, D. B.; Cabelli, D. Iron(VI) and Iron(V) Oxidation of Thiocyanate. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (19), 4182–4186.
- (48) Sharma, V. K.; Bielski, B. H. J. Reactivity of Ferrate(VI) and Ferrate(V) with Amino Acids. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (23), 4306–4310.

- (49) Rush, J. D.; Cyr, J. E.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. The Oxidation of Phenol by Ferrate(VI) and Ferrate(V). A Pulse Radiolysis and Stopped-Flow Study. *Free Radic. Res.* **1995**, *22* (4), 349–360.
- (50) Sharma, V.; Kazama, F.; ... H. J.-J. of water and; 2005, U. Ferrates (Iron (VI) and Iron (V)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants. *J. Water Heal.* **2005**, No. Vi, 45–58.
- (51) Bielski, B. H. J.; Sharma, V. K.; Czapski, G. Reactivity of Ferrate(V) with Carboxylic Acids: A Pre-Mix Pulse Radiolysis Study. *Radiat. Phys. Chem.* **1994**, *44* (5), 479–484.
- (52) Lee, Y.; Yoon, J.; Von Gunten, U. Kinetics of the Oxidation of Phenols and Phenolic Endocrine Disruptors during Water Treatment with Ferrate (Fe(VI)). *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (22), 8978–8984.
- (53) Yang, B.; Ying, G. G.; Zhang, L. J.; Zhou, L. J.; Liu, S.; Fang, Y. X. Kinetics Modeling and Reaction Mechanism of Ferrate(VI) Oxidation of Benzotriazoles. *Water Res.* **2011**, *45* (6), 2261–2269.
- (54) Lee, Y.; Kissner, R.; Von Gunten, U. Reaction of Ferrate(VI) with ABTS and Self-Decay of Ferrate(VI): Kinetics and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (9), 5154–5162.
- (55) Sharma, V. K.; Bloom, J. T.; Joshi, V. N. Oxidation of Ammonia by Ferrate(VI). *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **1998**, *33* (4), 635–650.
- (56) Sharma, V. K.; Liu, F.; Tolan, S.; Sohn, M.; Kim, H.; Oturan, M. A. Oxidation of  $\beta$ -Lactam Antibiotics by Ferrate(VI). *Chem. Eng. J.* **2013**, *221*, 446–451.
- (57) Huang, H.; Sommerfeld, D.; Dunn, B. C.; Lloyd, C. R.; Eyring, E. M. Ferrate(VI) Oxidation of Aniline. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, No. 8, 1301–1305.
- (58) Lee, Y.; Um, I. Arsenic ( III ) Oxidation by Iron ( VI ) ( Ferrate ) and Subsequent Removal of Arsenic ( V ) by Iron ( III ) Coagulation. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (24), 5750–5756.
- (59) Cyr, J. E.; Bielski, B. H. J. The Reduction of Ferrate(VI) to Ferrate(V) by Ascorbate. *Free Radic. Biol. Med.* **1991**, *11* (2), 157–160.
- (60) Yang, T.; Wang, L.; Liu, Y.; Huang, Z.; He, H.; Wang, X.; Jiang, J.; Gao, D.; Ma, J. Comparative Study on Ferrate Oxidation of BPS and BPAF: Kinetics, Reaction Mechanism, and the Improvement on Their Biodegradability. *Water Res.* **2019**, *148*, 115–125.
- (61) Peings, V.; Pigot, T.; Baylere, P.; Sotiropoulos, J. M.; Frayret, J. Removal of Pharmaceuticals by a Potassium Ferrate(VI) Material: From Practical Implementation to Reactivity Prediction. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2017**, *3* (4), 699–709.
- (62) Sharma, V. K.; Luther, G. W.; Millero, F. J. Mechanisms of Oxidation of Organosulfur Compounds by Ferrate(VI). *Chemosphere* **2011**, *82* (8), 1083–1089.
- (63) Zhou, Z.; Jiang, J. Q. Treatment of Selected Pharmaceuticals by Ferrate(VI): Performance, Kinetic Studies and Identification of Oxidation Products. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2015**, *106*, 37–45.
- (64) Dong, H.; Qiang, Z.; Lian, J.; Qu, J. Promoted Oxidation of Diclofenac with Ferrate

- (Fe(VI)): Role of ABTS as the Electron Shuttle. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *336*, 65–70.
- (65) Xie, J.; Ma, L.; Lam, W. W. Y.; Lau, K.-C.; Lau, T.-C. Hydrogen Atom Transfer Reactions of Ferrate(VI) with Phenols and Hydroquinone. Correlation of Rate Constants with Bond Strengths and Application of the Marcus Cross Relation. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (1), 70–73.
- (66) Noorhasan, N.; Patel, B.; Sharma, V. K. Ferrate(VI) Oxidation of Glycine and Glycylglycine: Kinetics and Products. *Water Res.* **2010**, *44* (3), 927–935.
- (67) Sharma, V. K. Oxidation of Inorganic Contaminants by Ferrates (VI, V, and IV)-Kinetics and Mechanisms: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (4), 1051–1073.
- (68) Barışçı, S.; Dimoglo, A. Review on the Stability of Ferrate (VI) Species in Aqueous Medium and Oxidation of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Ferrate (VI): Identification of Transformation By-Products. In *ACS Symposium Series*; 2016; Vol. 1238, pp 287–335.
- (69) Liu, Y.; Wang, L.; Huang, Z.; Wang, X.; Zhao, X.; Ren, Y.; Sun, S.; Xue, M.; Qi, J.; Ma, J. Oxidation of Odor Compound Indole in Aqueous Solution with Ferrate (VI): Kinetics, Pathway, and the Variation of Assimilable Organic Carbon. *Chem. Eng. J.* **2018**, *331* (Vi), 31–38.
- (70) Kralchevska, R. P.; Sharma, V. K.; Machala, L.; Zboril, R. Ferrates(FeVI, FeV, and FeIV) Oxidation of Iodide: Formation of Triiodide. *Chemosphere* **2016**, *144*, 1156–1161.
- (71) Shin, J.; Von Gunten, U.; Reckhow, D. A.; Allard, S.; Lee, Y. Reactions of Ferrate(VI) with Iodide and Hypoiodous Acid: Kinetics, Pathways, and Implications for the Fate of Iodine during Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (13), 7458–7467.
- (72) Zhou, Z.; Jiang, J. Q. Treatment of Selected Pharmaceuticals by Ferrate(VI): Performance, Kinetic Studies and Identification of Oxidation Products. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2015**, *106*, 37–45.
- (73) Peings, V.; Pigot, T.; Baylere, P.; Sotiropoulos, J. M.; Frayret, J. Removal of Pharmaceuticals by a Potassium Ferrate(VI) Material: From Practical Implementation to Reactivity Prediction. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2017**, *3* (4), 699–709.
- (74) Hu, L.; Martin, H. M.; Arce-Bulted, O.; Sugihara, M. N.; Keating, K. A.; Strathmann, T. J. Oxidation of Carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction Kinetics and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (2), 509–515.
- (75) Sharma, V.; Kazama, F.; ... H. J.-J. of water and; 2005, U. Ferrates (Iron (VI) and Iron (V)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants. *J. Water Heal.* **2005**, No. Vi, 45–58.
- (76) Turkay, O.; Barışçı, S.; Dimoglo, A. Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Removal by Electrosynthesized Ferrate(VI). *Sep. Sci. Technol.* **2016**, *51* (11), 1924–1931.
- (77) Jiang, W.; Chen, L.; Batchu, S. R.; Gardinali, P. R.; Jasa, L.; Marsalek, B.; Zboril, R.; Dionysiou, D. D.; O’Shea, K. E.; Sharma, V. K. Oxidation of Microcystin-LR by Ferrate(VI): Kinetics, Degradation Pathways, and Toxicity Assessments. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (20), 12164–12172.
- (78) Anquandah, G. A. K.; Sharma, V. K. Oxidation of Octylphenol by Ferrate(VI). *J. Environ.*

*Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2009**, *44* (1), 62–66.

- (79) Han, Q.; Dong, W.; Wang, H.; Liu, T.; Tian, Y.; Song, X. Degradation of Tetrabromobisphenol A by Ferrate(VI) Oxidation: Performance, Inorganic and Organic Products, Pathway and Toxicity Control. *Chemosphere* **2018**, *198*, 92–102.
- (80) Sharma, V. K.; Luther, G. W.; Millero, F. J. Mechanisms of Oxidation of Organosulfur Compounds by Ferrate(VI). *Chemosphere* **2011**, *82* (8), 1083–1089.
- (81) Zimmermann, S. G.; Schmukat, A.; Schulz, M.; Benner, J.; Gunten, U. Von; Ternes, T. A. Kinetic and Mechanistic Investigations of the Oxidation of Tramadol by Ferrate and Ozone. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (2), 876–884.
- (82) Casbeer, E. M.; Sharma, V. K.; Zajickova, Z.; Dionysiou, D. D. Kinetics and Mechanism of Oxidation of Tryptophan by Ferrate(VI). *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (9), 4572–4580.
- (83) Huang, H.; Sommerfeld, D.; Dunn, B. C.; Eyring, E. M.; Lloyd, C. R. Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Phenol: Kinetics and Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (14), 3536–3541.
- (84) Song, Y. R.; Ma, J. W. A Review of Ferrates (VI) Oxidation of Organic Compounds. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *774–776*, 556–559.
- (85) Lv, D.; Zheng, L.; Zhang, H.; Deng, Y. Coagulation of Colloidal Particles with Ferrate(VI). *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2018**, *4* (5), 701–710.
- (86) Ghernaout, D.; Naceur, M. W. Ferrate(VI): In Situ Generation and Water Treatment – A Review. *Desalin. Water Treat.* **2011**, *30* (1–3), 319–332.
- (87) Graham, N. J. D.; Khoi, T. T.; Jiang, J. Q. Oxidation and Coagulation of Humic Substances by Potassium Ferrate. *Water Sci. Technol.* **2010**, *62* (4), 929–936.
- (88) Prucek, R.; Tuček, J.; Kolařík, J.; Filip, J.; Marušák, Z.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Ferrate(VI)-Induced Arsenite and Arsenate Removal by in Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (7), 3283–3292.
- (89) Prucek, R.; Tuček, J.; Kolařík, J.; Hušková, I.; Filip, J.; Varma, R. S.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Ferrate(VI)-Prompted Removal of Metals in Aqueous Media: Mechanistic Delineation of Enhanced Efficiency via Metal Entrenchment in Magnetic Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (4), 2319–2327.
- (90) Jiang, J. Q.; Panagouloupoulos, A.; Bauer, M.; Pearce, P. The Application of Potassium Ferrate for Sewage Treatment. *J. Environ. Manage.* **2006**, *79* (2), 215–220.
- (91) Homolková, M.; Hrabák, P.; Kolář, M.; Černík, M. Degradability of Chlorophenols Using Ferrate(VI) in Contaminated Groundwater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23* (2), 1408–1413.
- (92) Manoli, K.; Morrison, L. M.; Sumarah, M. W.; Nakhla, G.; Ray, A. K.; Sharma, V. K. Pharmaceuticals and Pesticides in Secondary Effluent Wastewater: Identification and Enhanced Removal by Acid-Activated Ferrate(VI). *Water Res.* **2019**, *148*, 272–280.
- (93) Lacina, P.; Goold, S. Use of the Ferrates (FeIV-VI) in Combination with Hydrogen Peroxide for Rapid and Effective Remediation of Water - Laboratory and Pilot Study.

*Water Sci. Technol.* **2015**, 72 (10), 1869–1878.

- (94) Wu, S.; Li, H.; Li, X.; He, H.; Yang, C. Performances and Mechanisms of Efficient Degradation of Atrazine Using Peroxymonosulfate and Ferrate as Oxidants. *Chem. Eng. J.* **2018**, 353 (June), 533–541.
- (95) Czölderová, M.; Behúl, M.; Filip, J.; Zajíček, P.; Grabic, R.; Vojs-Staňová, A.; Gál, M.; Kerekeš, K.; Híveš, J.; Ryba, J.; et al. 3D Printed Polyvinyl Alcohol Ferrate(VI) Capsules: Effective Means for the Removal of Pharmaceuticals and Illicit Drugs from Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2018**, 349 (May), 269–275.
- (96) Yuan, B. L.; Ye, M. R.; Lan, H. C. Preparation and Properties of Encapsulated Potassium Ferrate for Oxidative Remediation of Trichloroethylene Contaminated Groundwater. In *ACS Symposium Series*; 2008; Vol. 985, pp 378–388.
- (97) Wang, H. L.; Liu, S. Q.; Zhang, X. Y. Preparation and Application of Sustained Release Microcapsules of Potassium Ferrate(VI) for Dinitro Butyl Phenol (DNBP) Wastewater Treatment. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 169 (1–3), 448–453.
- (98) Xu, X.; Wei, W.; Tao, P.; Zhang, Y. Preparation and Application of Sustained-Release Potassium Ferrate(VI). *J. Chem.* **2014**, 2014.
- (99) Li, J.; Lai, X.; Xing, C.; Wang, D. One-Pot Synthesis of Porous Hematite Hollow Microspheres and Their Application in Water Treatment. *J. Nanosci Nanotechnol* **2010**, 10 (11), 7707–7710.
- (100) Tari, A.; Chantrell, R. W.; Charles, S. W.; Popplewell, J. The Magnetic Properties and Stability of a Ferrofluid Containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Phys. B+C* **1979**, 97 (1), 57–64.
- (101) Sugimoto, T.; Matijević, E. Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 74 (1), 227–243.
- (102) Massart, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, 17 (2), 1247–1248.
- (103) Gorski, C. A.; Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Hofstetter, T. B.; Scherer, M. M. Redox Behavior of Magnetite : Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (1), 55–60.
- (104) Zhao, X.; Wang, J.; Wu, F.; Wang, T.; Cai, Y.; Shi, Y.; Jiang, G. Removal of Fluoride from Aqueous Media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 173 (1–3), 102–109.
- (105) Zhang, S.; Niu, H.; Hu, Z.; Cai, Y.; Shi, Y. Preparation of Carbon Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Application for Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Water Samples. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217 (29), 4757–4764.
- (106) Arya, V.; Philip, L. Adsorption of Pharmaceuticals in Water Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Coated Polymer Clay Composite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 232 (2), 273–280.
- (107) Tan, F.; Liu, M.; Ren, S. Preparation of Polydopamine-Coated Graphene Oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Imprinted Nanoparticles for Selective Removal of Fluoroquinolone Antibiotics in Water. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 5735.
- (108) Zhu, H. Y.; Jiang, R.; Xiao, L. Adsorption of an Anionic Azo Dye by Chitosan/Kaolin/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48 (3), 522–526.

- (109) Iram, M.; Guo, C.; Guan, Y.; Ishfaq, A.; Liu, H. Adsorption and Magnetic Removal of Neutral Red Dye from Aqueous Solution Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow Nanospheres. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181* (1–3), 1039–1050.
- (110) Lee, H. U.; Lee, S. C.; Lee, Y. C.; Vrtnik, S.; Kim, C.; Lee, S. G.; Lee, Y. B.; Nam, B.; Lee, J. W.; Park, S. Y.; et al. Sea-Urchin-like Iron Oxide Nanostructures for Water Treatment. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 130–136.
- (111) Hu, J.; Chen, G.; Lo, I. M. C. Removal and Recovery of Cr(VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles. *Water Res.* **2005**, *39* (18), 4528–4536.
- (112) Shen, Y.; Tang, J.; Nie, Z.; Wang, Y.; Ren, Y.; Zuo, L. Preparation and Application of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Wastewater Purification. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *68* (3), 312–319.
- (113) HU, J.; LO, I.; CHEN, G. Performance and Mechanism of Chromate (VI) Adsorption by δ-FeOOH-Coated Maghemite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58* (1), 76–82.
- (114) Tran, H. V.; Tran, L. D.; Nguyen, T. N. Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and Their Application for Removal of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solution. *Mater. Sci. Eng. C* **2010**, *30* (2), 304–310.
- (115) Wu, W.; He, Q.; Jiang, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3* (11), 397–415.
- (116) Bharde, A. A.; Parikh, R. Y.; Baidakova, M.; Jouen, S.; Hannoyer, B.; Enoki, T.; Prasad, B. L. V.; Shouche, Y. S.; Ogale, S.; Sastry, M. Bacteria-Mediated Precursor-Dependent Biosynthesis of Superparamagnetic Iron Oxide and Iron Sulfide Nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5787–5794.
- (117) Gupta, A. K.; Gupta, M. Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Biomaterials* **2005**, *26* (18), 3995–4021.
- (118) Maity, D.; Agrawal, D. C. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles under Oxidizing Environment and Their Stabilization in Aqueous and Non-Aqueous Media. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *308* (1), 46–55.
- (119) Tang, J.; Myers, M.; Bosnick, K. A.; Brus, L. E. Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics †. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (30), 7501–7506.
- (120) Hadadian, Y.; Sampaio, D. R. T.; Ramos, A. P.; Carneiro, A. A. O.; Mozaffari, M.; Cabrelli, L. C.; Pavan, T. Z. Synthesis and Characterization of Zinc Substituted Magnetite Nanoparticles and Their Application to Magneto-Motive Ultrasound Imaging. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *465* (May), 33–43.
- (121) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (6), 2064–2110.
- (122) Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs): Development, Surface Modification and Applications in Chemotherapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63* (1–2), 24–46.
- (123) Du, Y.; Li, L.; Leung, C. W.; Lai, P. T.; Pong, P. W. T. Synthesis and Characterization of



- Silica-Encapsulated Iron Oxide Nanoparticles. *IEEE Trans. Magn.* **2014**, *50* (1), 1–4.
- (124) Hyeon, T.; Su Seong Lee; Park, J.; Chung, Y.; Hyon Bin Na. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (51), 12798–12801.
- (125) and, S. S.; Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, No. 31, 8204–8205.
- (126) Hufschmid, R.; Arami, H.; Ferguson, R. M.; Gonzales, M.; Teeman, E.; Brush, L. N.; Browning, N. D.; Krishnan, K. M. Synthesis of Phase-Pure and Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition. *Nanoscale* **2015**, *7* (25), 11142–11154.
- (127) Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dragnea, B. Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (15), 3624–3632.
- (128) Zboril, R.; Machala, L.; Mashlan, M.; Sharma, V. Iron ( III ) Oxide Nanoparticles in the Thermally Induced. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4* (Iii), 3–11.
- (129) Duan, M.; Shapter, J. G.; Qi, W.; Yang, S.; Gao, G. Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications. *Nanotechnology* **2018**, *29* (45), 452001.
- (130) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (8), 1222–1244.
- (131) He, Y. T.; Wan, J.; Tokunaga, T. Kinetic Stability of Hematite Nanoparticles: The Effect of Particle Sizes. *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10* (2), 321–332.
- (132) Boyer, C.; Whittaker, M. R.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P. The Design and Utility of Polymer-Stabilized Iron-Oxide Nanoparticles for Nanomedicine Applications. *NPG Asia Mater.* **2010**, *2* (1), 23–30.
- (133) Gutierrez, A. M.; Dziubla, T. D.; Hilt, J. Z. Recent Advances on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles as Sorbents of Organic Pollutants in Water and Wastewater Treatment. *Rev. Environ. Health* **2017**, *32* (1–2), 111–117.
- (134) Clark, K. K.; Keller, A. A. Adsorption of Perchlorate and Other Oxyanions onto Magnetic Permanently Confined Micelle Arrays (Mag-PCMAs). *Water Res.* **2012**, *46* (3), 635–644.
- (135) Wang, P.; Shi, Q.; Shi, Y.; Clark, K. K.; Stucky, G. D.; Keller, A. A. Magnetic Permanently Confined Micelle Arrays for Treating Hydrophobic Organic Compound Contamination. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (1), 182–188.
- (136) Huang, Y.; Fulton, A. N.; Keller, A. A. Optimization of Porous Structure of Superparamagnetic Nanoparticle Adsorbents for Higher and Faster Removal of Emerging Organic Contaminants and PAHs. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, *2* (3), 521–528.
- (137) Chang, Y. C.; Chen, D. H. Preparation and Adsorption Properties of Monodisperse Chitosan-Bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles for Removal of Cu(II) Ions. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283* (2), 446–451.
- (138) Li, J.; Chen, C.; Zhao, Y.; Hu, J.; Shao, D.; Wang, X. Synthesis of Water-Dispersible

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cyclodextrin by Plasma-Induced Grafting Technique for Pollutant Treatment. *Chem. Eng. J.* **2013**, *229* (August), 296–303.

- (139) Shin, S.; Jang, J. Thiol Containing Polymer Encapsulated Magnetic Nanoparticles as Reusable and Efficiently Separable Adsorbent for Heavy Metal Ions. *Chem. Commun.* **2007**, No. 41, 4230–4232.
- (140) Hao, Y. M.; Man, C.; Hu, Z. B. Effective Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184* (1–3), 392–399.
- (141) Mahmoud, M. E.; Amira, M. F.; Zaghloul, A. A.; Ibrahim, G. A. A. Microwave-Enforced Sorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions on the Surface of Magnetic Iron Oxide-Functionalized-3-Aminopropyltriethoxysilane. *Chem. Eng. J.* **2016**, *293*, 200–206.
- (142) Huang, S. H.; Chen, D. H. Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-Adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 174–179.
- (143) Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 317–331.
- (144) Mahdavian, A. R.; Mirrahimi, M. A. S. Efficient Separation of Heavy Metal Cations by Anchoring Polyacrylic Acid on Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles through Surface Modification. *Chem. Eng. J.* **2010**, *159* (1–3), 264–271.
- (145) Liu, J. F.; Zhao, Z. S.; Jiang, G. Bin. Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (18), 6949–6954.
- (146) Yantasee, W.; Warner, C. L.; Sangvanich, T.; Addleman, R. S.; Carter, T. G.; Wiacek, R. J.; Fryxell, G. E.; Timchalk, C.; Warner, M. G. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (14), 5114–5119.
- (147) Culita, D. C.; Marinescu, G.; Patron, L.; Carp, O.; Cizmas, C. B.; Diamandescu, L. Superparamagnetic Nanomagnetites Modified with Histidine and Tyrosine. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111* (2–3), 381–385.
- (148) Bruno, A. J.; Correa, J. R.; Peláez-Abellán, E.; Urones-Garrote, E. A Novel Method for the Functionalization of Aminoacids L-Glycine, L-Glutamic Acid and L-Arginine on Maghemite/Magnetite Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *456*, 87–91.
- (149) Gawande, M. B.; Velhinho, A.; Nogueira, I. D.; Ghumman, C. A. A.; Teodoro, O. M. N. D.; Branco, P. S. A Facile Synthesis of Cysteine–ferrite Magnetic Nanoparticles for Application in Multicomponent Reactions—a Sustainable Protocol. *RSC Adv.* **2012**, *2* (15), 6144.
- (150) Bagbi, Y.; Sarswat, A.; Mohan, D.; Pandey, A.; Solanki, P. R. Lead and Chromium Adsorption from Water Using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–15.
- (151) Pan, Y.; Long, M. J. C.; Li, X.; Shi, J.; Hedstrom, L.; Xu, B. Glutathione (GSH)-Decorated Magnetic Nanoparticles for Binding Glutathione-S-Transferase (GST) Fusion Protein and Manipulating Live Cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (5), 945.

- (152) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. Magnetic Nanoparticle-Supported Glutathione: A Conceptually Sustainable Organocatalyst. *Chem. Commun.* **2009**, 1 (14), 1837–1839.
- (153) Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Yan, M.; Chen, M.; Lai, C.; Jiang, H.; Wu, H. P.; Chen, G. M.; Wan, J. Fabrication of Reduced Glutathione Functionalized Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Removal of Pb(II) from Wastewater. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 71, 165–173.
- (154) Sharma, V. K. Oxidation of Nitrogen-Containing Pollutants by Novel Ferrate(VI) Technology: A Review. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2010**, 45 (6), 645–667.
- (155) Loos, R.; Niessner, R. Analysis of Atrazine, Terbutylazine and Their N -Dealkylated Chloro and Hydroxy Metabolites by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography – Mass Spectrometry and Capillary Electrophoresis – Ultraviolet Detection. *J. Chromatogr. A* **1999**, 835, 217–229.
- (156) *Modern Crop Protection Compounds*; Krämer, W., Schirmer, U., Jeschke, P., Witschel, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.
- (157) Sharma, V. K.; Burnett, C. R.; Millero, F. J. Dissociation Constants of the Monoprotic Ferrate(VI) Ion in NaCl Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3 (11), 2059–2062.
- (158) Kamachi, T.; Kouno, T.; Yoshizawa, K. Participation of Multioxidants in the PH Dependence of the Reactivity of Ferrate(VI). *J. Org. Chem.* **2005**, 70 (11), 4380–4388.
- (159) Karlesa, A.; De Vera, G. A. D.; Dodd, M. C.; Park, J.; Espino, M. P. B.; Lee, Y. Ferrate(VI) Oxidation of  $\beta$ -Lactam Antibiotics: Reaction Kinetics, Antibacterial Activity Changes, and Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (17), 10380–10389.
- (160) Kim, C.; Panditi, V. R.; Gardinali, P. R.; Varma, R. S.; Kim, H.; Sharma, V. K. Ferrate Promoted Oxidative Cleavage of Sulfonamides: Kinetics and Product Formation under Acidic Conditions. *Chem. Eng. J.* **2015**, 279, 307–316.
- (161) Hu, L.; Martin, H. M.; Strathmann, T. J. Oxidation Kinetics of Antibiotics during Water Treatment with Potassium Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (16), 6416–6422.
- (162) Lei, Z. F.; Ye, C. M.; Wang, X. J. Hydrolysis Kinetics of Atrazine and Influence Factors. *J. Environ. Sci. (China)* **2001**, 13 (29777026), 99–103.
- (163) Acero, J. L.; Stemmler, K.; Von Gunten, U. Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34 (4), 591–597.
- (164) Ji, Y.; Dong, C.; Kong, D.; Lu, J.; Zhou, Q. Heat-Activated Persulfate Oxidation of Atrazine: Implications for Remediation of Groundwater Contaminated by Herbicides. *Chem. Eng. J.* **2015**, 263, 45–54.
- (165) Sacco, O.; Vaiano, V.; Han, C.; Sannino, D.; Dionysiou, D. D. Photocatalytic Removal of Atrazine Using N-Doped TiO<sub>2</sub> supported on Phosphors. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 164, 462–474.
- (166) Sleiman, M.; Ferronato, C.; Fenet, B.; Baudot, R.; Jaber, F.; Chovelon, J. M. Development of HPLC/ESI-MS and HPLC/<sup>1</sup>H NMR Methods for the Identification of Photocatalytic Degradation Products of Iodosulfuron. *Anal. Chem.* **2006**, 78 (9), 2957–2966.

- (167) Kambhu, A.; Comfort, S.; Chokejaroenrat, C.; Sakulthaew, C. Developing Slow-Release Persulfate Candles to Treat BTEX Contaminated Groundwater. *Chemosphere* **2012**, *89* (6), 656–664.
- (168) Lee, Y.; Yoon, J.; von Gunten, U. Spectrophotometric Determination of Ferrate (Fe(VI)) in Water by ABTS. *Water Res.* **2005**, *39* (10), 1946–1953.
- (169) Pechoušek, J.; Jančík, D.; Frydrych, J.; Navařík, J.; Novák, P. Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM; American Institute of Physics, 2012; pp 186–193.
- (170) Pechousek, J.; Prochazka, R.; Jancik, D.; Frydrych, J.; Mashlan, M. Universal LabVIEW-Powered Mössbauer Spectrometer Based on USB, PCI or PXI Devices. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217* (1).
- (171) Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértés, A. User-Friendly Software for Mössbauer Spectrum Analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* **1996**, *210* (1), 105–118.
- (172) Rathi, A. K.; Gawande, M. B.; Pechousek, J.; Tucek, J.; Aparicio, C.; Petr, M.; Tomanec, O.; Krikavova, R.; Travnicek, Z.; Varma, R. S.; et al. Maghemite Decorated with Ultra-Small Palladium Nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd): Applications in the Heck–Mizoroki Olefination, Suzuki Reaction and Allylic Oxidation of Alkenes. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2363–2373.
- (173) Jiang, W.; Pelaez, M.; Dionysiou, D. D.; Entezari, M. H.; Tsoutsou, D.; O’Shea, K. Chromium(VI) Removal by Maghemite Nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 527–533.
- (174) Shankar, R.; Kolandaivel, P.; Senthil Kumar, L. Coordination and Binding Properties of Zwitterionic Glutathione with Transition Metal Cations. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *387*, 125–136.
- (175) Teresa Armas, M.; Mederos, A.; Gili, P.; Dominguez, S.; Hernandez-Molina, R.; Lorenzo, P.; Lorena Araujo, M.; Brito, F.; Otero, A.; Gabriela Castellanos, M. Speciation in the Chromium(III)-Glutathione System. *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2004**, *16* (1–2), 45–52.
- (176) Berners-Price, S. J.; Kuchel, P. W. Reaction of Cis- and Trans-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with Reduced Glutathione Studied by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>195</sup>Pt and <sup>15</sup>N-{<sup>1</sup>H} DEPT NMR. *J. Inorg. Biochem.* **1990**, *38* (4), 305–326.
- (177) López-Téllez, G.; Barrera-Díaz, C. E.; Balderas-Hernández, P.; Roa-Morales, G.; Bilyeu, B. Removal of Hexavalent Chromium in Aquatic Solutions by Iron Nanoparticles Embedded in Orange Peel Pith. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173* (2), 480–485.
- (178) Ai, Z.; Cheng, Y.; Zhang, L.; Qiu, J. Efficient Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (18), 6955–6960.
- (179) Kim, J.-H.; Kim, J.-H.; Bokare, V.; Kim, E.-J.; Chang, Y.-Y.; Chang, Y.-S. Enhanced Removal of Chromate from Aqueous Solution by Sequential Adsorption–reduction on Mesoporous Iron–iron Oxide Nanocomposites. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (8), 1010.
- (180) Lv, X.; Xu, J.; Jiang, G.; Tang, J.; Xu, X. Highly Active Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI)–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369* (1), 460–469.

- (181) Bhaumik, M.; Maity, A.; Srinivasu, V. V.; Onyango, M. S. Enhanced Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic Nanocomposite. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190* (1–3), 381–390.
- (182) Zhang, S.; Wang, Z.; Chen, H.; Kai, C.; Jiang, M.; Wang, Q.; Zhou, Z. Polyethylenimine Functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Steam-Exploded Rice Straw Composite as an Efficient Adsorbent for Cr(VI) Removal. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *440*, 1277–1285.



## Oxidative degradation of triazine- and sulfonyleurea-based herbicides using Fe(VI): The case study of atrazine and iodosulfuron with kinetics and degradation products



Petr Zajíček<sup>a</sup>, Michal Kolář<sup>a</sup>, Robert Pucek<sup>a</sup>, Václav Ranc<sup>a</sup>, Petr Bednář<sup>b</sup>, Rajender S. Varma<sup>c</sup>, Virender K. Sharma<sup>d,\*</sup>, Radek Zbořil<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, Šlechtitelů 11/G, 783 71 Olomouc, Czech Republic

<sup>b</sup> Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, Šlechtitelů 11/G, 783 71 Olomouc, Czech Republic

<sup>c</sup> Sustainable Technology Division, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King Drive, Cincinnati, United States

<sup>d</sup> Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Texas A&M University, College Station, TX 77843, United States

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 May 2015

Received in revised form 4 July 2015

Accepted 14 August 2015

Available online 17 August 2015

#### Keywords:

Ferrate  
Permanganate  
Herbicides  
Pesticides  
pH  
Removal

### ABSTRACT

The occurrence of common herbicides (Atrazine, ATZ and Iodosulfuron, IDS), in waters presents potential risk to human and ecological health. The oxidative degradation of ATZ and IDS by ferrate(VI) ( $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ , Fe(VI)) is studied at different pH levels where kinetically observed second-order rate constants ( $k_{\text{app}}$ ,  $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) decreased with increase in pH from 6.0 to 9.0. The determination of the rate constants for the Fe(VI) species,  $\text{HFeO}_4^-$  and  $\text{FeO}_4^{2-}$ , with the herbicides using acid–base equilibria of Fe(VI) suggested that the  $\text{HFeO}_4^-$  species was largely responsible for the pH dependence behavior of  $k_{\text{app}}$ . The title herbicides degraded >90% within 10 min using excess weighted amounts of Fe(VI) over IDS (2:1) ATZ (20:1) and in the pH range of 6.0–9.0. Comparatively, degradations of ATZ and IDS by Mn(VII) were ~70% and ~40% under same conditions; – showing a superior efficiency of ferrate(VI) in degradation of toxic herbicides. The oxidized products of ATZ and IDS by Fe(VI) at a neutral pH were examined by liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) analysis, which indicated that Fe(VI) attacked on the sulfonamide and alkyl chain moieties of ATZ and IDS, respectively.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) are of increasing concern in drinking water supplies because their input from various sources such as industrial and runoff from agriculture [1]. Pesticides have been classified as POPs because of their long-term application and persistence in the natural environment. POPs are not efficiently removed by conventional treatment methods [2]. Atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine, ATZ, Fig. 1), a triazine-based herbicide, synthesized for the first time in 1958 has been widely used; the estimated amount for overall application of atrazine in 2001 was ~35–36 million tonnes [3]. It is the most commonly detected pesticide in ground and drinking water with low bioaccumulation in aquatic organisms, but relatively high persistence in the environment (half-life 237 days) [4]. Atrazine is

considered by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) as potential carcinogen [5] and acts as environmental endocrine disruptor [6,7]. Exposure to atrazine from drinking water causes menstrual cycle length irregularity and reduces reproductive hormone levels in women [8].

Other herbicide that has recently received attention is iodosulfuron (IDS), a member of sulfonyleurea group (Fig. 1), which is used to control broadleaved weeds in many kinds of crops. IDS may persist in soil for several months [8], possibly causing a risk of surface or ground water contamination [9]. It is thus imperative to apply treatment methods to remove ATZ and IDS from surface, ground, and drinking waters.

Adsorption, sedimentation, and filtration are common physical methods, but they are not sufficiently effective to remove toxic organic contaminants [10–12]. Advanced oxidation processes (AOPs) have been suggested to degrade ATZ and IDS in water, which include ozonation, diamond electrochemical oxidation, electro-Fenton, peroxymonosulfate oxidation, and photocatalytic methods [1,13–16]. The current research deals with the chemical

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [vsharma@sph.tamhsc.edu](mailto:vsharma@sph.tamhsc.edu) (V.K. Sharma), [radekzboril@upol.cz](mailto:radekzboril@upol.cz) (R. Zbořil).

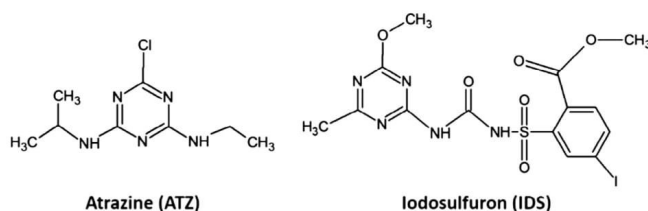


Fig. 1. Molecule structures of atrazine and iodosulfuron.

oxidation of ATZ and IDS using ferrate(VI) ( $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ , Fe(VI)), an emerging greener oxidant in sustainable treatment technology [17–19]; Fe(VI) can perform multimodal actions in treating many pollutants such as pharmaceuticals [20–25], endocrine disruptors [26], organosulfur compounds [27], chemical warfare agents [28], amines [29], cyanides [30,31] and heavy metals [18] as well as viruses and toxins [32,33].

The unprecedented current work pertains to the oxidative degradation of ATZ and IDS by Fe(VI). Objectives of the present paper are to: (i) determine the kinetics of the oxidation of ATZ and IDS by Fe(VI) as a function of pH (6.0–9.0), (ii) evaluate the removal of selected herbicides at different pH (6.0–9.0), (iii) compare the oxidation capability of Fe(VI) and Mn(VII) in removing ATZ and IDS under acidic and basic pH conditions, and (iv) to understand the transformation of the herbicides by Fe(VI) at pH 7.0.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

Iodosulfuron (99.9%), atrazine (98.8%), and potassium ferrate ( $\geq 90\%$ ) were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). The purity of potassium ferrate was confirmed by atomic absorption spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. Acetonitrile (99.99%, quality HPLC grade) was obtained from Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA). Acetic acid (99%), sulfuric acid (96%), hydrochloric acid (35%), sodium hydroxide (98%), potassium hydrogen phosphate (>99%), potassium dihydrogen phosphate (>99%) were acquired from Penta Manufacturing Company (Fairfield, New Jersey, USA). Potassium permanganate from Lachema. All solutions were prepared in deionized water, supplied by AQUAL system, 29-2 (Verkon Ltd. Prague, Czech Republic). The solution of potassium ferrate(VI) was prepared by dissolving solid  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , weighed in a Jacomex glovebox under dry nitrogen atmosphere, in phosphate solution (5 mM). The initial concentration of the Fe(VI) solution was confirmed by carrying out absorbance measurements of the solution at  $\text{pH} \approx 9.2$  by using of  $\epsilon_{510}(\text{FeO}_4^{2-}) = 1150 \text{ L mol}^{-1}$ . UV-Vis spectrometer used was Specord S600 (Analytic Jena). If not otherwise stated, the stock solutions of herbicides were prepared by dissolving herbicide in 5 mL acetone and subsequently diluted to 25 mL by deionized water.

### 2.2. Kinetics

The kinetics of the reaction between Fe(VI) and herbicides were studied under pseudo-order conditions in which the concentration of Fe(VI) and herbicides were  $40 \mu\text{M}$  and  $500 \mu\text{M}$ , respectively; stopped-flow spectrophotometer (SFM-20, Claix, France) was employed to perform kinetic studies. Solutions of Fe(VI) and herbicides (in 10% acetone) were mixed in the ratio 1:1 and the reaction was monitored by absorbance of Fe(VI) at 510 nm. At pH 6.0,

intense precipitation of the IDS occurred after mixing in the cell of the stopped-flow cell; hence no measurements for this herbicide were performed. This is related to decrease in solubility of herbicides with decreasing pH [34]. Six replicate runs were collected to average rate constants. The pseudo-order rate constants for the reactions were determined by subtracting the observed rate constants from the rate constants determined for the decay of Fe(VI) without herbicides at each studied pH.

### 2.3. Removal experiments

In this experimental set-up, the solid  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  was directly added to solution of herbicide which had initial concentration as  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; the weight ratios in reaction mixtures being 2:1 and 10:1 (Fe(VI): IDS) and 10:1 and 20:1 (Fe(VI):ATZ). The pH of the reactions was adjusted by adding drops of concentrated sulfuric acid. The 2 mL of reaction mixture were withdrawn and filtered by syringe membrane Nylon (PA) filters ( $0.2 \mu\text{m}$ , Fisher Scientific) periodically and subjected to analysis. Adsorption of target compounds on the membrane was ruled out by performing the analysis before and after the filtration; results showed no significant difference within experimental errors of measurements.

In case of the reaction of Mn(VII) with herbicides, the reactions were studied at pH 6.0 and 9.0. Reaction conditions were same as were for the reactions of Fe(VI) with selected herbicides. However, before analyzing herbicides in the reaction mixtures, a solid phase extraction (SPE) process was carried out on a CHROMABOND® 12-point vacuum manifold. A sorbent column Strata C18E ( $55 \mu\text{m}$ ) was used, which was earlier washed three times by 3 mL of acetonitrile, and twice by 3% (v/v) acetonitrile in deionized water. The sample volume (2.0 mL) was introduced to the column, followed by washing by 2 mL 3% (v/v) acetonitrile in deionized water. The herbicide was eluted with acetonitrile and was subjected to analysis.

### 2.4. Analysis

The concentrations of ATZ and IDS were determined by ultra-performance liquid chromatography (UPLC) technique. The system used was Dionex Ultimate 3000 (Dionex) with UV-Vis detector and software CHROMELEON Chromatography Management System V 6.80 (Dionex). The column was Hibar® HR Purospher® STAR RP-18 (Merck) and the isocratic solvent mixture of 55% A and 45% B (A – 0.5% acetic acid in acetonitrile (v/v) and B – 0.5% acetic acid in distilled water (v/v)) at a flow rate  $0.3 \text{ mL/min}$  separated ATZ and IDS at 2.5 and 2.9 min. Injected volume was  $1 \mu\text{L}$  and the wavelength of detection was at 254 nm.

Degradation products of herbicides were analyzed by Acquity UPLC method, combined with high resolution tandem mass spectrometer with integrated ion mobility cell SYNAPT G2-S (Waters, Milford, USA). MassLynx V 4.1 software (SCN871, Waters) was used to evaluate the data. The chromatographic separation was

achieved on EC 150/2 NUCLEODUR C18 Gravity (1.8  $\mu\text{m}$ ) column using a binary gradient elution of mobile phases A and B. Mobile phase A was composed by 0.5% (v/v) acetic acid in deionized water while mobile phase B consisted of 0.5% (v/v) acetic acid in acetonitrile. The gradient profile was applied as follows: 0 min: 50% (v/v) B, 10 min: 80% (v/v) B, 12 min: 100% (v/v) B, 13 min: 100% (v/v) B, 13.5 min: 50% (v/v) B, 15 min: 50% (v/v) B. The flow rate was 0.3  $\text{mL min}^{-1}$  and 5  $\mu\text{L}$  was the injection volume. The following conditions for online mass spectrometric detection were used: electrospray ion source (Z-spray) at positive polarity, capillary voltage (3.0 kV), sampling cone voltage (40.0 V), source temperature (100  $^{\circ}\text{C}$ ), desolvation temperature (500  $^{\circ}\text{C}$ ), cone gas flow (100  $\text{L h}^{-1}$ ), desolvation gas flow (1000  $\text{L h}^{-1}$ ), collision energy (4 eV), scan time (0.2 s), time of interscan delay (0.02 s). Ramp of collision energy (20–50 eV) was used for collision induced dissociation (CID) in high energy MS scan and for targeted MS/MS experiments. A solution of leucine-enkephalin (200  $\mu\text{g mL}^{-1}$  in 50:50 acetonitrile:water + 0.1% formic acid (v/v)) was pumped into Lock Spray probe for lock mass correction. Lock spray spectrum was recorded at very 10 s and automatic on-line lock mass correction was applied.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Kinetics

Initially, the kinetic study of the oxidation of ATZ by Fe(VI) was carried out at pH 8.0. The rate expression for the reaction of Fe(VI) with ATZ can be expressed as Eq. (1).

$$-d[\text{Fe(VI)}]/dt = k[\text{Fe(VI)}]^m[\text{ATZ}]^n \quad (1)$$

where  $[\text{Fe(VI)}]$  and  $[\text{ATZ}]$  are the concentrations of Fe(VI) and ATZ,  $m$  and  $n$  are the orders of the reaction with respect to the concentrations of Fe(VI) and ATZ respectively, and  $k$  is the overall reaction rate constant. The reaction was studied under pseudo-order conditions with ATZ in excess, Eq. (1) can be re-written as:

$$-d[\text{Fe(VI)}]/dt = k_1[\text{Fe(VI)}]^m \quad (2)$$

where  $k_1 = k[\text{ATZ}]^n$ . The decrease in absorbance of Fe(VI) as a function of time could be fitted to single exponential decay (Fig. S1; see supplementary information), which indicates that the rate was first-order with respect to the concentration of Fe(VI), i.e.,  $m = 1$ . Similar single exponential decay of Fe(VI) was observed for the reaction of IDS with Fe(VI) (Fig. S2; supplementary information). Because numerous reactions of nitrogenous compounds with Fe(VI) showed first-order with respect to substrates, i.e.,  $n = 1$  [35], the rate law for the reaction between Fe(VI) and the herbicides (X) can then be expressed as:

$$-d[\text{Fe(VI)}]/dt = k_{\text{app}}[\text{Fe(VI)}][\text{X}] \quad (3)$$

where  $k_{\text{app}}$  is the apparent second-order rate constant.

Next, the  $k_{\text{app}}$  ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) for the reactions of Fe(VI) with herbicides were determined at various pH values and the results are shown in Fig. 2; decrease in pH increased the reactivity of Fe(VI) with both the herbicides. Since ATZ and IDA have no protonation equilibrium in the pH range studied ( $\text{p}K_{\text{a}}(\text{ATZ}) = 1.68\text{--}1.71$ ;  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{IDS}) = 3.22 \pm 0.06$  [36]), therefore, the trends in rates with pH of Fig. 2 are related to protonation of Fe(VI). The protonation form of Fe(VI) ( $\text{HFeO}_4^-$ ) has a larger spin density on the oxo ligand than the un-protonated form ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) thus causing the increase in oxidation ability of protonated Fe(VI) [37]. In the present study, the proportion of  $\text{HFeO}_4^-$  increased with decreasing pH, therefore, rates of the reactions also increased when pH of the reaction solution decreased from 9.0 to 6.0. This is consistent with the earlier recorded reactions of Fe(VI) with a wide range of substrates [17,23].

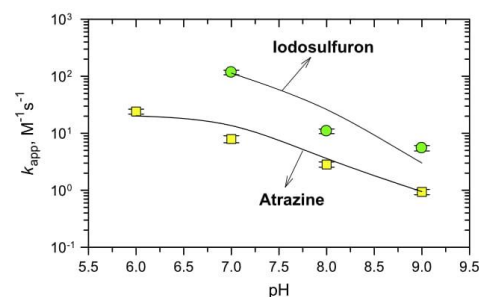
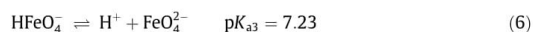
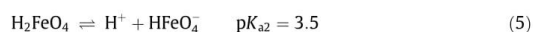


Fig. 2. Apparent second-order rate constants,  $k_{\text{app}}$ , as a function of pH for the oxidation of atrazine and iodosulfuron at 25  $^{\circ}\text{C}$ .

The variation of  $k$  values with pH was analyzed quantitatively using acid–base equilibria of Fe(VI) and herbicides (X) (Eqs. (4)–(8)) [38,39].



In the pH range studied for the reaction between Fe(VI) and X, the four species of Fe(VI) (i.e.,  $\text{H}_3\text{FeO}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{HFeO}_4^-$ , and  $\text{FeO}_4^{2-}$ ) could possibly react with species X. In the pH range of the studied reaction (i.e. pH 6.0–9.0), only  $\text{HFeO}_4^-$  and  $\text{FeO}_4^{2-}$  could be involved significantly in the oxidation of X. The  $k$  can thus be written as

$$k = k_1 \cdot \alpha_{\text{HFeO}_4^-} + k_2 \cdot \alpha_{\text{FeO}_4^{2-}} \quad (7)$$

where  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants for the reactions of  $\text{HFeO}_4^-$  and  $\text{FeO}_4^{2-}$  with X, respectively. The fractions,  $\alpha_{\text{HFeO}_4^-}$  and  $\alpha_{\text{FeO}_4^{2-}}$  of  $\text{HFeO}_4^-$  and  $\text{FeO}_4^{2-}$  species, respectively, can be determined as

$$\alpha_{\text{HFeO}_4^-} = [\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K_{\text{a}3}) \quad \text{and} \quad \alpha_{\text{FeO}_4^{2-}} = K_{\text{a}3}/([\text{H}^+] + K_{\text{a}3}) \quad (8)$$

where the value of  $K_{\text{a}3} = 10^{-7.23}$  (see Eq. (6)). The experimental data of Fig. 2 were fitted using the Eq. (7). A non-linear regression of the data gave the rate constants for ATZ as  $k(\text{HFeO}_4^- + \text{ATZ}) = (2.1 \pm 0.4) \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k(\text{FeO}_4^{2-} + \text{ATZ}) = (6.0 \pm 0.9) \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; solid line fitted reasonable well the experimental data (see Fig. 2). The experimental data for the oxidation of IDS could be described using only the reaction of protonated Fe(VI) with IDS (a solid line in Fig. 2) and the rate constant was determined as  $k(\text{HFeO}_4^- + \text{IDS}) = (1.8 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The IDS was much more reactive with Fe(VI) than ATZ (Fig. 2);  $\text{HFeO}_4^-$  species had an order of magnitude faster reactivity with IDS than ATZ. A molecule of IDS contains sulfonamide and amido moieties whereas ATZ structure comprises secondary amines sites for potential attack by Fe(VI). Higher reactivity of Fe(VI) with sulfonamides than secondary amines has also been observed in an earlier work [40]. The difference in reactivity of Fe(VI) with ATZ and IDS is related to presence of similar moieties in different electronic environment in the structures of the two molecules.

#### 3.2. Removal studies

Initially, the oxidation of ATZ by Fe(VI) was conducted at a weighted ratio of 10:1 (Fe(VI):ATZ) at pH 8.0 when ~60% removal of ATZ was observed (Fig. S3, supplementary information). In order to enhance ATZ removal, the weighted ratio of 20:1 was applied, which related to a molar ratio of 75:1 ( $[\text{Fe(VI)}]:[\text{ATZ}]$ ) when almost



complete degradation of ATZ was attained (Fig. 3a); changing the pH of the solution reaction did not significantly affect the removal efficiency. Under the conditions for the results shown in Fig. 3a, the half-lives of the reaction, calculated from the determined rate constants of the reaction, varied from 1.6 s to 40 s while pH increased from 6.0 to 9.0, therefore, removal of ATZ by Fe(VI) was complete in less than 5 min and no further increase in removal of ATZ was discerned (Fig. 3a).

Removal of IDS by Fe(VI) was initially sought at a weighted ratio of 10:1 and pH 8.0, which corresponds to a molar ratio of 50:1 ([Fe(VI)]:[IDS]); Fe(VI) could remove IDS within 5 min. (Fig. S4, supplementary information). The half-life of the oxidation of IDS by Fe(VI) under this experiment, obtained from using the kinetic results of Fig. 2, was calculated as 35 s, therefore, removal of IDS was nearly instantaneous. With the decreased amount of Fe(VI) when molar ratio of the reaction was 2:1 ([Fe(VI)]:[IDS]) degradation of IDS was more than 90% in 5 min (Fig. 3b). This further reaffirmed the rapid reaction between Fe(VI) and IDS thus resulting in high removal efficiency in a shorter time. Similar removal results were observed at other pH (Fig. 3b); high efficiency of Fe(VI) is supported by the half-lives of oxidation of IDS by Fe(VI) ranging from 0.4 to 70 s in the pH interval of 6.0–9.0.

The comparative removal efficiency of herbicides by Fe(VI) and Mn(VII) are shown in Fig. 3c and d; Fe(VI) had higher removal than Mn(VII) (Fig. 3a vs c and b vs d). Fe(VI) has higher oxidation capacity than Mn(VII), which could also be seen in relative redox potentials of oxidants. The redox potentials of Fe(VI) are 2.2 V and 0.77 V under acidic and basic conditions, respectively. Comparatively, redox potentials for Mn(VII) are 1.68 V and 0.57 V for acid and basic medium, respectively [41]. Additionally, difference in attacks of oxidants on the moieties of herbicides may be responsible for

less removal achieved by Mn(VII) than Fe(VI). Mn(VII) showed almost no reactivity with sulfonamide moiety (e.g. sulfamethoxazole), but had significant reactivity with amine containing compound (e.g. trimethoprim) [42]. This may explain the higher removals of ATZ by Mn(VII) than that of IDS.

### 3.3. Product studies

The main oxidation products of ATZ and IDS at pH 7.0 were identified by UPLC/MS<sup>2</sup> measurements in which weight ratios (based on iron) were 20:1 and 2:1 for ATZ and IDS, respectively. In the chromatogram, an ion *m/z* 230.0803 was observed with a shorter retention time than atrazine (RT = 1.55 min, atrazine RT = 2.64 min) suggesting higher polarity of the oxidized product than the parent molecule (ATZ). The acquired MS spectra for the oxidation of ATZ were collected in the positive mode; ion was separated and fragmented (Fig. S5; supplementary information). The formation of the product from the hydrolytic mode was not considered due to a very slow reaction (half-life is several days) [43].

The ion *m/z* 230.0803 as an oxidized product indicates the addition of oxygen atom to the ATZ during oxidation by Fe(VI). Significantly, no dechlorination of the aromatic structure of ATZ occurred. The observed mass of the product suggests that the oxidation of the side alkyl chain of ATZ occurs generating carbonyls, either an aldehyde or a keto group (Fig. 4a). Such a step has earlier been ascribed in the photodegradation of ATZ and in the oxidation carried out by ozone and hydroxyl radical [44,45]. It appears that Fe(VI) preferably attacked on ethyl group compared to relatively bulky isopropyl moiety (Fig. 4). This would be similar to hydroxyl radical which oxidizes ethyl group of ATZ four times more likely

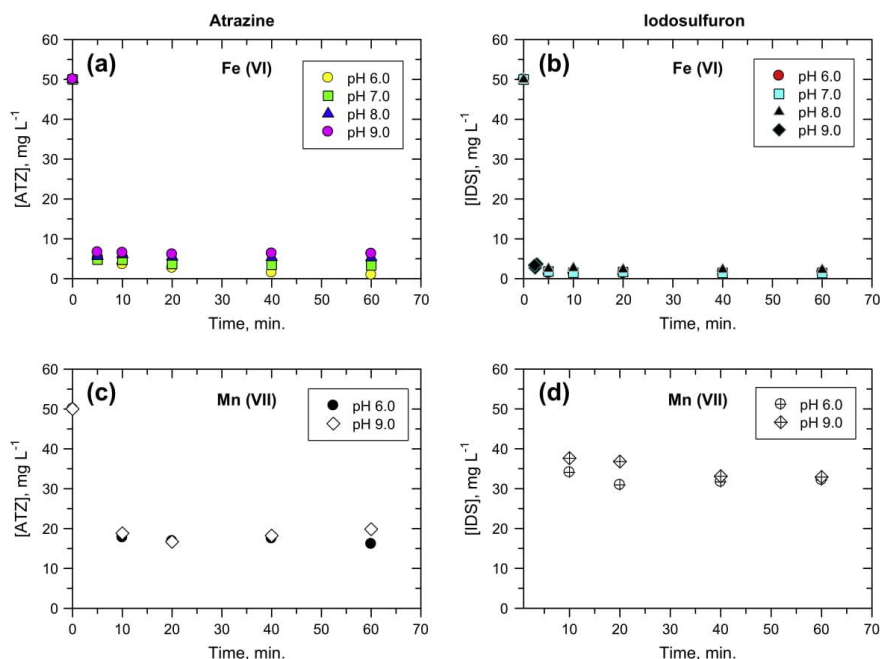


Fig. 3. Removal of pesticides by Fe(VI) and Mn(VII) as a function of time at different pH. (a) [Fe(VI)]:[ATZ] = 20:1; (b) [Fe(VI)]:[IDS] = 2:1; (c) [Mn(VII)]:[ATZ] = 20:1, and (d) [Mn(VII)]:[IDS] = 2:1.

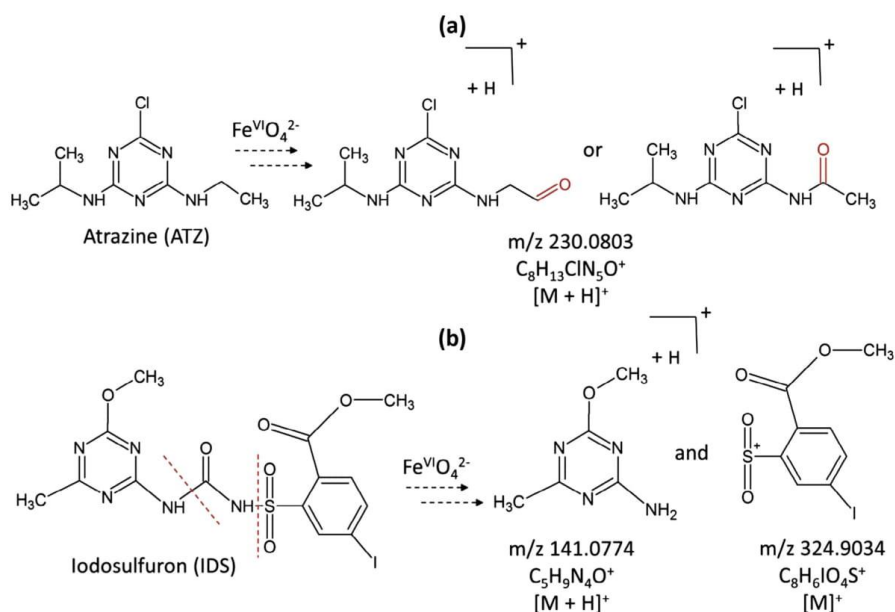


Fig. 4. Principle pathways of the oxidation of ATZ (a) and IDS (b) by Fe(VI) at pH 7.0.

than isopropyl moiety similar alkyl chain oxidation has been proposed for the oxidation of ATZ [2,46].

In the reaction mixture emanating from Fe(VI) and IDS reaction, quasimolecular ions at  $m/z$  141.0774 and  $m/z$  324.9034 were found (Fig. 4b). Both were chromatographically separated and were eluted at shorter retention times than the parent IDS. In the MS/MS CID spectra of ions, two ions at  $m/z$  141.0774 and  $m/z$  100.0523 (6-methoxy-1,3,5-triazine-2,4-diamine, difference from theoretical mass 12.0 ppm) were observed (Fig. S6; supplementary information). Fragmentation of the other ion represents unambiguously the loss of sulfur dioxide (formation of ion at  $m/z$  260.9417) (Fig. S6) thus yielding an iodobenzene-ylum and methoxycarbonylbenzene-ylum. The formation of ions, shown in Fig. 4b, indicates that the observed products resulted from the iodosulfuron fission. An alternate possibility of fission due to the hydrolysis, after the addition of solid Fe(VI) to the solution of IDS, was ruled out by conducting independent experiments; no significant hydrolysis (or degradation) of IDS occurred when Fe(VI) was absent in the solution (Fig. S7; supplementary information). A proposed degradation pathway may entail an oxidative attack of Fe(VI) on the nitrogen atoms at the central part of the IDS molecule (Fig. 4b); the ensuing products suggest the cleavage of both S–N and C–N bonds of IDS. Cleavage of such bonds of IDS has also been suggested in the photocatalytic degradation of IDS [47].

#### 4. Conclusions

The kinetics of the oxidation of ATZ and IDS with Fe(VI) showed non-linear decrease in the  $k_{\text{app}}$  with increase in pH. The species-specific rate constants were quantitatively determined using acid–base equilibrium of Fe(VI); the decrease in reactive protonation form of Fe(VI) ( $\text{HFeO}_4^-$ ) explained the pH dependence in rates. Fe(VI) reacted faster with IDS than ATZ ( $k(\text{Fe(VI)} + \text{IDS}) > k(\text{Fe(VI)} + \text{ATZ})$ ); sulfonamide functionality in IDS appears to be largely responsible for this order of reactivity of Fe(VI). Fe(VI) had higher removal efficiency of herbicides than Mn(VII) under same conditions. The analysis of products suggested that the relative arrangement of moieties in ATZ and IDS influenced the degradation by Fe(VI). Overall, Fe(VI) is an effective oxidative agents and degradation of herbicides by Fe(VI) can be accomplished within minutes in treatment processes.

Overall, Fe(VI) is an effective oxidative agents and degradation of herbicides by Fe(VI) can be accomplished within minutes in treatment processes.

#### Disclaimer

The U.S. Environmental Protection Agency, through its Office of Research and Development, funded and managed, or partially funded and collaborated in, the research described herein. It has been subjected to the Agency's administrative review and has been approved for external publication. Any opinions expressed in this paper are those of the author(s) and do not necessarily reflect the views of the Agency, therefore, no official endorsement should be inferred. Any mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement or recommendation for use.

#### Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Education for Competitiveness, European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155), the support by the Technology Agency of the Czech Republic "Competence Centers" (TE01020218), internal student grant IGA PrF 2014017 of Palacký University and the support by the project LO1305 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

## Appendix A. Supplementary material


Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.024>.

## References

- [1] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51.
- [2] O. Sacco, V. Vaiano, C. Han, D. Sannino, D.D. Dionysiou, Photocatalytic removal of atrazine using N-doped TiO<sub>2</sub> supported on phosphors, *Appl. Catal. B: Environ.* 164 (2015) 462–474.
- [3] K.R. Solomon, J.A. Carr, L.H. Du Preez, J.P. Giesy, R.J. Kendall, E.E. Smith, G.J. Van Der Kraak, Effects of atrazine on fish, amphibians, and aquatic reptiles: a critical review, *Crit. Rev. Toxicol.* 38 (2008) 721–772.
- [4] L. Ma, R.F. Spalding, Herbicide persistence and mobility in recharge lake watershed in York, Nebraska, *J. Environ. Qual.* 26 (1997) 115–125.
- [5] J.A. Rusiecki, A. De Roos, W.J. Lee, M. Dosemeci, J.H. Lubin, J.A. Hoppin, A. Blair, M.C.R. Alavanja, Cancer incidence among pesticide applicators exposed to Atrazine in the agricultural health study, *J. Natl. Cancer Inst.* 96 (2004) 1375–1382.
- [6] J.P. Lasserre, F. Fack, T. Serchi, D. Revets, S. Planchon, J. Renaut, L. Hoffmann, A. C. Gutleb, C.P. Muller, T. Bohn, Atrazine and PCB 153 and their effects on the proteome of subcellular fractions of human MCF-7 cells, *Biochim. Biophys. Acta-Proteins Proteomics* 2012 (1824) 833–841.
- [7] I. De La Casa-Resino, A. Valdehita, F. Soler, J.M. Navas, M. Pérez-López, Endocrine disruption caused by oral administration of atrazine in European quail (*Coturnix coturnix coturnix*), *Comp. Biochem. Physiol. -C Toxicol. Pharmacol.* 156 (2012) 159–165.
- [8] L.A. Cragin, J.S. Kesner, A.M. Bachand, D.B. Barr, J.W. Meadows, E.F. Krieg, J.S. Reif, Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water, *Environ. Res.* 111 (2011) 1293–1301.
- [9] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Iodosulfuron degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: kinetic and reactional pathway investigations, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 279–290.
- [10] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, *Chemosphere* 99 (2014) 19–23.
- [11] H. Kim, Y.S. Hwang, V.K. Sharma, Adsorption of antibiotics and iopromide onto single-walled and multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 23–27.
- [12] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641.
- [13] X. Fan, J. Restivo, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, A.A. Lapkin, The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 66–76.
- [14] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: kinetics, reaction products and transformation mechanisms, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 491–500.
- [15] E.V.D. Santos, C. Sáez, C.A. Martínez-Huitle, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine, *Electrochem. Commun.* 55 (2015) 26–29.
- [16] C.P. James, E. Germain, S. Judd, Micropollutant removal by advanced oxidation of microfiltered secondary effluent for water reuse, *Sep. Purif. Technol.* 127 (2014) 77–83.
- [17] V.K. Sharma, R. Zboril, R.S. Varma, Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 182–191.
- [18] R. Prucek, J. Tucek, J. Kolarik, I. Huskova, J. Filip, R.S. Varma, V.K. Sharma, R. Zboril, Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2319–2327.
- [19] J.Q. Jiang, Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 165–177.
- [20] J.Q. Jiang, The role of ferrate(VI) in the remediation of emerging micropollutants: a review, *Desalin. Water Treat.* 55 (2015) 825–835.
- [21] Z. Zhou, J.Q. Jiang, Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate(VI): performance, kinetic studies and identification of oxidation products, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106 (2015) 37–45.
- [22] Z. Zhou, J.Q. Jiang, Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate(VI), *Chemosphere* 119 (2015) S95–S100.
- [23] A. Karlisa, G.A.D. De Vera, M.C. Dodd, J. Park, M.P.B. Espino, Y. Lee, Ferrate(VI) oxidation of β-lactam antibiotics: reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 10380–10389.
- [24] G.A.K. Anguandah, V.K. Sharma, V.R. Panditi, P.R. Gardinali, H. Kim, M.A. Oturan, Ferrate(VI) oxidation of propranolol: kinetics and products, *Chemosphere* 91 (2013) 105–109.
- [25] V.K. Sharma, F. Liu, S. Tolan, M. Sohn, H. Kim, M.A. Oturan, Oxidation of β-lactam antibiotics by ferrate(VI), *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 446–451.
- [26] Y. Lee, J. Yoon, U. von Gunten, Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)), *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8978–8984.
- [27] A. Al-Abduly, V.K. Sharma, Oxidation of benzothiophene, dibenzothiophene, and methyl-dibenzothiophene by ferrate(VI), *J. Hazard. Mater.* 279 (2014) 296–301.
- [28] R. Zboril, M. Andrlje, F. Oplustil, L. Machala, J. Tucek, J. Filip, Z. Marusak, V.K. Sharma, Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 126–130.
- [29] W. Gan, V.K. Sharma, X. Zhang, L. Yang, X. Yang, Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination, *J. Hazard. Mater.* 292 (2015) 197–204.
- [30] K. Osathaphan, P. Tiyantong, R.A. Yngard, V.K. Sharma, Removal of cyanide in Ni(II)-cyanide, Ni(II)-cyanide-EDTA, and electroplating rinse wastewater by ferrate(VI), *Water Air Soil Pollut.* 219 (2011) 527–534.
- [31] J. Filip, R.A. Yngard, K. Siskova, Z. Marusak, V. Ettler, P. Sajdl, V.K. Sharma, R. Zboril, Mechanisms and efficiency of the simultaneous removal of metals and cyanides by using ferrate(VI): crucial roles of nanocrystalline iron(III) oxyhydroxides and metal carbonates, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 10097–10105.
- [32] W. Jiang, L. Chen, S.R. Batchu, P.R. Gardinali, L. Jasa, B. Marsalek, R. Zboril, D.D. Dionysiou, K.E. O'Shea, V.K. Sharma, Oxidation of microcystin-LR by ferrate (VI): kinetics, degradation pathways, and toxicity assessment, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 12164–12172.
- [33] V.K. Sharma, Disinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater: a review, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 225–232.
- [34] M. Brigante, C. Emmelin, L. Previtera, R. Baudot, J.M. Chovelon, Abiotic degradation of iodosulfuron-methyl-ester in aqueous solution, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 5347–5352.
- [35] V.K. Sharma, Oxidation of nitrogen containing pollutants by novel ferrate(VI) technology: a review, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 45 (2010) 645–667.
- [36] R. Loos, R. Niessner, Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis-ultraviolet detection, *J. Chromatogr. A* 835 (1999) 217–229.
- [37] T. Kamachi, T. Kouno, K. Yoshizawa, Participants of multioxidants in the pH dependence of the reactivity of ferrate(VI), *J. Org. Chem.* 70 (2005) 4380–4388.
- [38] V.K. Sharma, S.K. Mishra, N. Nesnas, Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) [Fe<sup>VI</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>], *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7222–7227.
- [39] V.K. Sharma, C.R. Burnett, F.J. Millero, Dissociation constants of monoprotic ferrate(VI) ions in NaCl media, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2059–2062.
- [40] C. Kim, V.R. Panditi, P.R. Gardinali, R.S. Varma, H. Kim, V.K. Sharma, Ferrate promoted oxidative cleavage of sulfonamides: kinetics and product formation under acidic conditions, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 307–316.
- [41] V.K. Sharma, *Oxidation of Amino Acids, Peptides, and Proteins*, Wiley Inc., New Jersey, USA, 2013.
- [42] L. Hu, H.M. Martin, T.J. Strathmann, Oxidation kinetics of antibiotics during water treatment with potassium permanganate, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6416–6422.
- [43] Z.-F. Lei, C.-M. Ye, X.-J. Wang, Hydrolysis kinetics of atrazine and influence factors, *J. Environ. Sci.* 13 (2001) 99–103.
- [44] A.B. Baranda, O. Fundazuri, I. Martínez De Marañón, Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water by pulsed light technology, *J. Photochem. Photobiol. A* 286 (2014) 29–39.
- [45] J.L. Acero, K. Stemmler, U. Von Gunten, Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 591–597.
- [46] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 45–54.
- [47] M. Sleiman, C. Ferronato, B. Fenet, R. Baudot, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Development of HPLC/ESI-MS and HPLC/1H NMR methods for the identification of photocatalytic degradation products of iodosulfuron, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2957–2966.

## Příloha 2

# UŽITNÝ VZOR

(19) ČESKÁ REPUBLIKA	(21) Číslo přihlášky: <b>2018-34691</b> (22) Přihlášeno: <b>12.02.2018</b> (47) Zapsáno: <b>27.03.2018</b>	(11) Číslo dokumentu: <b>31 663</b> (13) Druh dokumentu: <b>U1</b> (51) Int. Cl.: <b>C01G 49/00</b> (2006.01)
  ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ		
(73) Majitel: Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ  (72) Původce: Mgr. Petr Zajíček, Olomouc, Nová Ulice, CZ Mgr. Jan Filip, Ph.D., Příkazy, CZ prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D., Olomouc, Hejčín, CZ  (74) Zástupce: HARBER IP s.r.o., Na bělidle 64/3, 150 00 Praha 5, Smíchov		
(54) Název užitného vzoru: <b>Kompozit ferátu</b>		

**CZ 31663 U1**

## Příloha 3

### Glutathione Adorned Maghemite: Magnetically Separable Sorbent with Extraordinary Efficiency of Hexavalent Chromium Removal

Petr Zajíček,<sup>a</sup> Jan Kolařík,<sup>a</sup> Josef Kašík,<sup>a</sup> Petr Novák,<sup>a</sup> Martin Petr,<sup>a</sup> Rajender S. Varma,<sup>b</sup>  
Manoj B. Gawande,<sup>a,\*</sup> and Radek Zbořil<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, Šlechtitelů 27/G, 783 71 Olomouc, Czech Republic.

<sup>b</sup>Sustainable Technology Division, National Risk Management Research Laboratory, US Environmental Protection Agency (EPA), 26 West Martin Luther King Drive, MS 443, Cincinnati, Ohio, 45268, USA.

#### ABSTRACT

Maghemite magnetic nanoparticles (NPs) adorned with glutathione (GSH) were synthesized without any additives or additional source of linkers. The morphology and structure of these NPs were examined by XRD, HRTEM-STEM, FTIR and Mössbauer measurements to monitor the interaction of glutathione on the surface of maghemite. Relatively benign and inexpensive, maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and maghemite-glutathione ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH) nanoparticles were used as adsorbents for the removal of hexavalent chromium in water solution and the amount of total chromium was monitored by atomic absorption spectroscopy. Among the studied entities  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH displayed the maximum removal capacity (95%) of the chromium in 5 minutes that meets the WHO regulation limit in drinking water. The total removal capacity of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH amounted to 295.7 mg·g<sup>-1</sup>, which is one of the highest values reported for chromium removal by any iron-oxide based material. Undoubtedly,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH represents environmentally friendly and highly efficient sorbent enabling the repetitive use without the loss of removal capacity after the magnetic separation.

**Keywords** - iron oxides, functionalized maghemite, coated maghemite, maghemite-glutathione, chromium removal

#### INTRODUCTION

Chromium (trivalent and hexavalent) is heavy metal which is abundantly used in various industries including chemical manufacturing, metallurgy, leather tanning and electroplating.<sup>1</sup> Both valence states of chromium are stable, however with dramatically different properties; hexavalent chromium Cr(VI) constitutes an environmental threat due to

its high toxicity, carcinogenicity and other adverse effects. These are predominantly caused by the formation of free radicals and intermediates Cr(V) and Cr(IV) during cellular reduction<sup>2</sup> in addition to the inherently high oxidative properties. Inhalation and skin contact of materials containing hexavalent chromium can induce asthma, bronchitis, pneumonitis, allergies, dermatitis and dermal necrosis;<sup>3</sup> it easily diffuses as  $\text{CrO}_4^{2-}$  or  $\text{HCrO}_4^-$  through cell membranes. Conversely, trivalent chromium is 500 to 1000 times less toxic to a living cell<sup>4</sup> and it is biologically essential to mammalian metabolism of glucose, lipids and proteins.<sup>5</sup> The maximum contaminant level of hexavalent chromium in drinking water is  $0.05 \text{ mg.L}^{-1}$  according to World Health Organizations (WHO) regulations.<sup>6</sup> Although trivalent chromium is less toxic, it constitutes potential threat for drinking water if it is transformed to hexavalent chromium under oxidative conditions (for example during water purifications processes).<sup>7</sup> From this perspective monitoring of total chromium in drinking water is desirable and it is reflected in water limits. U. S. EPA Drinking Water Regulations limit is  $0.1 \text{ mg.L}^{-1}$  for total chromium.<sup>8</sup>

Various techniques are presently deployed to remove hexavalent chromium from water, the most common being reduction and precipitation, photocatalytic reduction, ion exchange and adsorption for the removal of Cr(VI).<sup>9</sup> The reducing agents used to remove Cr(VI) include ferrous sulfate,<sup>10</sup> ferrous ion,<sup>11</sup> siderite,<sup>12</sup> soil fulvic acid<sup>13</sup> or zero-valent iron.<sup>14</sup> Unfortunately, when only a reducing agent is used, a large quantity of precipitated waste products requires another separation step which makes the whole process more tedious and time-consuming.<sup>15</sup> Avoiding this step results in presence of residual trivalent chromium with potential risk to be converted back. Photocatalytic reduction of Cr(VI) provides promising alternative<sup>16</sup>, but requirement of the source of light increases operational costs. In case of the ion-exchange application, instability of ion-exchange resins due to oxidation by hexavalent chromium constitutes an unavoidable drawback.<sup>17</sup> Conversely, adsorption processes are considered as one of the most promising techniques and the intense interest centers around developing low cost and effective sorbents. In addition, potential of solid adsorbents to be regenerated and recycled has also made this process more effective.

The recent progress in the field of nanotechnology has implied the utility of several nanomaterials for water purification as well as other environmental applications. The unique influence of size and morphology on their chemical and physical properties has already demonstrated the prospect of such materials for different applications. In relation to removal of hexavalent chromium as well as other toxic materials, the surface area of the nanomaterials in conjunction with their potential of incorporation of different functionalities using simple

strategies have made these materials promising. Among the available choices, magnetic iron oxide nanoparticles (NPs) with spinel structures (magnetite and maghemite) have been utilized as adsorbents for efficient water treatment. Lee et al reported mixed  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  with the removal capability 35.0 mg/g for hexavalent chromium.<sup>18</sup> For bare maghemite 19.2 mg/g and for bare magnetite 43.6 mg/g were determined<sup>19,20</sup>

Increasing interest regarding these materials is resulting from their environmentally friendly properties, high superficial adsorbent area, easy synthesis and convenient separation technique using an external magnetic field. Surface functionalization of bare magnetic nanoparticles by different functional groups or polymeric materials is one of the most common strategies to prevent aggregation processes and to enhance the adsorption of the incoming species. For example polyethyleneimine-iron oxide-biosorbent<sup>21</sup> reached the adsorption capacity 280.1 mg/g. On the other hand, coating of nanoparticles by species like silica, hydrocarbons or polymers increases the particle size and value of magnetic saturation drops.<sup>22</sup> The choice of amino-acid-based compounds as surface functionalities constitutes promising alternative. Coating of iron oxide nanoparticles by histidine, tyrosine, L-arginine, L-lysine, L-glycine and L-glutamic acid was reported,<sup>23,24</sup> cysteine-ferrite composite was applied in catalysis<sup>25</sup> and cysteine-magnetite in chromium and lead removal.<sup>26</sup> In this respect functionalization of maghemite nanoparticles by amino acids to enhance removal capacity of metal was revealed.<sup>27</sup>

In continuation of our research endeavour for the design and synthesis of earth-abundant iron oxides and their sustainable catalytic and environmental applications we herein report on the unprecedented Cr(VI) removal efficiency by glutathione-decorated maghemite nanoparticles ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  respectively). Glutathione is a tripeptide (L- $\gamma$ -glutamyl-L-cysteinyl-glycine, GSH) acting as important reductant in biological systems. Functional groups -SH, -NH<sub>2</sub>, -COOH exhibit strong coordination towards to heavy metal ions.<sup>26</sup> GSH decorated iron oxide nanoparticles were utilized in separation of proteins<sup>28</sup> or catalysis.<sup>29</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-GSH}$  composite was tested successfully for lead removal.<sup>30</sup>

Inspired by those studies, we envision  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  offering unique advantages: i) highly efficient adsorption assisted by the GSH surface, ii) reduction of the adsorbed Cr(VI), iii) easy separation due to magnetic properties and finally iv) superior recyclability due to lesser chance of aggregation.

## MATERIALS AND METHODS

### **Materials and reagents.**

All the chemicals purchased were used without any further purification. Potassium chromate ( $K_2CrO_4$ ), hydrochloric acid (HCl, 35%), phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ), sodium hydroxide (NaOH), methanol ( $CH_3OH$ ) and ethanol ( $CH_3CH_2OH$ ) were obtained from Penta. Ammonium ferrous sulfate ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ), ferric chloride ( $FeCl_3$ ), sodium borohydride ( $NaBH_4$ ) and glutathione were purchased from Sigma Aldrich. Standards and reaction solutions were prepared with deionized water (Aqual 29-2).

### **Synthesis of maghemite NPs.**

In a typical preparation, ammonium ferrous sulfate ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) and ferric chloride ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) solutions were mixed in molar ratio 1:2 and the solution was kept at 80 °C for 10 minutes. The solution of  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH was heated at 75°C. Consequently, the salts solution was dripping slowly to hydroxide under medium stirring; immediate formation black coloured particles of iron oxides ensued. The product was magnetically separated and rinsed five-times by water and five-times by ethanol. After final magnetic separation nanoparticles were 30 minutes dried in vacuum dryer at 50°C.

### **Maghemite functionalization ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ).**

Maghemite (0.2 g) was dispersed in water (7 mL) and ethanol (3 mL) and sonicated for 5 min. Glutathione (reduced form, 0.2 g) were dissolved in water (5 mL) and sonicated for 5 min. This solution was added to maghemite NPs solution and consequently sonicated for 2 h. The product was magnetically separated and rinsed five-times by water and five-times by ethanol. After final magnetic separation nanoparticles were 30 minutes dried in vacuum dryer at 50°C.

**Adsorption of chromium (VI) by maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and functionalized maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ).** In a typical run, weighted amount of adsorbents ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ) was added to an aqueous solution (100 mL) of potassium chromate (concentration of 0.5 - 100  $\text{mg.L}^{-1}$ ). The pH values were adjusted as early as possible using a solution of  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  hydrochloric acid or sodium hydroxide depending on the required pH. After defined time the solution was filtered by syringe membrane Nylon (PA) filters (0.2  $\mu\text{m}$ , Fisher Scientific) and diluted by deionized water before AAS measurement in calibration range.

### **Determination of total chromium by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).**

The monitoring of chromium concentration during experiments was performed by atomic absorbance spectrometer ContrAA 600 (Analytik Jena) with electro-thermal atomization (ETA) and CCD detector. The continual source of radiation was xenon lamp (185-900 nm);



monochromator grid with resolution 2 pm/200 nm was used. The atomization temperature used was 2300 °C and argon was an inert gas in furnace. Calibration was carried out using chromium standards between the concentration range 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  to 25  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . The limit of detection was computed as 1.075  $\mu\text{g.L}^{-1}$  whereas limit of determination was taken as 4.456  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

#### **Characterization techniques**

X-ray diffraction patterns of all measured samples were captured employing the X`Pert PRO MPD diffractometer (PANalytical) in Bragg-Brentano geometry. The diffractometer is equipped with iron filtered Co  $K_{\alpha}$  radiation source ( $\lambda=0.178901$  nm) and fast X`Celerator detector. The samples were prepared on the zero-background Si slide and measured with step size  $0.0167^{\circ}$  and scan speed  $0.5^{\circ}/\text{min}$ . The SRM640 (Si) and SRM660 (LaB6) from NIST were used to evaluate the line positions and instrumental line broadening, respectively. The High Score Plus software in conjunction with PDF4+ and ICSD database were used to process the diffraction patterns. For TEM analysis, each sample in small eppendorf tube was added to purified ethanol and sample was ultra-sonicated for 5 minutes. Suspensions were dropped on copper grid with holey carbon film and dried on the air. Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis was performed by JEOL JEM 2010F at 160 kV of accelerating voltage. Microscopic images were obtained by HRTEM TITAN 60-300 with X-FEG type emission gun, operating at 80 kV. This microscope is equipped with Cs image corrector and a STEM high-angle annular dark-field detector (HAADF). The point resolution is 0.06 nm in TEM mode. The elemental mappings were obtained by STEM-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) with acquisition time 20 min. For HRTEM analyses, the powder samples were dispersed in ethanol and ultrasonicated for 5 min. One drop of this solution was placed on a copper grid with holey carbon film. The sample was dried at room temperature. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of all studied samples were measured at room and low temperature (300K; 5K) employing a MS2007 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique,<sup>31,32</sup> operating at a constant acceleration mode and equipped with a  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  source. The acquired Mössbauer spectra were processed using the MossWinn software program.<sup>33</sup> The isomer shift values were referred to  $\alpha$ -Fe foil sample at room temperature. Low temperature measurements were performed in external magnetic field parallel to  $\gamma$ -rays in Spectromag cryomagnetic system (Oxford Instruments). Powder samples were mounted to the sample holder by the double-sided tape (SCOTCH). The XPS measurements were carried out with the PHI 5000 VersaProbe II XPS system (Physical Electronics) with monochromatic Al- $K_{\alpha}$  source (15 kV, 50 W) and photon energy of 1486.7 eV. All the spectra were measured

in the vacuum of  $1.3 \times 10^{-7}$  Pa and at the room temperature of 22 °C. The analyzed area on each sample was spot of 200  $\mu\text{m}$  in diameter. The high-resolution spectra were measured with pass energy of 23.500 eV and electronvolt step of 0.8 eV. Dual beam charge compensation was used for all measurements. The spectra were evaluated with the MultiPak (Ulvac - PHI, Inc.) software. All binding energy (BE) values were referenced to the carbon peak C1s at 284.80 eV. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra were recorded using Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR spectrophotometer within the region of 4000–600 $\text{cm}^{-1}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Characterization of magnetic NPs.

In X-ray diffraction (XRD) patterns of the two samples, namely  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ , wide diffraction lines corresponding to the cubic spinel structures of maghemite or magnetite<sup>34</sup> are clearly visible (Figure 1). Parameters derived by Rietveld refinement are summarized in Table S1, implicating the presence of maghemite phase. Moreover, results of low temperature in field  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer measurements of both samples confirm that all the materials, studied herein, consist of pure and stoichiometric maghemite nanoparticles. Figure 2 shows relevant Mössbauer spectrum measured at 5 K and in an external magnetic field 5 T. Each spectrum exhibits two sub-spectra for tetrahedral (T) and octahedral (O) sites where the ratio of T and O positions is 5/3. This ratio corresponds to the stoichiometric form of maghemite. The hyperfine parameters of Mössbauer spectra are denoted in Table S2.

Additional information regarding shell property of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  was obtained compared to the average hyperfine magnetic results of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NPs. For precursor sample ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) the average hyperfine magnetic field was calculated to be 34.6 T, while for  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  it was 31.7 T (Figure S1). This information corresponds with creating of compact thin shell by glutathione which acts as a diamagnetic material on the surface of the nanoparticle. The hyperfine parameters of Mössbauer spectra at room temperature are denoted in Table S3. The chemical composition was confirmed by FTIR spectra in the range of 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3). Peak at 610  $\text{cm}^{-1}$  has been identified as iron oxide Fe-O vibration and it appears in the both samples. Peaks assigned to the carboxylic group were observed at 2981  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 1402  $\text{cm}^{-1}$  (O-H) and 1251  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). Spectra shows characteristic peak of amidic carbonyl

group at  $1648\text{ cm}^{-1}$  and band at  $1080\text{ cm}^{-1}$  is attributed to C-N bond in amine group. Characteristic peak at  $2360\text{ cm}^{-1}$  is related to gaseous  $\text{CO}_2$ , the common atmospheric impurity. Absence of thiol group with characteristic weak band at  $2550\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$  in spectrum implies creating of disulfidic bond or more likely linking of GSH molecules on maghemite surface mediated by the thiol group.

In order to obtain morphological information about the samples, transmission electron microscopy (TEM) was performed. TEM images showed globular morphology of all the samples having sizes around  $10\text{-}20\text{ nm}$  (Figure 4). Additionally, high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images with chemical mapping for Fe, O and S established near homogeneous layer of glutathione molecules on the maghemite surface (see confirmation of sulfur in Figure 4e). In this respect compact glutathione shell of well characterized  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  NPs unambiguously proved presence of relatively high amount of glutathione.

#### **Removal of hexavalent chromium**

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  materials were evaluated for their ability to remove hexavalent chromium from aqueous solutions (Figure 5a). The initial concentration of Cr(VI) was kept at  $0.5\text{ mg.L}^{-1}$ . It is ten times higher than maximum contaminant level in drinking water according to WHO regulation. The hexavalent chromium concentration plunged rapidly almost to the zero in five minutes after application of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  and completely dropped to the zero level in 30 minutes. Conversely, use of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NPs provided only 10% decline in Cr(VI) concentration in 30 minutes. The final concentration of Cr(VI) leveled off in one hour for all examined materials and consequently no significant changes were observed.

It was revealed that during experiments initial pH of used hexavalent chromium solution fluctuated around 6. Studied materials varied considerably in changing pH of the solution. In the case of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NPs a growth in pH up to 8 was observed. Conversely,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  slightly decreased pH of the initial solution to 5. Therefore, the pH dependence was investigated (Figure 5b). It was revealed that the both used materials provided similar efficiency of Cr(VI) removal at pH 4. In addition,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  provided superior efficiency compared to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in range of pH 4-8. The lowest Cr(VI) concentration achieved by  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was at pH 4. This observation is in agreement with the efficient absorption of chromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) on the maghemite surface under acidic medium because of electrostatic attraction.<sup>35</sup> Final comparison of investigated materials indicates that only  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  nanoparticles

caused significant Cr(VI) decrease under wide pH range. Reduction of hexavalent chromium was confirmed by XPS experiments. For this reason, trivalent forms of chromium are responsible for the adsorption. Effective adsorption under wide pH range can be caused by zwitterion behavior of GSH with varied functional groups<sup>36,37</sup> attracting  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$  and  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  forms as well as  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  or  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . In the pH range 5-7 in water solution GSH molecule acts as zwitterion on glutamyl end, thiol group is without charge and glycyl carboxylic acid is deprotonated.<sup>38</sup> In addition, with increasing pH deprotonation of thiol group is observed. It can correspond with sustainable sorption efficiency of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  under higher pH than 8.

During this study, we observed the expected reduction of hexavalent chromium to trivalent by glutathione. Trivalent chromium was unambiguously confirmed by XPS measurement in sample of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  nanoparticles, which were magnetically separated from the treated water. Figure 5c (Additionally Figure S2) illustrates absence of Cr(III) on discussed  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  NPs before application and presence of Cr(III) after application as a result of Cr(VI) reduction. Thus, it confirmed sorption of Cr(III) on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  NPs or forming Cr(III) complexes with functional groups included in glutathione molecules widespread in the shell of nanoparticle. Generally, this finding suggests that the efficient removal of the chromium in presence of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  depends on the adsorption as well as the reduction efficiency of these nanoparticles.

The adsorption behavior of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  was studied at room temperature. For calculation of the amount of adsorbed chromium per unit of mass equation (1) was used,

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

where  $C_{(0)}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) is the initial concentration and  $C$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) is the final total chromium concentration after application of nanoparticles.  $V$  (L) represents the volume of chromium solution and  $m$  (g) is the mass of used nanomaterial.  $Q$  is adsorbed amount of chromium (mg) per gram of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ . Equilibrium adsorption experiments were carried out in concentration range 1 to  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of hexavalent chromium. Acquired data fit well with the Freundlich isotherm model with good linearity ( $R^2=0.9829$ , Fig. S3). Adsorption capacities were elucidated with the maximum level  $295.7 \text{ mg/g}$ . Although comparison cannot be performed accurately due to variations in experimental conditions and calculations, to check the efficacy of this protocol, we have evaluated our results with some other reported removal capacities of iron oxide-based materials (Table 1). As most of the cited removal capacities our

treatment includes total chromium removal (AAS method for determination of total chromium was used for monitoring). The absence of reduced Cr(III) in the solution contributes to importance of this material for drinking water application. The US-EPA set maximum level  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  of total chromium in drinking water whatever the oxidation state of the metal<sup>39</sup>.

**Table 1.** Comparison of Cr(VI) removal capacity at room temperature for various iron oxide-based materials.

Type of material	Analysed form	Removal capacity $\text{mg.g}^{-1}$	References
Biocomposite of iron oxide NPs	Cr(VI)	5.4	López-Téllez et al. <sup>40</sup>
Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> core-shell nanowires	Total Cr	7.8	Ai et al. <sup>41</sup>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles	Total Cr /Cr(VI)	19.2	J. Hu et al. <sup>19</sup>
Iron/iron oxide nanocomposite	Total Cr /Cr(VI)	34.1	Kim et al. <sup>42</sup>
L-cysteine Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Total Cr	34.5	Y. Bagbi et al. <sup>26</sup>
Mixed $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanostructure	Total Cr	35.0	Lee et al. <sup>18</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles	Total Cr	43.6	Shen et al. <sup>20</sup>
nZVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanocomposite	Total Cr	100.0	Lv et al. <sup>43</sup>
Polypyrrol-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanocomposite	Total Cr	243.9	Bhaumik et al. <sup>44</sup>
Polyethyleneimine functionalized Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /steam-exploded rice straw composite	Total Cr	280.1	Zhang et al. <sup>21</sup>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GSH	Total Cr	<b>295.7</b>	<b>This work</b>

Finally, the recyclability and regeneration process of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH adsorbent was investigated. In five minutes a decline of 95 % in Cr(VI) concentration was observed according to previous results (Figure 4a). Consequently, the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH were separated magnetically and before each cycle immersed into 10 mL of deionized water and stirred for 20 minutes. Then, the solution with adsorbed Cr(III) on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH was acidified to 2.7 pH by 0.1 M HCl and stirred for 1 hour. The acidification is a critical step in the regeneration of the material. This finding is in agreement with previous studies. While for desorption of hexavalent chromium basic conditions are usually optimal, for trivalent chromium acidic with hydrochloric acid doping Cl<sup>-</sup> ions to sorption sites.<sup>44</sup> Finally the sorbent was separated, washed in ethanol and reused for another removal. All five cycles were performed without any significant loss in the removal capacity (Figure 4d). In view of the reuse potential, the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH could be a promising material in the removal of chromium from drinking water.

## CONCLUSION

The maghemite NPs were successfully synthesized and functionalized by thio-bearing tripeptide, glutathione, without any additives and reducing agents. This technique provided an attractive solution for the challenging removal of total chromium in the aqueous solution; Maghemite-glutathione nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH) exhibited superior efficiency for Cr(VI) removal compared to bare  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under a wide range of pH from 4-8. This feature could extend application of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH for the economical remediation of chromium-loaded water because no pH modification is necessary which normally increases the operational costs. The initial concentration 0.5 mg.L<sup>-1</sup> of Cr (VI) dramatically decreased, in five minutes, below the WHO limit via  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH treatment and the complete chromium removal was observed several minutes later. The achieved adsorption capacity of 295.7 mg.g<sup>-1</sup> represents one of the highest values reported for any iron based material to date. The simple application, easy separation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GSH and reusability in subsequent cycles constitute another unambiguous advantage for the application in advanced water treatment technologies.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the support by the Technology Agency of the Czech Republic "Competence Centres" (TE01020218), the support by the project LO1305 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and internal student grants IGA PrF 2016 010, IGA PrF 2017 007, IGA PrF 2018 015 of Palacký University. The authors thank Dr. Klára Čépe (from the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Czech Republic) for HRTEM/TEM images and EDS chemical mapping measurements.

## REFERENCES

- 1 L. Dupont and E. Guillon, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 4235–4241.
- 2 A. K. Das, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 81–99.
- 3 D. Nityanandi and C. V. Subbhuraam, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **170**, 876–882.
- 4 M. Costa, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2003, **188**, 1–5.
- 5 S. Nethaji, A. Sivasamy and A. B. Mandal, *Bioresour. Technol.*, 2013, **134**, 94–100.
- 6 V. Nahuel Montesinos, N. Quici, E. Beatriz Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri and M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569–575.

- 7 M. Chebeir and H. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 701–710.
- 8 R. R. Patterson, S. Fendorf and M. Fendorf, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 2039–2044.
- 9 S. Rengaraj, K.-H. Yeon and S.-H. Moon, *J. Hazard. Mater.*, 2001, **87**, 273–287.
- 10 G. Qin, M. J. McGuire, N. K. Blute, C. Seidel and L. Fong, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 6321–6327.
- 11 M. Pettine, L. D’Ottone, L. Campanella, F. J. Millero and R. Passino, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, **62**, 1509–1519.
- 12 M. Erdem, F. Gür and F. Tümen, *J. Hazard. Mater.*, 2004, **113**, 217–222.
- 13 P. R. Wittbrodt and C. D. Palmer, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 255–63.
- 14 E. Petala, K. Dimos, A. Douvalis, T. Bakas, J. Tucek, R. Zbořil and M. A. Karakassides, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **261**, 295–306.
- 15 T. Karthikeyan, S. Rajgopal and L. R. Miranda, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **124**, 192–199.
- 16 Y. Li, Y. Bian, H. Qin, Y. Zhang and Z. Bian, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **206**, 293–299.
- 17 D. Park, Y. S. Yun, J. H. Jo and J. M. Park, *Water Res.*, 2005, **39**, 533–540.
- 18 H. U. Lee, S. C. Lee, Y. C. Lee, S. Vrtnik, C. Kim, S. G. Lee, Y. B. Lee, B. Nam, J. W. Lee, S. Y. Park, S. M. Lee and J. Lee, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 130–136.
- 19 J. Hu, G. Chen and I. M. C. Lo, *Water Res.*, 2005, **39**, 4528–4536.
- 20 Y. Shen, J. Tang, Z. Nie, Y. Wang, Y. Ren and L. Zuo, *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **68**, 312–319.
- 21 S. Zhang, Z. Wang, H. Chen, C. Kai, M. Jiang, Q. Wang and Z. Zhou, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **440**, 1277–1285.
- 22 A. Ebrahiminezhad, Y. Ghasemi, S. Rasoul-Amini, J. Barar and S. Davaran, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, **33**, 3957–3962.
- 23 D. C. Culita, G. Marinescu, L. Patron, O. Carp, C. B. Cizmas and L. Diamandescu, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **111**, 381–385.
- 24 A. J. Bruno, J. R. Correa, E. Peláez-Abellán and E. Urones-Garrote, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, **456**, 87–91.
- 25 M. B. Gawande, A. Velhinho, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, O. M. N. D. Teodoro and P. S. Branco, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 6144.
- 26 Y. Bagbi, A. Sarswat, D. Mohan, A. Pandey and P. R. Solanki, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1–15.
- 27 N. C. Feitoza, T. D. Gonçalves, J. J. Mesquita, J. S. Menegucci, M. K. M. S. Santos, J. a. Chaker, R. B. Cunha, A. M. M. Medeiros, J. C. Rubim and M. H. Sousa, *J. Hazard. Mater.*, 2014, **264**, 153–160.
- 28 Y. Pan, M. J. C. Long, X. Li, J. Shi, L. Hedstrom and B. Xu, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 945.
- 29 V. Polshettiwar, B. Baruwati and R. S. Varma, *Chem. Commun.*, 2009, **1**, 1837–1839.
- 30 P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, M. Yan, M. Chen, C. Lai, H. Jiang, H. P. Wu, G. M. Chen and J. Wan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2017, **71**, 165–173.
- 31 J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík and P. Novák, American Institute of

- Physics, 2012, pp. 186–193.
- 32 J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych and M. Mashlan, *J. Phys. Conf. Ser.*, DOI:10.1088/1742-6596/217/1/012006.
  - 33 Z. Klencsár, E. Kuzmann and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, 1996, **210**, 105–118.
  - 34 L. Machala, J. Tuček and R. Zbořil, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3255–3272.
  - 35 W. Jiang, M. Pelaez, D. D. Dionysiou, M. H. Entezari, D. Tsoutsou and K. O’Shea, *Chem. Eng. J.*, 2013, **222**, 527–533.
  - 36 R. Shankar, P. Kolandaivel and L. Senthil Kumar, *Inorganica Chim. Acta*, 2012, **387**, 125–136.
  - 37 M. Teresa Armas, A. Mederos, P. Gili, S. Dominguez, R. Hernandez-Molina, P. Lorenzo, M. Lorena Araujo, F. Brito, A. Otero and M. Gabriela Castellanos, *Chem. Speciat. Bioavailab.*, 2004, **16**, 45–52.
  - 38 M. Belcastro, T. Marino, N. Russo and M. Toscano, *J. Inorg. Biochem.*, 2009, **103**, 50–57.
  - 39 A. Zhitkovich, *Chem. Res. Toxicol.*, 2011, **24**, 1617–1629.
  - 40 G. López-Téllez, C. E. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales and B. Bilyeu, *Chem. Eng. J.*, 2011, **173**, 480–485.
  - 41 Z. Ai, Y. Cheng, L. Zhang and J. Qiu, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 6955–6960.
  - 42 J.-H. Kim, J.-H. Kim, V. Bokare, E.-J. Kim, Y.-Y. Chang and Y.-S. Chang, *J. Nanoparticle Res.*, 2012, **14**, 1010.
  - 43 X. Lv, J. Xu, G. Jiang, J. Tang and X. Xu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **369**, 460–469.
  - 44 M. Bhaumik, A. Maity, V. V. Srinivasu and M. S. Onyango, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **190**, 381–390.



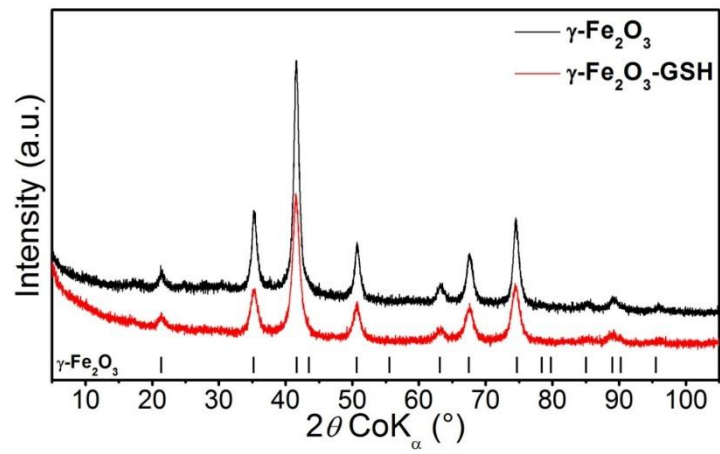


Figure 1. X-ray diffraction patterns of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ .

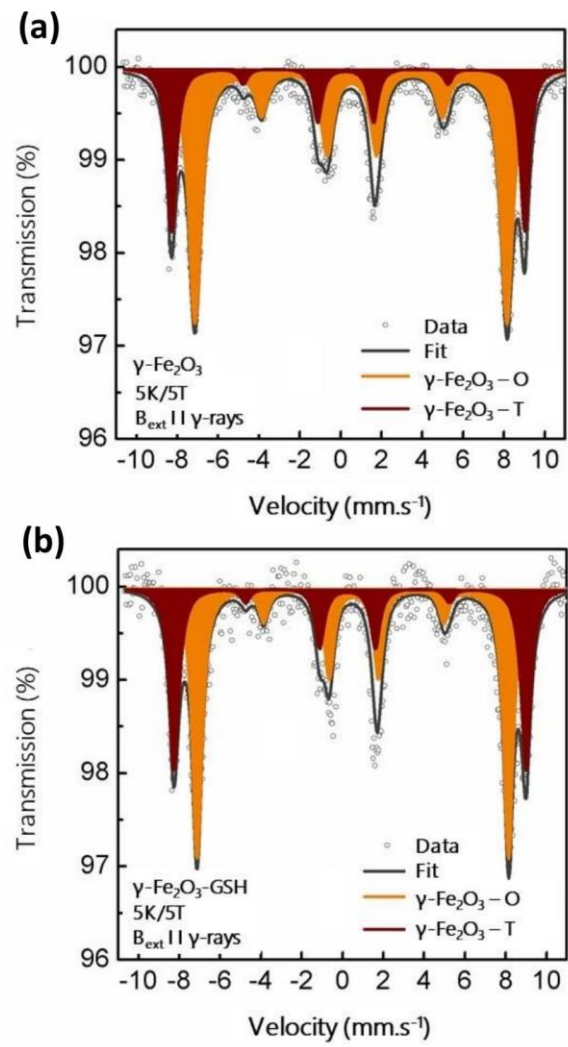


Figure 2.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (b) measured at 5 K and in an external magnetic field 5 T.

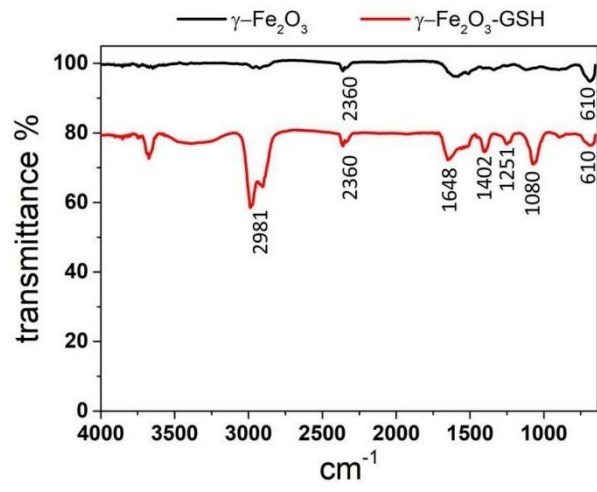


Figure 3. FTIR spectra of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$

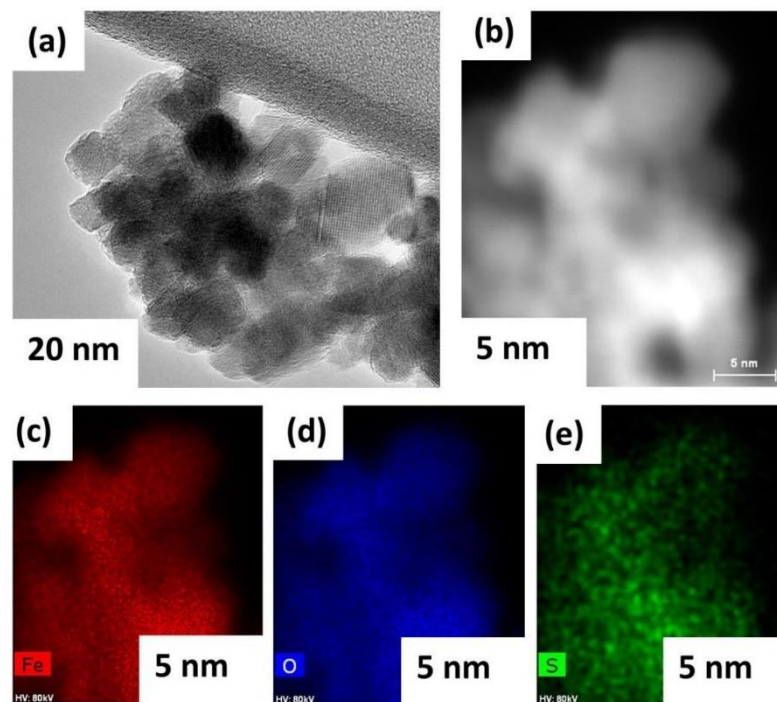


Figure 4. Transmission electron microscopy and High angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images including chemical mapping of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -GSH (a-e).

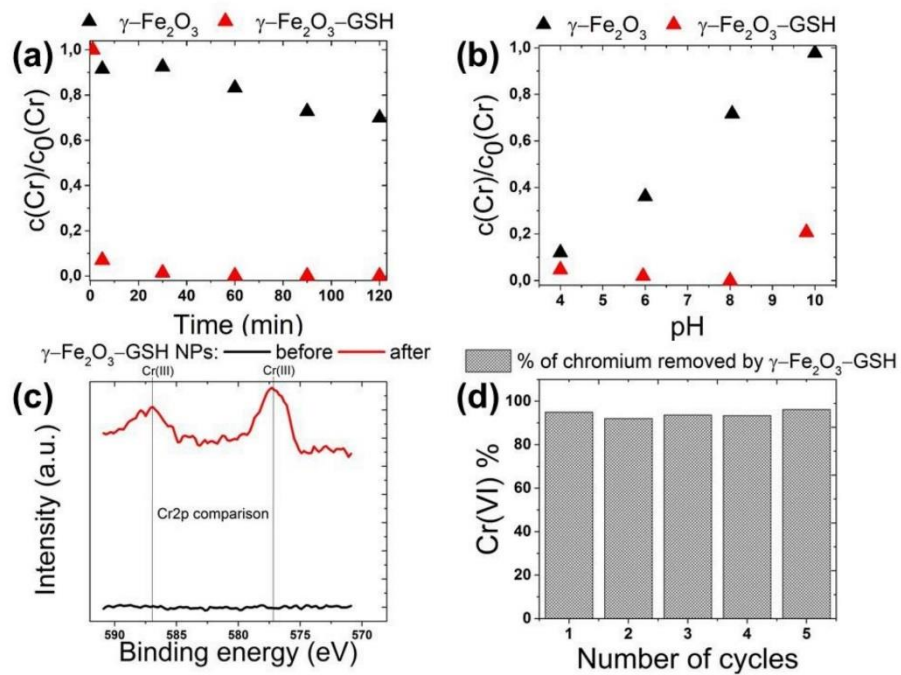


Figure 5. (a) Hexavalent chromium removal by  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ; natural pH, (b) pH dependence, (c) XPS spectrum of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  before and after treatment of  $\text{Cr(VI)}$  (d) the recyclability studies using  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ . The initial concentration of hexavalent chromium was  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and 10 mg of NPs was applied (a-b).

**UNIVERZITA PALACKÉHO  
V OLOMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE**



Univerzita Palackého  
v Olomouci

**Materiály na bázi železa pro čištění vod od  
anorganických a organických polutantů**

**AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Mgr. Petr Zajíček**

**Školitel: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.**

**Olomouc 2019**

Disertační práce byla vypracována v rámci doktorského studia fyzikální chemie na Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké Fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Ph.D. student

Mgr. Petr Zajíček

Katedra fyzikální chemie, PřF, UPOL

Vedoucí práce

prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie, PřF, UPOL

Oponenti:

Místo a termín obhajoby:

Místo, kde se bude možné s disertační prací a posudky alespoň 14 dní před vykonáním obhajoby seznámit:

# Obsah

1	Úvod.....	5
2	Teoretická část.....	6
2.1	Sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech – železičitany, železičnany a železany .....	6
2.1.1	Železičitany, železičnany, železany a jejich vlastnosti .....	6
2.1.2	Využití železičitanů, železičnanů a železanů v procesech čištění vod .....	7
2.2	Funkcionalizované nanočástice oxidů železa .....	10
2.2.1	Nanočástice oxidů železa.....	10
2.2.2	Stabilizace nanočástic oxidů železa a jejich funkcionalizace pro procesy čištění vod.....	12
3	Cíle disertační práce .....	15
4	Experimentální část.....	16
4.1	Oxidativní degradace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným ve vodném roztoku.....	16
4.1.1	Použité chemikálie.....	16
4.1.2	Použité metody, instrumentace, příprava roztoků .....	16
4.1.3	Kinetika odbourání atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným .....	18
4.1.4	Oxidace atrazinu a iodosulfuronu: Porovnání účinnosti železanu draselného a manganistanu draselného.....	20
4.1.5	Studium meziproductů a mechanismus oxidace .....	23
4.2	Odstranění fenolu z vod pomocí kompozitu s postupným uvolňováním železanu draselného .....	26
4.2.1	Použité chemikálie.....	26
4.2.2	Příprava vzorků a provedení experimentů.....	26
4.2.3	Použité metody .....	27
4.2.4	Porovnání účinnosti kompozitu oproti práškovému železanu draselnému a železičnanu draselnému.....	28
4.3	Odstranění šestimocného chromu z vod pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem.....	30
4.3.1	Použité chemikálie.....	30
4.3.2	Syntéza nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem .....	30
4.3.3	Použité metody, instrumentace, příprava roztoků .....	30



4.3.4	Charakterizace připravených nanočástic.....	32
4.3.5	Odstranění chromu z roztoku pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem .....	35
5	Závěr .....	40
6	Summary .....	41
7	Seznam publikací, konferencí a výstupů .....	42
8	Seznam použité literatury .....	43

# 1 Úvod

Pomineme-li biogenní železo (obsažené mimo jiné například v krevním hemoglobinu, který je pro život nepostradatelný), přítomnost železa a jeho sloučenin intenzivně provází člověka téměř stejně dlouho, jako jeho snaha o usnadnění si života pomocí vynalezených nástrojů a jeho touha po objasnění přírodních dějů. Právě poměrně častý výskyt s možností zpracovávat postupně nejen meteorické železo, ale i rudy jej obsahující se stal součástí hnacího motoru vědecko-technického pokroku navazujícího na vůbec první pokusy vytvářet nástroje a prvotní technologie v době kamenné. S rostoucí lidskou populací během dějinného vývoje však vzniká a graduje řada dopadů na životní prostředí. Velkou výzvou současnosti je problematika čistoty vod, kdy jejich jakost a míra nezávadnosti ovlivňuje výrazně jak zdraví člověka, tak funkčnost ekosystémů v přírodě. Podle odhadů 1.7 milionu lidí umírá ročně díky nedostatečnému přístupu ke kvalitnímu a bezpečnému vodnímu zdroji.<sup>1</sup> Právě v době, kdy řada konvenčních metod čištění vod už není schopná úplného odstranění stále se rozšiřující škály polutantů, dostávají se do popředí zájmu metody založené na aplikaci materiálů na bázi železa. Tedy využití tohoto již zmíněného prvku a jeho sloučenin dostává nové v minulosti nečekané rozměry.

S rozvojem syntézy umožňující nejen výrobu v laboratorním měřítku a s pokrokem analytických technik poskytujících přesnou charakterizaci dostávají se popisované materiály stále častěji z fáze laboratorního testování do praxe. Dostupnost železa a jeho sloučenin jakožto prekurzorů pro výrobu těchto materiálů, výjimečné vlastnosti zahrnující vysokou efektivitu odbourání, účinnou sorpci, snadnou separovatelnost v kombinaci s šetrností k životnímu prostředí staví materiály na bázi železa jako zajímavou a perspektivní alternativu vůči tradičním postupům a technologiím čištění vod.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Sloučeniny železa ve vysokých valenčních stavech – železičitany, železičnany a železany

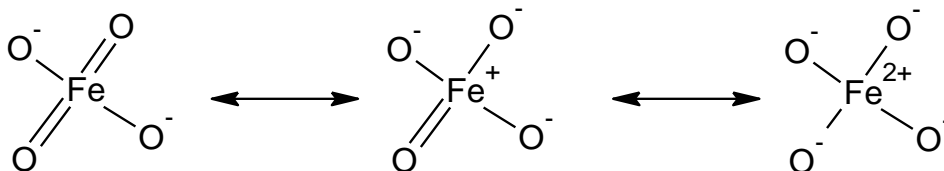
#### 2.1.1 Železičitany, železičnany, železany a jejich vlastnosti

Sloučeniny železa nabývající oxidačních stavů IV, V nebo VI jsou známy jako železičitany, železičnany a železany. Nejvíce prozkoumaný je oxidační stav VI, což souvisí jednak s historickými důvody, ale také s rychlým přechodem železičitanů a železičnanů ve vodném roztoku právě na železan (viz dále), což je důležité v praxi při studiu reaktivity. Chemie železičitanů, železičnanů a železanů ve vodném roztoku se tedy dosti prolíná, je komplexní a nelze studovat jednotlivě jednu formu, aniž bychom přihlédli ke dvěma zbývajícím. Oxoanion železanu má v práškové formě tetraedrální strukturu<sup>2</sup> a je isomorfní se síranem draselným nebo chromanem draselným.<sup>3</sup> Ve vodném roztoku je struktura také tetraedrická, což bylo potvrzeno infračervenou spektroskopií<sup>4</sup> a s rostoucí koncentrací železan zabarvuje roztok od slabě růžové až po temně fialovou (Obr 1.).



Obr. 1. Vodné roztoky železanu draselného o koncentracích  $46 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a  $460 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Vazby Fe-O jsou ekvivalentní, mají kovalentní charakter a díky polarizaci může molekula vykazovat kladný náboj na centrálním atomu železa a záporné náboje na atomech kyslíku. Na obrázku 2 lze vidět tři odpovídající rezonanční struktury. Ze studií zaměřených na teoretické výpočty vyplývá, že nejpravděpodobněji se budou ve vodném roztoku vyskytovat formy s větším



Obr. 2. Rezonanční struktury železanového aniontu ve vodném roztoku.

počtem parciálních nábojů na kyslících.<sup>5</sup> Železan draselný ochotně ve vodném roztoku reaguje se spoustou sloučenin: oxiduje alkoholy na aldehydy a ketony, thioly na disulfidy a sulfonové kyseliny, aromatické aminy na azosloučeniny a alifatické aminy na aldehydy. Díky nízké reaktivitě s dvojnými a trojnými vazbami oproti rychlým reakcím s elektronově bohatými organickými sloučeninami lze o železanu hovořit jako o selektivním oxidantu, čehož se také mimo jiné využívá v organické syntéze.<sup>6</sup> Oproti tomu mezi neselektivní oxidanty patří například hydroxylový radikál.<sup>7</sup>

V oxidačních stavech IV a V se železo chová jako katalyticky aktivní v řadě biologických i industriálních procesů ať už jako aktivní místo v enzymech nebo v komplexních sloučeninách.<sup>8</sup> Železičitanový a železičnanový anion je významným meziproduktem jak ve většině reakcí železanu s polutanty, tak také při jeho rozkladu a významně se podílí na celkové reaktivitě použitého materiálu.

### 2.1.2 Využití železičitanů, železičnanů a železanů v procesech čištění vod

Chemická oxidace polutantů je jednou z tradičních metod čištění vod. Mezi klasická oxidační činidla, která se hojně používají, patří peroxodisíran (někdy označovaný také jako persulfát), peroxid vodíku nebo manganistan<sup>9</sup>. Jedna z prvních studií<sup>10</sup> popisujících možnou aplikaci železanu draselného pro čištění vod pochází z roku 1974. Od této doby jsou železany v této souvislosti stále intenzivněji zkoumány vzhledem k jejich silným oxidačním účinkům, vzniku neškodných produktů během jejich rozkladu, které navíc mají koagulační vlastnosti, dále

dezinfekčním účinkům a relativně dobré dostupnosti díky nízké ceně surovin pro jejich výrobu. K účinnému odstranění polutantů také přispívá, že rozkladem železanu vznikají jako meziprodukty železičitan a železičnan, které vykazují vůči řadě polutantů ještě vyšší reaktivitu, než samotný železan a lze tak využít zejména v případě železičnanu synergického efektu, který byl ozkoušen na řadě organických polutantů.<sup>11</sup> Železičnan oproti železanu reaguje s polutanty rychleji o 3 až 5 řádů,<sup>12</sup> ve výjimečných případech až o 7 řádů. Některé rychlostní konstanty pro reakce železičnanu ukazuje Tabulka 1. S většinou polutantů reaguje železičnan dvouelektronovým přenosem na sloučeniny trojmocného železa (např. s fenolem, aminokyselinami, hydroxykarboxylovými kyselinami nebo peroxidem vodíku).<sup>13</sup> Oproti tomu při reakci s kyanidem byl pozorován jedoelektronový přenos, kdy došlo k redukci na železičitan a kyanid byl oxidován na výrazně méně toxický kyanatan.<sup>14</sup> Další výjimku tvoří reakce s thiokyanatanem, kde se uplatňuje kyslíkový transfer. Základem mechanismu je navázání kyslíku na atom síry v dimeru kyanatanu a následné rozštěpení vazby S-C. Reakce je velmi rychlá díky radikálovému průběhu.<sup>15</sup> Kyslíkový transfer byl popsán také při oxidaci atrazinu železanem draselným v této práci (viz kap. 4.1.5).

Z kinetického hlediska reakce železanu draselného s většinou polutantů běží podle druhého řádu. Pouze ve výrazném přebytku jednoho reaktantu vstupujícího do reakce je průběh řízen prvním řádem. Jedná se o tzv. pseudoprvní řád a rychlost reakce je pak popsána tzv. zdánlivou rychlostní konstantou druhého řádu. Ta je často silně ovlivňována hodnotou pH a ve většině studií je tato závislost detailně zkoumána. Rychlostní konstanty druhého řádu byly pro řadu polutantů s železanem popsány v literatuře a téměř každý rok se jejich seznam rozšiřuje. Velmi ochotně železan reaguje se sloučeninami obsahujícími thiolovou skupinu, s chinonem, s hydrazinem a s aniliny. Nižší reaktivitu vykazuje vůči terciárním alkylaminům, karboxylovým kyselinám, aldehydům a alkoholům. Samotná reakce železanu s polutanty může být popsána několika cestami. S většinou organických látek železan reaguje za pomoci jedoelektronového přenosu. Jsou ale popsány případy, kdy oxidace polutantu probíhá jak jedoelektronovým, tak dvouelektronovým přenosem. Klasickou ukázkou může být reakce železanu draselného s fenolem, kdy vzniká železičnan a fenoxylový radikál (jedoelektronový přenos),<sup>16</sup> přičemž

v následujícím kroku reakcí železičnanu s fenoxyllovým radikálem vzniká parachinon a trojmocné železo (dvouelektronový přenos).<sup>17</sup>

Shrneme-li tedy reakční mechanismy železanu s polutanty, může dojít k těmto případům: i) jednoelektronový přenos za vzniku radikálu a železičnanu, přičemž ten dále reaguje a redukuje se na železité produkty, ii) dvouelektronový přenos vedoucí ke vzniku radikálu a železičitanu, který dále reaguje s polutanty a opět se výsledně redukuje na trojmocné železo, iii) dvouelektronový přenos vedoucí ke vzniku dimeru a železičitanu dále reagujícího, iv) kyslíkový transfer vedoucí k oxidovanému produktu a železičitanu dále reagujícímu jako v předchozích případech.<sup>18</sup> Mimo samotnou chemickou oxidaci nelze nezmínit také koagulační a sorpční vlastnosti produktů rozkladu železanu. Počet studií zabývajících se jimi není příliš velký. Často je monitorována pouze klesající koncentrace polutantů v roztoku, a tak může být obtížné bez provedení následných experimentů (rozpuštění sraženiny, desorpce) a užití dalších technik rozlišení oxidačních účinků od efektů sorpce. Dalším omezením je používání fosfátových a borátových pufrů zejména během laboratorních testování, kdy vznikající železité ionty jsou komplexně navázány do jejich struktur a je tak zamezeno tvorbě sraženiny.<sup>19</sup>

S ohledem na vliv pH, rostoucí obsah železa v navážce a na koagulační charakteristiky se nabízí železan srovnat s chloridem železitým nebo síranem železitým. Především v oblasti pH 4-5 a při relativně menších navážkách (5 – 15  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) probíhá koagulace po aplikaci železanu rychle a její intenzita je s chloridem železitým srovnatelná.<sup>20</sup> Železan byl porovnáván při nízkých navážkách také se síranem železitým, kdy pokles celkového organického uhlíku ve vodě byl větší, avšak v přítomnosti huminových kyselin už ne.<sup>21</sup>

Poměrně dobře prozkoumané je sorpční chování produktů rozkladu železanu draselného ve vodném roztoku. Podrobně byl popsán mechanismus odstranění arsenu, kdy po aplikaci železanu docházelo k zabudování polutantu do struktury vznikajících nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , které byly navíc díky magnetickým vlastnostem snadno separovatelné.<sup>22</sup> Obdobně se do struktury produktů rozkladu železanu draselného zabudovávají také kademnaté ionty, avšak kobaltnaté, nikelnaté a měďnaté ionty jen částečně.<sup>23</sup> Hlavním mechanismem jejich odstranění je v tomto případě vznik spinelovité struktury  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .

Kromě laboratorních studií byl železan draselný již testován na reálných vodách s poměrně uspokojivými výsledky. Při aplikaci na kanalizační vody došlo k poklesu chemické spotřeby kyslíku (CHSK) o více než 30 % a navíc při procesu čištění vznikalo menší množství odpadního kalu oproti běžným technikám.<sup>24</sup> V další studii byla směs železičnanu draselného a železanu draselného použita na směs chlorofenolů, kdy došlo k jejich úplnému odstranění včetně problémového pentachlorofenolu.<sup>25</sup> Při odstraňování poměrně bohatých směsí mikropolutantů (zejména léčiv a pesticidů) z odpadních vod se účinnost degradace pohybovala v rozmezí 12.6 až 86.2 % pro jednotlivé mikropolutanty.<sup>26</sup> V poslední době se také řada studií zabývala využitím železanů v kombinaci s dalšími oxidačními činidly. Díky vlivu reálných podmínek, kdy čištěná voda dosahuje například nepříznivých hodnot pH pro stabilitu železanu, bylo zjištěno, že právě synergický efekt dvou oxidačních činidel může poskytnout uspokojivé výsledky požadovaného odbourání i přes tyto limitující vlivy. Při užití směsi železičitanu, železičnanu a železanu v kombinaci s peroxidem vodíku klesal obsah chlorovaných benzenů a fenolů, nitrobenzenu, toluenu a anilinu v reálné vodě v rozmezí 62 až 80 % oproti počátečním hodnotám.<sup>27</sup> Poměrně překvapující synergický efekt byl pozorován při oxidaci diklofenaku železanem, kdy přítomnost ABTS (která se běžně používá jako činidlo při spektrofotometrickém stanovení železanu) při pH 6-10 zvýšila rychlostní konstantu o 5 řádů. Pokud je ovšem ABTS přítomna v nadbytku, inhibuje celou reakci.<sup>28</sup> Další studovanou kombinací byl železan a peroxymonosulfát pro oxidaci atrazinu. Kompletního odbourání bylo dosaženo při počáteční koncentraci 46.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a hodnotě pH 6 během 20 minut.<sup>29</sup>

## 2.2 Funkcionalizované nanočástice oxidů železa

### 2.2.1 Nanočástice oxidů železa

Dalšími materiály, které byly v posledních desetiletích intenzivně studovány, zaznamenaly bouřlivý rozvoj a jsou spojovány s technologiemi čištění vod, jsou nanočástice oxidů železa. V této souvislosti jsou nejčastěji zmiňovány magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a poněkud méně hematit<sup>30</sup> ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), výjimečně i goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), i když jde o oxid-hydroxid. První studie byly vztaženy převážně k jejich magnetickým vlastnostem (hlavně prvních dvou) a byly publikovány již v 70.

letech minulého století.<sup>31</sup> Brzy nato byla podrobně popsána koprecipitační metoda syntézy maghemitu a goethitu.<sup>32</sup> O rok později bylo v obdobné syntetické studii jako prekurzorů využito železnatých a železitých solí.<sup>33</sup> Modifikace těchto metod se v podstatě používají do současnosti.

Mezi unikátní vlastnosti nanočástic oxidů železa patří extrémně malé rozměry. Vysoké hodnoty specifické plochy povrchu jsou spojeny s účinnou sorpcí. Požadovaná reaktivita nanočástic, jakožto další možnost působení na polutanty, je dána jak chemickým složením samotné nanočástice (například známé reduktivní účinky magnetitu<sup>34</sup>), tak možnou funkcionalizací jejího povrchu. Superparamagnetické nanočástice oxidů železa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , tzv. SPIONs - Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles) umožňují navíc velmi snadnou separaci pomocí externího magnetického pole a při opakované aplikaci jednoduché rozdispergování v roztoku po odstranění magnetického pole. Proto se často používají v procesech čištění vod nejen samotně, ale využívá se jich v kompozitech právě jako nosičů požadovaných magnetických vlastností. Příkladem je kompozit maghemitu a hydroxidu hlinitého připravený za účelem odstranění fluoridů, které mají vysokou afinitu k hydroxidu hlinitému (výsledná adsorpční kapacita  $88.5 \text{ mg.g}^{-1}$  při pH 6.5).<sup>35</sup> Bylo zde tedy využito jak synergického efektu pro odstranění daného polutantu, tak magnetických vlastností maghemitu. Dalším příkladem je kompozit magnetitu a uhlíku, který byl úspěšně testován na polycyklické aromatické uhlovodíky a bylo dosaženo zvýšené adsorpce oproti čistému magnetitu. Tento kompozit našel díky efektivní sorpci i využití v prekoncentračních metodách při analýze polycyklických aromatických uhlovodíků ve vodách.<sup>36</sup>

Pomineme-li využití v kompozitech pro magnetické vlastnosti, nanočástice oxidů železa také našly uplatnění při odstranění léčiv včetně chinolovaných antibiotik z vod, kdy bylo dosaženo efektivní sorpce.<sup>37,38</sup> Mezi dalšími na těchto oxidech úspěšně testovanými látkami z jiné skupiny polutantů lze uvést například methyl-oranž (71 % pokles z počáteční koncentrace  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ).<sup>39</sup> Z dalších organických barviv pro červeň neutrální bylo dokonce dosaženo adsorpční kapacity  $105 \text{ mg.g}^{-1}$  při pH 6, kdy významnou úlohu hrály hydroxylové funkční skupiny magnetitu při elektrostatické interakci s pozitivně nabitými molekulami odstraňovaného barviva.<sup>40</sup> Pro adsorpci anorganických iontů, zejména chromanu,



bylo dosaženo při použití nanočástic oxidů železa adsorpčních kapacit nižších (pro maghemit  $19.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pro maghemit s vrstvou goethitu na povrchu  $25.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pro magnetit  $43.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , pro směs maghemitu a magnetitu  $35.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>41-44</sup> Z dalších anorganických látek byly testovány například nikelnaté a olovnaté ionty (adsorpční kapacity nad  $60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>45</sup> Uvedené hodnoty adsorpčních kapacit jsou poměrně vysoké, nicméně cílená funkcionalizace nanočástic efektivitu odstranění polutantů ještě významně zvyšuje (viz kapitola 4.3.5). Možnosti úpravy cíleným navázáním požadovaných struktur na nanočástice oxidů železa a jejich celková biokompatibilita tak otevírají cestu k řadě aplikací v procesech čištění vod.

### **2.2.2 Stabilizace nanočástic oxidů železa a jejich funkcionalizace pro procesy čištění vod**

Studium stability a chování nanočástic v roztoku či na vzduchu je obecně důležité jak z hlediska jejich aplikací zejména při čištění podzemních vod, kdy transport do místa určení trvá určitou dobu, tak také pro možnost skladování v reálných podmínkách. Je-li nanočástice volně v roztoku nebo vystavena vzdušnému kyslíku či vlhkosti, důležitou roli hraje chemické složení. Pokud obsahuje ochotně reagující složky, dochází snadno k interakci s okolím. U nanočástic oxidů železa to lze pozorovat na příkladu, kdy nanočástice magnetitu mohou vzdušnou oxidací přejít na nanočástice maghemitu. Dalším významným faktorem je velikost nanočástic, kdy se jeví nejvýhodněji rozměry okolo 5-20 nm, menší nanočástice už mohou mít příliš tendenci aglomerovat díky snaze systému snížit energii spojenou s udržením velké plochy povrchu.<sup>46</sup> Pro oxidy železa byla zvýšená agregace při zmenšující se velikosti nanočástic pozorována například u hematitu.<sup>47</sup> Dále je agregace ovlivněna také hodnotou pH a iontové síly.

Ve snaze předejít nežádoucí degradaci nasyntetizovaných materiálů, omezit aglomeraci a zvýšit jejich aplikační potenciál byla řada studií věnována cílenému navázání široké škály chemických struktur na povrch nanočástic těchto materiálů. U oxidů železa se využívá přítomnosti hydroxylové skupiny, která umožňuje interakci s celou řadou funkčních skupin. Mezi typické látky navazované na povrch nanočástic oxidů železa patří alkoxysilany, aminy, dopamin, cystein nebo karboxylové kyseliny. Ty ale tvoří nepříliš silnou vazbu, která je termolabilní.<sup>48</sup> Navázáním požadovaných struktur lze dosáhnout očekávaných vlastností. Jednou z

nich může být například micelární chování funkcionalizovaných nanočástic. K tomu bývají využívány surfaktanty iontového charakteru, amfoterní, anebo jiné<sup>49</sup> podle požadovaného účelu výsledného materiálu (případně struktury cílového polutantu). Jako příklad může posloužit využití tvorby micel z nanočástic maghemitu obohacených na povrchu maticí na bázi křemíku a dále právě surfaktantem k efektivnímu odstranění anorganických aniontů, přičemž materiál bylo možno recyklovat pro další užití.<sup>50</sup> Úspěšně byly testovány obdobné micely nanočástic magnetitu na hydrofobních organických polutantech včetně pesticidů.<sup>51</sup> Dále byly studovány možnosti, jak zvýšit efektivitu odstranění polutantů optimalizací porozity užitých materiálů ve vztahu k ukotvení surfaktantu a ploše, kterou blokuje pro adsorpční mechanismy.<sup>52</sup>

Dalším možným cílem modifikace nanočástic je zvýšení chemické pestrosti povrchu nanočástice. Přítomnost rozličných funkčních skupin mění reaktivitu a podporuje adsorpci. Mohou být použity jak malé molekuly, tak látky až polymerního charakteru. Typickým zástupcem polymeru je zde chitosan, přírodní polysacharid, který je biokompatibilní stejně jako oxidy železa a přítomnost aminoskupin v jeho struktuře podporuje chelataci anorganických iontů, což lze opět využít při čištění vod. Například pro měďnaté kationty bylo dosaženo adsorpční kapacity  $21.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  při použití magnetitu s navázaným chitosanem.<sup>53</sup> Ze sacharidů, kromě polymerizujících, byly také studovány cyklodextriny (cyklické oligosacharidy), které mohou obsahovat jak hydrofilní povrch, tak lipofilní kavity, což bylo využito při odstranění měďnatých iontů a 1-naftylaminu z kontaminované vody.<sup>54</sup> Pro tvorbu polymerů byl dále využit například 3,4-ethylendioxythiofen, kdy dva nepárové elektrony na atomu síry významně podporují koordinaci anorganických kationtů.<sup>55</sup> Často mezi požadované funkční skupiny patří aminoskupina. Většinou se zabudovává na povrch nanočástic pomocí relativně malých molekul, oproti zmiňovaným polymerním strukturám, například pomocí 1,6-hexandiaminu. Nanočástice magnetitu takto funkcionalizované aminoskupinou byly použity při pH 6 a bylo dosaženo adsorpční kapacity  $25.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pro odstranění měďnatých iontů.<sup>56</sup> Obdobně bývá také využíván 3-aminopropyltriethoxysilan, avšak nejen díky přítomnosti aminoskupiny na jeho molekule, ale také pro zprostředkování navázání další molekuly. Nanočástice magnetitu funkcionalizované 3-aminopropyltriethoxysilanem byly úspěšně testovány při odstranění měďnatých,

kademnatých a rtuťnatých iontů.<sup>57</sup> Alternativní postup pro získání požadované aminoskupiny může být navázání polyakrylové kyseliny na povrch nanočástic magnetitu s následnou reakcí s diethylentriaminem, kdy požadované aminoskupiny lze aktivovat pomocí karboimidu.<sup>58,59</sup> Navázání samotné kyseliny akrylové na povrch nanočástic bylo také testováno a zprostředkováno přes právě již zmíněný 3-aminopropyltriethoxysilan a akryloyl chlorid. Výsledný materiál byl úspěšně testován na odstranění olovnatých, nikelnatých, měďnatých a kademnatých iontů.<sup>60</sup> Povrch nanočástic oxidů železa byl za účelem zlepšení adsorpce těžkých kovů funkcionalizován také huminovými kyselinami<sup>61</sup> a dimerkaptobutandiovou kyselinou.<sup>62</sup>

V předchozím odstavci bylo zmíněno využití polymerizujících látek. Nevýhodou tvorby polymerních struktur na povrchu nanočástic však může být nežádoucí zvětšení jejich rozměrů a také zhoršení magnetických vlastností. V tomto ohledu molekuly nepolymerního charakteru jako například aminokyseliny představují zajímavou alternativu. Byla již popsána funkcionalizace nanočástic oxidů železa pomocí histidinu, tyrosinu, L-argininu, L-lysinu, L-glycinu a L-glutamové kyseliny.<sup>63,64</sup> Kompozit cysteinu-ferritu byl využit v katalýze<sup>65</sup> a nanočástice maghemitu s navázaným L-cysteinem při odstraňování chromu a olova.<sup>66</sup> V souvislosti s aminokyselinami byl testován také glutathion (L- $\gamma$ -glutamyl-L-cysteinyglycin, GSH), malý tripeptid obsahující jak thiolovou, karboxylovou tak aminoskupinu, což je výhodná kombinace pro zachytávání těžkých kovů z roztoku. Nanočástice oxidů železa s navázaným GSH byly již syntetizovány pro separaci proteinů,<sup>67</sup> katalýzu<sup>68</sup> a v oblasti čištění vod byl testován kompozit (GSH navázán přes silikát) na olovnatých iontech.<sup>69</sup>

### 3 Cíle disertační práce

Cíle disertační práce lze shrnout do následujících bodů:

- Nalezení rychlostních konstant pro reakci železanu draselného s iodosulfuronem a pro reakci s atrazinem
- Identifikace meziproductů reakce naznačujících mechanismus štěpení molekul studovaných herbicidů
- Porovnání účinnosti železanu draselného a manganistanu draselného při odbourání iodosulfuronu a atrazinu
- Příprava kompozitu s postupně uvolňovaným železanem draselným pro reakci s polutanty ve vodném roztoku
- Syntéza nanočástic oxidu železa s funkcionalizací umožňující efektivní odstranění chromanu z roztoku
- Studium regenerace těchto nanočástic umožňující efektivní adsorpci v několika cyklech

## 4 Experimentální část

### 4.1 Oxidativní degradace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným ve vodném roztoku

#### 4.1.1 Použité chemikálie

Iodosulfuron (99.9 %), atrazin (98.8 %) a železan draselný (>90 %) byly zakoupeny od Sigma Aldrich. Čistota železanu byla ověřena pomocí atomové absorpční spektroskopie a Mössbauerovy spektroskopie. Acetonitril (99.99 %) byl pořízen od Fisher Scientific a kyselina octová (99 %), kyselina sírová (99 %), kyselina chlorovodíková (35 %), hydroxid sodný (98 %), hydrogenfosforečnan draselný (>99 %), dihydrogenfosforečnan draselný (>99 %) byly zakoupeny od firmy Penta. Manganistan draselný vyrobila společnost Lachema.

#### 4.1.2 Použité metody, instrumentace, příprava roztoků

Počáteční koncentrace roztoků železanu draselného byly ověřeny spektrofotometricky (Analytic Jena – Specord S600) při 510 nm. Pro pH přibližně kolem hodnoty 9.2 byl pro výpočet výsledné koncentrace železanu použit molární absorpční koeficient  $\epsilon_{510}(\text{FeO}_4^{2-}) = 1150 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Zásobní roztoky byly připraveny rozpuštěním železanu draselného (naváženého pod dusíkovou atmosférou) v  $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku fosforečnanu. Zásobní roztoky herbicidů byly připraveny rozpuštěním dané navážky v 5 mL acetonu a doplněny do objemu 25 mL deionizovanou vodou. Při všech provedených experimentech byla použita voda deionizovaná pomocí zařízení AQUAL system 29-2 (Verkon).

Kinetika reakce železanu draselného s atrazinem a iodosulfuronem byla pro každý herbicid sledována samostatně za podmínek pseudoprvního řádu, kdy koncentrace železanu byla  $40 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a sledovaného herbicidu byla  $500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Pro monitoring koncentrace v čase byl využit stopped-flow spektrofotometr SFM-20 (Bio-Logic). Roztok železanu byl v reakční cele smíchán s roztokem herbicidu 1:1 a absorbance byla sledována při 510 nm. Při hodnotě pH 6 byla pozorována intenzivní precipitace pro iodosulfuron, proto výstup z tohoto měření nebyl zahrnut do celkových výsledků. Měření bylo opakováno šestkrát a výsledné hodnoty

rychlostních konstant pseudoprvního řádu zprůměrovány. Tyto hodnoty byly získány odečtením rychlostních konstant pro reakci železanu s herbicidy od rychlostních konstant rozkladu železanu za stejných podmínek, ale bez přítomnosti herbicidů.

Pro sledování kinetiky reakce železanu draselného s atrazinem a iodosulfuronem v porovnání s manganistanem byly připraveny zásobní roztoky herbicidů o koncentracích  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Reakce byly sledovány při hmotnostních poměrech 2:1 a 10:1 (železan : iodosulfuron), 1:10 a 1:20 (železan : atrazin), 2:1 (manganistan : iodosulfuron) a 20:1 (manganistan : atrazin). Hodnoty pH reakčních roztoků byly modifikovány přidáním několika kapek koncentrované kyseliny sírové v reakčních roztocích na hodnoty 6, 7, 8, 9 pro železan a 6, 9 pro manganistan. V daných časových intervalech byly odebrány 2 mL reakčního roztoku k filtraci přes diskové filtry (Nylon, PA,  $0.2 \text{ } \mu\text{m}$ , Fisher Scientific). Možnost ovlivnění výsledků filtrací byla vyloučena stanovením sledovaných herbicidů v roztoku před filtrací a ve filtrátu. Poněvadž při reakcích s manganistanem bylo třeba odfiltrovat přebytečný manganistan a jeho produkty, ale nevznikala sraženina, která by šla filtrovat membránovým filtrem  $0.2 \text{ } \mu\text{m}$ , byla použita technika extrakce tuhou fází (SPE-CHROMABOND®) s použitím prekoncentrační kolonky Strata C-18E ( $55 \mu\text{m}$ ). Prvně došlo třikrát k promytí 3 mL acetonitrilu, dále dvakrát pro kondicionaci k promytí 3 mL 3 % acetonitrilu v deionizované vodě. Následně byly nadávkovány 2 mL vzorku a eluovány pomocí acetonitrilu pro následnou HPLC analýzu. Koncentrace atrazinu a iodosulfuronu v jednotlivých vzorcích byly zjištěny pomocí separace na chromatografické koloně Hibar® HR Purospher® STAR RP-18 (Merck) v systému Dionex Ultimate 3000 s UV-Vis detekcí při 254 nm. Zkoumané herbicidy eluovaly v retenčních časech 2.5 min (atrazin) a 2.9 min (iodosulfuron) při průtoku  $0.3 \text{ mL/min}$  a isokratické metodě 55 % A a 45 % B (A - 0.5 % kyselina octová v acetonitrilu (v/v), B - 0.5 % kyselina octová ve vodě (v/v)). Injekční objem byl  $1 \text{ } \mu\text{L}$  a k vyhodnocení byl použit software Chromeleon Chromatography Management Systém V 6.80 (Dionex).

Struktury reakčních meziproduktů byly analyzovány pomocí UPLC spojené s vysoko-rozlišovacím hmotnostním spektrometrem s integrovanou iontově mobilitní celou SYNAPT G2 S (Waters). Chromatografická separace probíhala na

koloně EC 150/2 NUCLEODUR C18 Gravity (1.8  $\mu\text{m}$ ). Použita byla gradientová metoda (A – 0.5 % kyselina octová ve vodě, B – 0.5 % kyselina octová v acetonitrilu): 0 min 50 % (v/v) B, 10 min 80 % (v/v) B, 12 min 100 % (v/v) B, 13 min 100 % (v/v) B, 13.5 min 50 % (v/v), 15 min 50 % (v/v) B. Průtoková rychlost byla 0.3 mL/min a injekční objem 5  $\mu\text{L}$ . Podmínky online spektrometrické detekce byly následující: iontový zdroj elektrospray (Z-spray) v pozitivním módu, kapilární napětí 3.0 kV, teplota zdroje 100  $^{\circ}\text{C}$ , desolvační teplota 500 $^{\circ}\text{C}$ , průtok zmlžovacího plynu 100 L.h<sup>-1</sup>, průtok desolvačního plynu 1000 L.h<sup>-1</sup>, kolizní energie pro jeden sken 4 eV, čas skenu 0.2 s, prodleva mezi skeny 0.02 s, pro MS/MS skeny byla použita rampa kolizní energie 20-50 eV při kolizí indukované disociaci. Pro získání přesných a správných hmot byly hodnoty m/z korigovány pomocí techniky Lock Spray Probe (referenční iontový zdroj – sprejován roztok leucin-enkefalinu 200  $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  v 1:1 acetonitrilu a vodě, celkové okyselení tohoto roztoku činilo 0.1 % (v/v) kyselinou mravenčí).

#### 4.1.3 Kinetika odbourání atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným

Kinetika reakce železanu draselného s atrazinem a iodosulfuronem byla pro každou reakci sledována zvláště pro hodnoty pH 6, 7, 8 a 9 pomocí techniky stopped-flow. Rychlost reakce železanu s daným herbicidem lze vyjádřit jako:

$$-d[\text{Fe(VI)}]/dt = k[\text{Fe(VI)}]^m \cdot [\text{H}]^n \quad (\text{rov. 1})$$

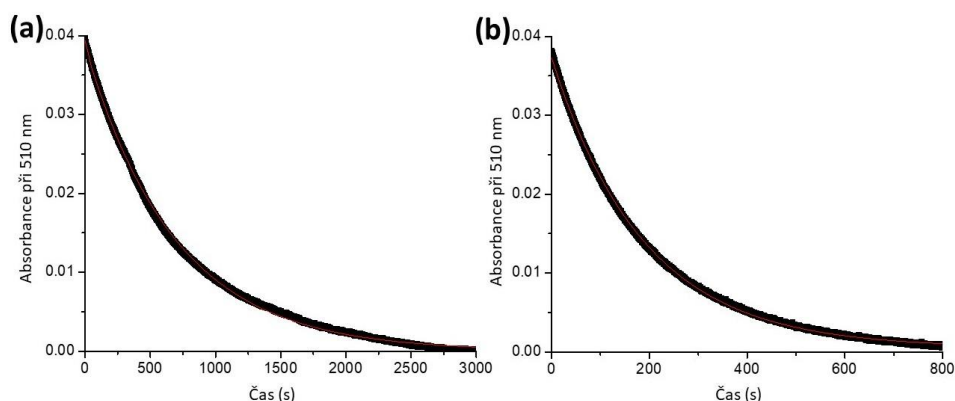
[Fe(VI)] a [H] jsou koncentrace železanu a daného herbicidu, „m“ a „n“ jsou reakční řády a „k“ je rychlostní konstanta reakce. Reakce železanu s většinou polutantů běží podle druhého řádu.<sup>70</sup> Protože ale při experimentu byl použit nadbytek herbicidu, jeho koncentrace se během reakce významně nemění. Koncentraci herbicidu lze tedy zahrnout do nové rychlostní konstanty  $k_1$ , a proto byla reakce studována podle pseudoprvního řádu, kde platí:

$$k_1 = k_{\text{app}} \cdot [\text{H}] \quad (\text{rov. 2})$$

$k_{app}$  ( $M^{-1}s^{-1}$ ) je tzv. zdánlivá rychlostní konstanta druhého řádu, která vystihuje rychlost reakce za daných podmínek. Pro studovaný případ lze tedy využít následující vztah:

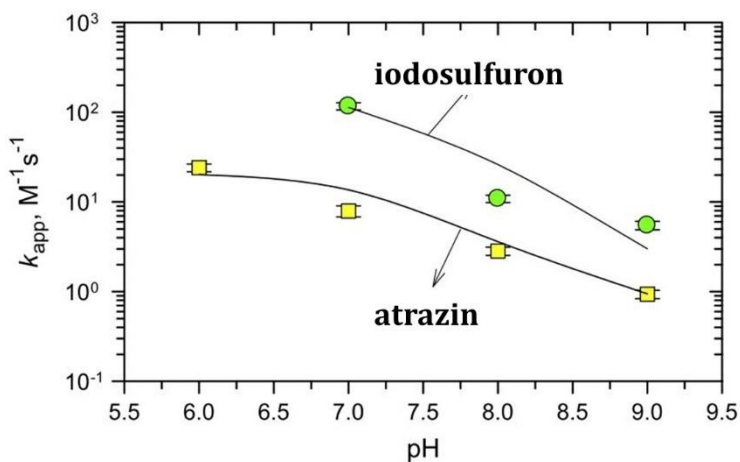
$$d[Fe(VI)]/dt = k_1[Fe(VI)]^m. \quad (\text{rov. 3})$$

Pokles koncentrace železnanu draselného v závislosti na čase byl spektrofotometricky sledován jako součást techniky stopped-flow. Úbytek železnanu probíhal podle kinetiky prvního řádu v přebytku daného herbicidu. Na obrázku 3



Obr. 3 Kinetické křivky pro rozpad železnanu draselného v přítomnosti atrazinu (a) a iodosulfuronu (b) při pH 8,  $[Fe(VI)] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[ATZ] = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[Fe(VI)] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[IDS] = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

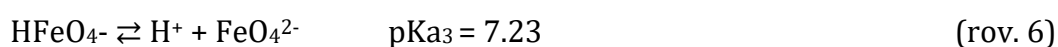
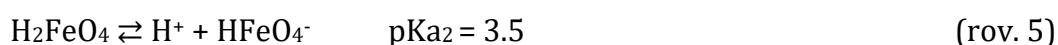
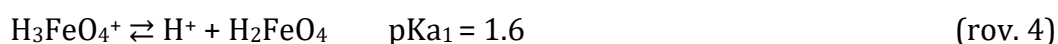
můžeme vidět pokles hodnoty absorbance v čase pro pH 8. Z dat naměřených pro jednotlivé hodnoty pH 6, 7, 8 a 9 byly následně vypočteny zdánlivé rychlostní konstanty jak pro atrazin, tak pro iodosulfuron (Obr. 4). Pro oba herbicidy je zřejmý



Obr. 4. Zdánlivé rychlostní konstanty druhého řádu jako funkce pH při oxidaci atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným.



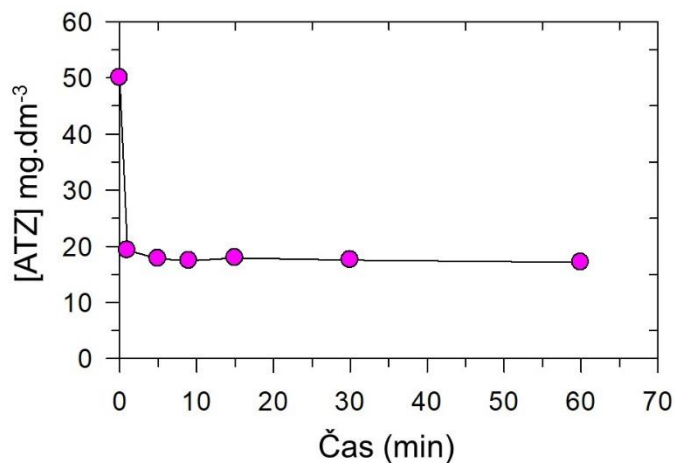
nárůst reaktivity s železanem draselným se snižující se hodnotou pH. Protože při studovaném rozmezí pH nepřípadají pro studované herbicidy protolytické děje v úvahu ( $pK_a = 1.68-1.71$  pro ATZ,  $3.19-3.25$  pro IDS),<sup>71,72</sup> ovlivňují změnu rychlosti reakce při různých pH protolytické formy železanu. Železan se vyskytuje v těchto acidobazických formách:  $H_3FeO_4^+$ ,  $H_2FeO_4$ ,  $HFeO_4^-$  a  $FeO_4^{2-}$ , přičemž síla jednotlivých protolytických forem v roztoku je popsána disociačními konstantami<sup>73</sup> v literatuře:



Při pH 6-9 jsou jednoznačně do reakce zapojeny formy  $HFeO_4^-$  a  $FeO_4^{2-}$ , přičemž zmíněná protonovaná forma vykazuje větší spinovou hustotu na oxoligandu než neprotonovaná a to je příčinou zvýšené reaktivity.<sup>74</sup> Protože přítomnost této protonované formy se se snižujícím pH zvyšuje, pozorujeme vliv pH na reaktivitu železanu se zkoumanými herbicidy, což je ve shodě s literaturou.<sup>75,76</sup> Z obr. 6 dále vyplývá, že železan ochotněji reaguje s molekulami iodosulfuronu než atrazinu. To lze vysvětlit díky rozdílné struktuře zkoumaných herbicidů, kdy iodosulfuron obsahuje pro případné napadení molekulou železanu sulfonamidovou a amidovou skupinu, zatímco atrazin sekundárně aminovou. Vyšší reaktivita železanu se sulfonamidy oproti sekundárním aminům již byla popsána<sup>77</sup> a koresponduje s výše popsaným jevem.

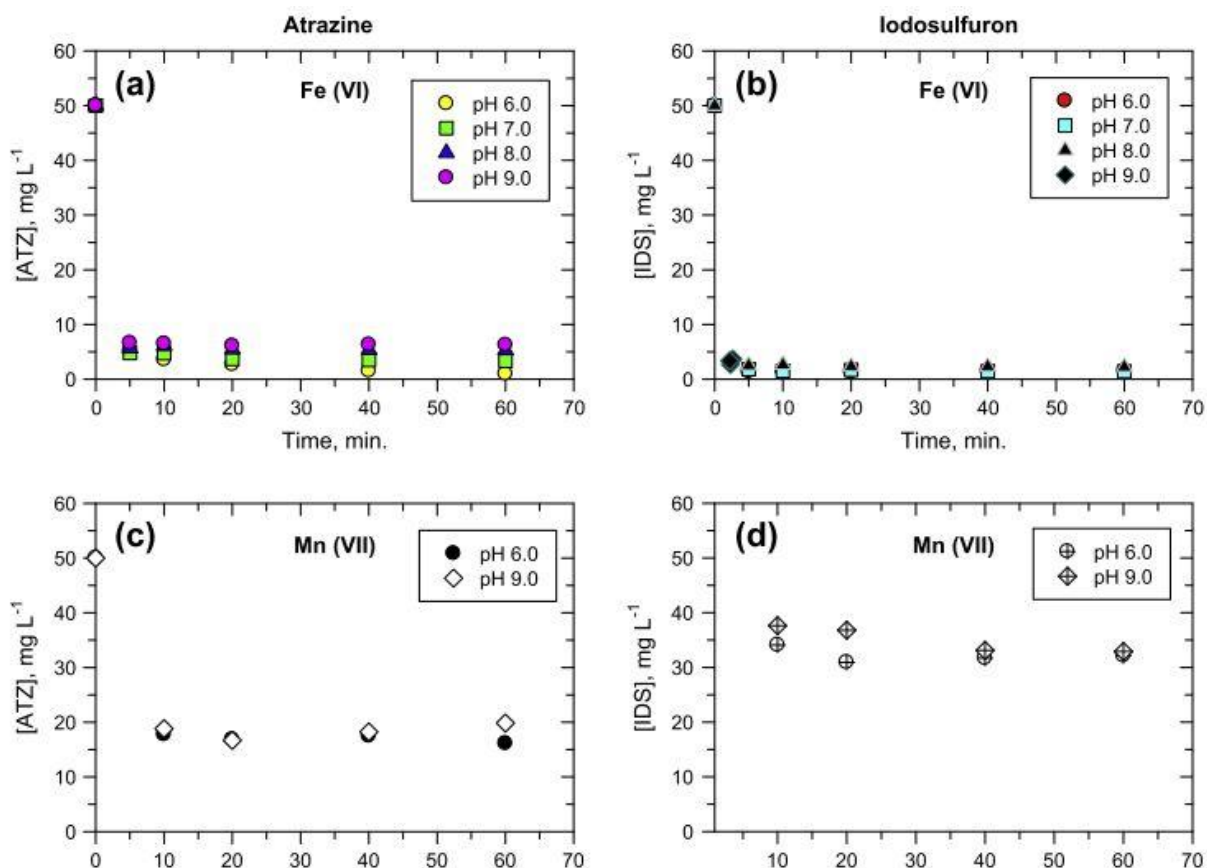
#### **4.1.4 Oxidace atrazinu a iodosulfuronu: Porovnání účinnosti železanu draselného a manganistanu draselného**

Oxidace atrazinu železanem draselným byla prvně zkoumána s použitím hmotnostního poměru 10:1 (železan : atrazin) při pH 8. Během prvních pěti minut došlo k odbourání 60 % atrazinu, avšak dále se již koncentrace tohoto herbicidu nesnižovala (Obr. 5). Pro získání vyššího podílu odstraněného atrazinu vůči zbylému v roztoku byly dále provedeny experimenty s hmotnostním poměrem 20:1 (železan : atrazin), během nichž se podařilo při pH 6 dosáhnout úplného odstranění polutantu z roztoku (pod limit stanovení).



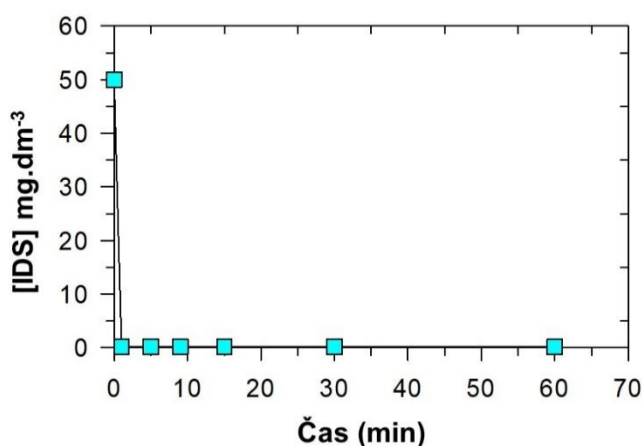
Obr. 5. Pokles koncentrace atrazinu ( $c_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) při aplikaci železnanu draselného 10:1.

Při vyšších hodnotách pH byla účinnost odstranění atrazinu nižší (Obr. 6a). Tento výsledek je v souladu s předchozími výše popsány experimenty, kdy účinnost železnanu roste se snižující se hodnotou pH roztoku. Za těchto podmínek se poločas reakce vypočtený z rychlostních konstant pohybuje od 1.6 do 40 s při nárůstu hodnoty pH z 6 do 9.



Obr. 6. Porovnání odstranění atrazinu a iodosulfuronu pomocí železnanu draselného a manganistanu draselného při hodnotách pH 6, 7, 8 a 9.

Následně byla zkoumána reakce železnanu draselného s iodosulfuronem za hmotnostního poměru 10:1 (železan : iodosulfuron) při pH 8. Poločas reakce vypočtený z rychlostních konstant byl 35 s. Do pěti minut tak byl herbicid plně zoxidován (Obr. 7), proto došlo k úpravě hmotnostního poměru reaktantů na 2:1 (železan : iodosulfuron), kdy za snížení navážky železnanu stále ještě byla



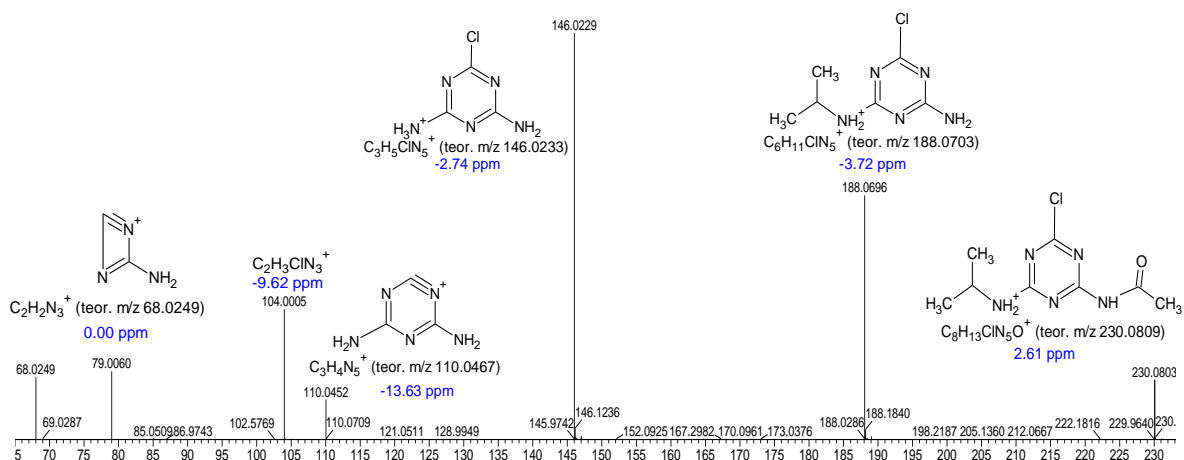
Obr. 7. Pokles koncentrace iodosulfuronu ( $c_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) při aplikaci železnanu draselného 10:1.

pozorována vysoká efektivita odstranění sledovaného herbicidu z roztoku (Obr. 6b). Během prvních 5 min došlo k poklesu koncentrace iodosulfuronu přes 90 %. Zde vliv pH nebyl ve sledovaném časovém úseku příliš pozorovatelný. Hodnota rychlostní konstanty narůstala z 0.4 s pro pH 6 na 70 s pro pH 9. Pro snazší porovnání účinnosti železnanu draselného a naplnění jednoho z cílů disertační práce byla reaktivita tohoto materiálu porovnána s manganistanem draselným, který se jako oxidační činidlo používá v konvenčních technologiích čištění vod. Z naměřených dat (Obr. 6a oproti 6c a 6b oproti 6d) vyplývá, že železan draselný oxidoval studované herbicidy účinněji než manganistan draselný. Tato zvýšená efektivita odstranění polutantů souvisí s různými hodnotami redoxních potenciálů,<sup>78</sup> které jsou pro železan 2.2 V a 0.7 V pro kyselé a zásadité prostředí, zatímco pro manganistan 1.68 V a 0.59 V. Kromě toho, že manganistan draselný reagoval se sledovanými herbicidy za stejných reakčních poměrů jako železan draselný méně ochotně, lze pozorovat, že v případě iodosulfuronu neklesla koncentrace ani pod polovinu původní hodnoty na rozdíl od atrazinu. Toto zjištění je v souladu s literaturou, kdy byla pro manganistan draselný pozorována téměř

nulová reaktivita s organickými polutanty obsahujícími sulfon-amidovou skupinu (například sulfamethoxazol). V přítomnosti aminoskupiny s organickými polutanty manganistan draselný běžně reaguje (například trimetoprim).<sup>79</sup>

#### 4.1.5 Studium meziproductů a mechanismus oxidace

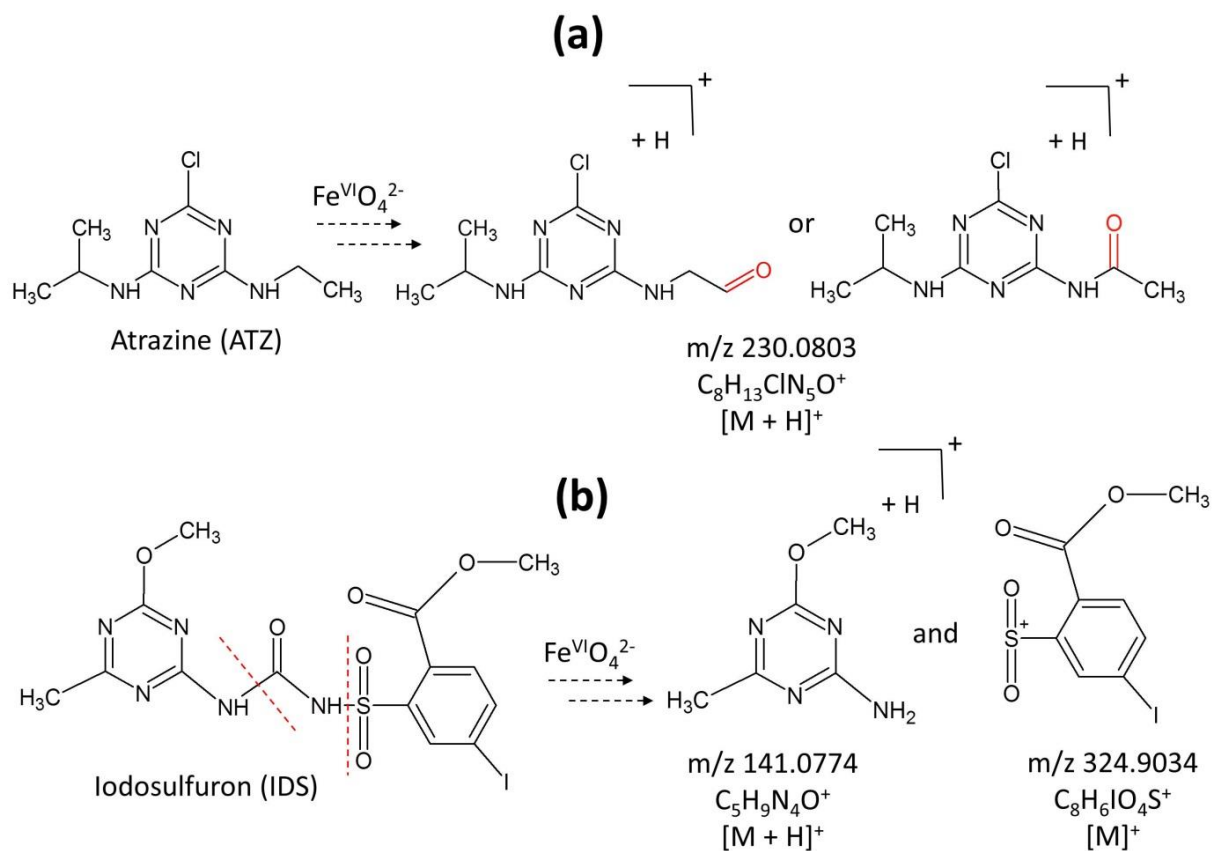
Meziproducty oxidace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným byly studovány pomocí UHPLC/MS<sup>2</sup> za reakčních poměrů 20:1 a 2:1 odpovídajících podmínkám z výše popsaných experimentů. Na obrázku 8 můžeme vidět MS<sup>2</sup>



Obr. 8. MS/MS spektrum oxidovaného meziproductu m/z 230.1 reakce atrazinu s železanem draselným.

průměrováním pro pík s retenčním časem 1.55 min. Protože retenční čas atrazinu je vyšší (2.64 min), lze říci, že meziproduct (parentní ion m/z 230.0803 v MS spektru) vykazuje vyšší polaritu než molekula herbicidu vstupujícího do reakce vzhledem k separaci na reverzní stacionární fázi. Spektra pro tento meziproduct byla naměřena v pozitivním módu a ion byl podroben další separaci a následným fragmentačním experimentům v kolizní cele. Vznik tohoto oxidačního meziproductu hydrolytickou cestou je vzhledem k poločasů této reakce pro atrazin vyloučen<sup>80</sup> a jeho struktura odpovídá předpokládanému oxidačnímu mechanismu reakce atrazinu s železanem draselným. Během experimentů nebyl nalezen očekávaný dechlorační produkt atrazinu a struktura ověřená z MS spektra ukazuje na oxidaci alkylového řetězce, jejímž výsledkem je tvorba aldehydové nebo ketoskupiny (Obr. 9). Uvedená struktura byla již pozorována při oxidaci atrazinu

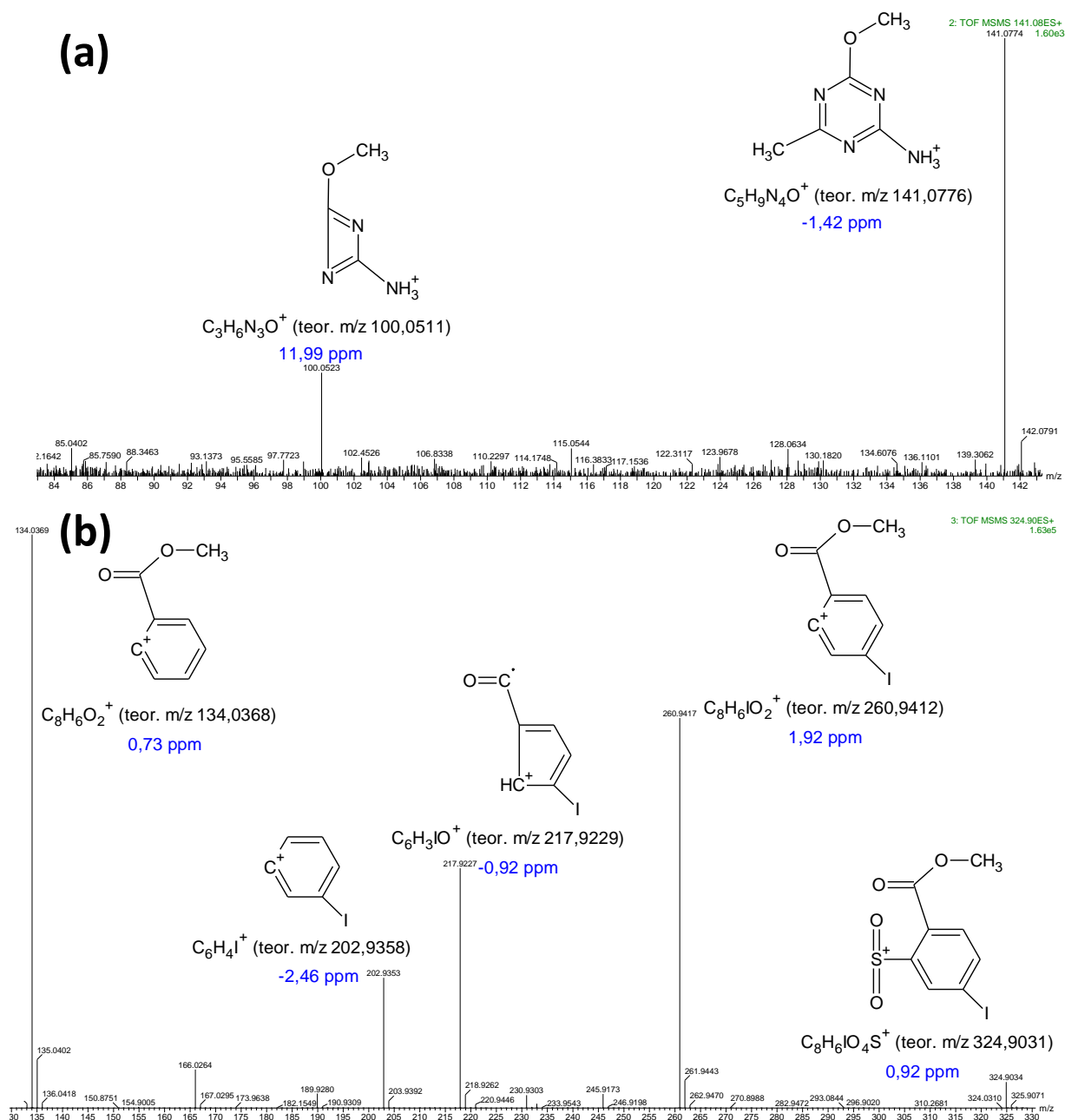
ozonem,<sup>81</sup> případně hydroxylovým radikálem.<sup>82</sup> Ze struktury potvrzené z MS spekter vyplývá, že železan draselný oxiduje ochotněji ethylovou část molekuly



Obr. 9 Meziprodukty oxidace atrazinu a iodosulfuronu železanem draselným

než rozvinutější isopropylovou. Obdobné chování můžeme nalézt opět u hydroxylového radikálu, kdy je při reakci s molekulou atrazinu preferována ethylová skupina.<sup>82,83</sup> Při reakci železanu draselného s iodosulfuronem byly chromatograficky separovány ionty  $m/z$  141.0774 a  $m/z$  324.9034 s retenčními časy 1.12 min a 2.69 min. Nižší retenční čas opět poukazuje na vyšší polaritu studovaných meziproduktů vzhledem k pořadí eluce na reverzní stacionární fázi oproti původnímu iodosulfuronu (retenční čas 2.90 min). Na obrázku 10a můžeme vidět fragmentační MS<sup>2</sup> spektrum pro ion  $m/z$  141.0774, kde jednoznačnou ztrátou methylnitrilu vzniká ion  $m/z$  100.0523 (6-methoxy-1,3,5-triazin-2,4-diamin) s odchylkou nepřevyšující teoretickou hodnotu pro danou strukturu o 12.0 ppm. Dále byla pozorována při experimentech v kolizní cele fragmentace iontu 324.9031,

kdy zřetelně došlo při fragmentaci ke ztrátě molekuly oxidu siřičitého (Obr. 10b).  
Oba popsané meziproducty oxidace iodosulfuronu železanem draselným



Obr. 10. MS/MS spektra meziproductů m/z 141.1 (A) a m/z 324.9 (B) vznikajících při oxidaci iodosulfuronu železanem draselným.

naznačují, že molekula byla rozštěpena v místech C-N a S-N vazeb. Obdobné štěpení tohoto herbicidu, kdy reakce probíhala fotokatalycky, bylo již popsáno v literatuře.<sup>84</sup> Alternativním vysvětlením vzniku popisovaných meziproductů může být hypotetická struktura nestabilního oxidačního produktu s vyšší molekulovou hmotností než původní molekula herbicidu, kterou nebylo možno díky nízké

stabilitě zachytit a popisované meziprodukty vznikly jejím rozpadem. Hydrolytický mechanismus byl vyloučen experimentem, kdy za stejných reakčních podmínek jako u výše uvedených experimentů bylo místo přídatku železanu draselného upraveno pH na hodnotu odpovídající jeho rozpuštění a žádný významný pokles koncentrace iodosulfuronu v roztoku nebyl pozorován.

## **4.2 Odstranění fenolu z vod pomocí kompozitu s postupným uvolňováním železanu draselného**

### **4.2.1 Použité chemikálie**

Směs železičnanu draselného a železanu draselného byla dodána společností NANOIRON, s.r.o. Obsah železa byl stanoven plamenovou fotometrií a činil 20.7 %. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo určeno zastoupení jednotlivých oxidačních stavů pro železo ve vzorku: 52.2 % Fe(III), 36.2 % Fe(V) a 11.6 % Fe(VI). Fenol, acetonitril, kyselina octová a dihydrogenfosforečnan draselný byly zakoupeny od společnosti Sigma-Aldrich. Hydrogenfosforečnan draselný a síran železnatý dodala společnost Mallinckrodt, ABTS firma Roche Diagnostics. Parafín byl zakoupen od PEAK Candle Supplies. Všechny roztoky byly připraveny v deionizované vodě (Barnstead E-pure Ultrapure water purification systém).

### **4.2.2 Příprava vzorků a provedení experimentů**

Série experimentů byly provedeny v 100 mL Erlenmayerových baňkách. Počáteční koncentrace fenolu byly 500, 50 a 10 mg.dm<sup>-3</sup>. Při experimentech s práškovým železanem draselným a železičnanem draselným byla výsledná koncentrace v roztoku 2.5 mmol.dm<sup>-3</sup>. Ihned po přidání kompozitu anebo prášku byly reakční baňky umístěny na rotační třepačku (200 rpm) a temperovány na 20 °C. Vzorky (1 mL) byly odebrány v definovaných časových intervalech a centrifugovány 15 min (12 000 g). Supernatant byl převeden do vialky a obsah fenolu stanoven pomocí HPLC. Aktuální koncentrace železanu draselného byla měřena spektrofotometricky pomocí reakce s činidlem ABTS. Hodnota pH byla u všech vzorků monitorována v pravidelných intervalech a hydrolytická degradace byla vyloučena dodatečnými experimenty (reakce za stejných podmínek včetně pH,

ale bez přítomnosti práškového železanu, železičnanu či kompozitu). Kompozit s postupně uvolňovaným železanem draselným a železičnanem draselným byl připraven obdobným postupem, jako již publikovaný kompozit s persulfátem.<sup>85</sup> 15 g parafínu bylo roztaveno v kádince a přidáno 22.5 g práškového železanu draselného a železičnanu draselného. Po důkladném rozmíchání byla suspenze převedena do dřevěné formy a ponechána 3 minuty vychladnout. Pro kontrolní experimenty byl použit pouze parafín pro vyloučení vlivu adsorpce polutantu na matrici.

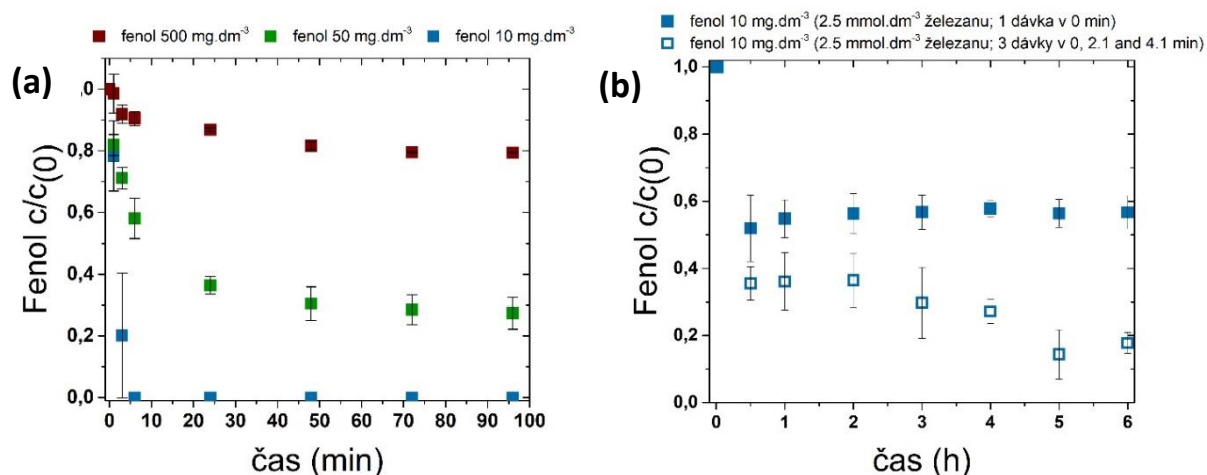
#### 4.2.3 Použité metody

Množství železanu draselného v roztoku bylo stanoveno spektrofotometricky.<sup>86</sup> 0.025 g ABTS bylo přidáno do 25 mL odměrné baňky a doplněno po rysku deionizovanou vodou. 0.6 mol.dm<sup>-3</sup> acetátový a 0.2 mol.dm<sup>-3</sup> fosfátový pufr byly použity pro udržení požadovaného pH zbarvovací reakce a 0.1 mol.dm<sup>-3</sup> borátový pufr byl použit ke stabilizaci zásobního roztoku železanu (46 μ mol.dm<sup>-3</sup>). Pro měření byl smíchán 1 mL ABTS, 5 mL acetofosfátového pufru, 1 mL vzorku a doplněno po rysku (25 mL odměrná baňka) deionizovanou vodou. Absorbance byla měřena při 415 nm a výsledné koncentrace byly spočteny pomocí lineární regrese ( $R^2 = 0.99$ ). Použit byl spektrofotometr HACH DR 2800. Obsah fenolu byl stanoven pomocí vysoce účinné kapalinové chromatografie (Shimadzu Scientific Instruments Columbia, MD) se spektrofotometrickou detekcí. Isokratická metoda s mobilní fází 50:50 acetonitril : voda byla použita s injekčním objemem 20 μL a průtokem 1 mL.min<sup>-1</sup>. Separace probíhala na koloně Hypersil Keystone column (AQUASIL C18, 250 x 4.6 nm). Všechny mobilní fáze byly před použitím filtrovány (PALL Life Sciences, 0.45 μm). Fenol eluoval v retenčním čase 4.9 min a přiřazený pík byl kvantifikován při 269 nm. Kontrolní experimenty byly provedeny za užití vzorků bez fenolu a bez železanu. Každý vzorek byl měřen ve třech opakováních. Data byla vyhodnocována pomocí softwaru Origin Pro 2016 Student Version.



#### 4.2.4 Porovnání účinnosti kompozitu oproti práškovému železanu draselnému a železičnanu draselnému

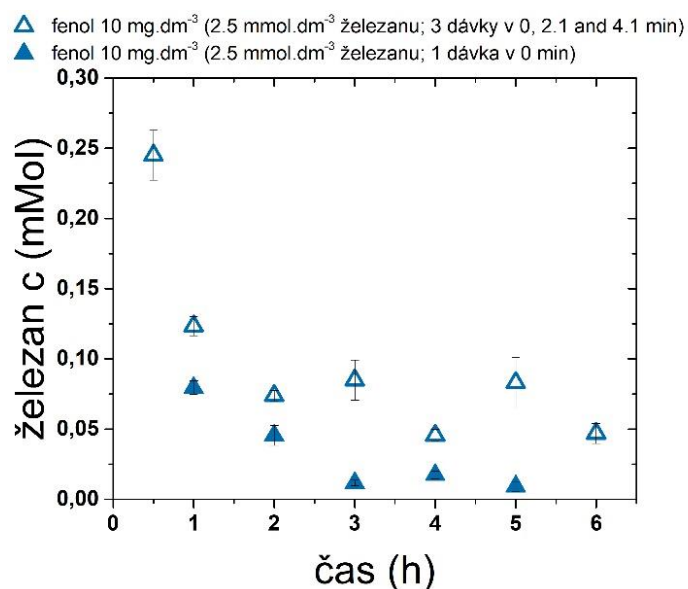
Kompozit s postupně uvolňovaným železanem draselným (železičnan přechází ve vodném roztoku ihned na železan) byl aplikován na roztok fenolu, jakožto modelového polutantu. Na obrázku 11a můžeme vidět, že při aplikaci jedné kapsle kompozitu do roztoku o koncentraci  $500 \text{ mg.dm}^{-3}$  dojde k oxidaci 20 % původního množství fenolu do dvou hodin. Při desetinásobně nižší koncentraci fenolu můžeme pozorovat po dvou hodinách oproti tomu téměř 80 % úbytek.



Obr. 11. (a) Úbytek fenolu ( $c_0 = 500, 50$  a  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) po aplikaci železanu draselného a železičnanu draselného enkapsulovaného parafínem. (b) Úbytek fenolu ( $c_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) po jednorázovém přidání práškového železanu draselného a železičnanu draselného (1 dávka, 3 dávky).

Počáteční koncentrace  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$  je nejbližší množství fenolu v reálných odpadních vodách. Při aplikaci kompozitu na tuto koncentraci polutantu můžeme vidět kompletní odbourání fenolu už po pěti minutách. Během experimentu byla měřena aktuální koncentrace železanu draselného v reakčním roztoku, kdy neklesla pod hodnotu  $0.4 \text{ mmol.dm}^{-3}$ . Pomocí experimentů s kompozitem v deionizované vodě byla určena průměrná koncentrace  $2.5 \text{ mmol.dm}^{-3}$  železanu uvolňovaného do roztoku. Na obr. 11b můžeme vidět pokles koncentrace fenolu (z počátečních  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) po aplikaci navážky práškového železanu a železičnanu odpovídající hodnotě stanovené průměrné koncentrace. Je zde vidět, že práškový železan a železičnan po rozpuštění zoxidují okolo 40 % fenolu, ale po půl hodině reakce se již koncentrace polutantu nemění. Obrázek 12 ilustruje aktuální koncentraci železanu

během této reakce, kdy dochází k rapidnímu spotřebování železnanu na začátku reakce s fenolem a aktuální koncentrace v žádném případě nedosahuje  $0.4 \text{ mmol.dm}^{-3}$ , jako v případě aplikace kompozitu na stejně koncentrovaný roztok. Dále ještě bylo testováno přidání stejné navážky prášku železnanu a železičnanu ve třech krocích místo jednoho, ale ani zde nedošlo k plnému odstranění fenolu z roztoku, jako v případě použití kompozitu. Postupné uvolňování železnanu z matrice do reakčního roztoku, díky kterému je udržována potřebná koncentrace činidla



Obr. 12. Aktuální koncentrace železnanu v reakčním roztoku při aplikaci práškového železnanu (1 dávka, 3 dávky).

v roztoku, tak zvyšuje efektivitu odbourání fenolu oproti jednorázovému užití práškového železnanu a železičnanu, kdy ani trojnásobnou aplikací se nepodařilo dosáhnout účinnosti pomalého uvolňování z kompozitu. Nicméně zbytkové množství železa ve vysokých oxidačních stavech, které se z kompozitu neuvolní, stejně jako jeho pomalá degradace v kompozitu vzdušnou vlhkostí, představují výzvy, na které je třeba odpovědět, pokud má být reálné užití tohoto kompozitu v procesech čištění vod.

## **4.3 Odstranění šestimocného chromu z vod pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem**

### **4.3.1 Použité chemikálie**

Chroman draselný (99.0 %), kyselina chlorovodíková (35 %), hydroxid sodný (98.0 %), methanol (99.8 %) a ethanol (96.0 %) byly zakoupeny od společnosti Penta. Hexahydrát síranu železnato-amonného (99.5 %), hexahydrát chloridu železitého (99.0 %) a glutathion (>98.0 %) dodala Sigma-Aldrich. Všechny standardní a reakční roztoky byly připraveny z deionizované vody pomocí zařízení AQUAL system 29-2 (Verkon).

### **4.3.2 Syntéza nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem**

Syntéza nanočástic byla provedena smícháním vodných roztoků hexahydrátu síranu železnato-amonného a hexahydrátu chloridu železitého v molárním poměru 1:2 a výsledný roztok byl udržován při teplotě 80 °C po dobu 10 min. Pomalým přikapáváním za stálého míchání do roztoku 0.5 mol.dm<sup>-3</sup> hydroxidu sodného, který byl temperován na 75 °C ihned vznikala temně hnědá až černá sraženina. Vzniklé nanočástice byly poté magneticky separovány a pětkrát promyty deionizovanou vodou a pětkrát ethanolem. Nakonec proběhlo sušení po dobu 30 min ve vakuové sušárně při 50 °C. 200 mg získaných nanočástic maghemitu bylo přidáno do 5 mL deionizované vody a dáno do ultrazvukové lázně na 5 min. 200 mg glutathionu bylo rozpuštěno v 5 mL deionizované vody a ultrazvukováno také 5 min. Hotový roztok byl poté smíchán s disperzí nanočástic a vystaven působení ultrazvuku po další 2 h. Výsledný produkt byl opět magneticky separován a pětkrát propláchnut deionizovanou vodou a pětkrát ethanolem. Následovalo sušení při 50 °C ve vakuové sušárně.

### **4.3.3 Použité metody, instrumentace, příprava roztoků**

Během experimentu bylo přidáno přesně navážené množství nanočástic maghemitu případně maghemitu-glutathionu do roztoku chromanu draselného v koncentračním rozmezí 0.5 – 100 mg.L<sup>-1</sup>. pH roztoku, jehož objem byl vždy 100 mL bylo upravováno pomocí přikapávání roztoků 0.1 mol.L<sup>-1</sup> kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného na požadovanou hodnotu. V definovaném čase byly

odebírány vzorky, které byly následně filtrovány (membránové filtry Nylon PA 0.2  $\mu\text{m}$ , Fisher Scientific) a zředěny deionizovanou vodou do požadovaného kalibračního rozmezí pro metodu atomové absorpční spektroskopie (AAS).

Monitoring celkového chromu ve vzorcích touto metodou byl prováděn na přístroji ContrAA 600 (Analytik Jena) s elektrotermickou atomizací a CCD detektorem. Jako zdroj záření byla použita xenonová lampa (185-900 nm). Jako monochromátor posloužila mřížka s rozlišením 2 pm/200 nm. Teplota atomizace byla 2300 °C a jako inertní plyn byl použit argon. Kalibrační rozmezí koncentrací bylo od 5 do 25  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Limit detekce byl 1.075  $\mu\text{g.L}^{-1}$  zatímco limit stanovení 4.456  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

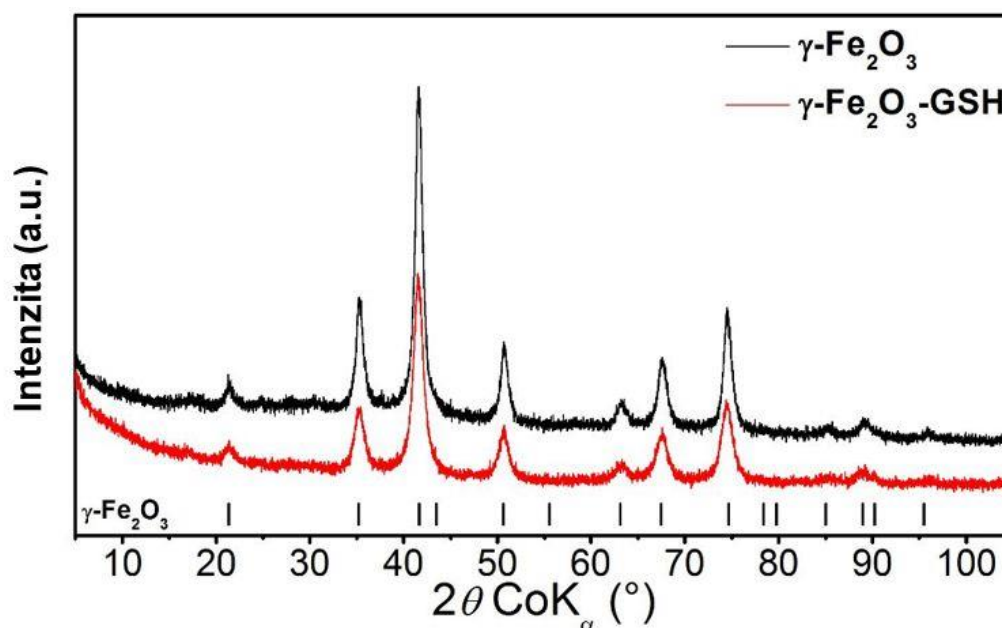
Pro charakterizaci nanočástic byl využit rentgenový práškový difraktometr X'Pert PRO MPD (PANalytical) v Bragg-Brentanově uspořádání vybavený  $\text{Co } K_{\alpha}$  zdrojem rentgenového záření ( $\lambda = 0.178901 \text{ nm}$ ) s lineárně pozičním detektorem X'Celerator. Vzorky byly připraveny rovnoměrným rozprostřením na křemíkové destičky. Komerční standardy z NIST SRM640 (Si) a SRM660 (LaB6) byly použity při vyhodnocování pozic difrakčních linií a šířky linií. Difrakční záznamy byly zpracovány softwarem High Score Plus s využitím PDF4 a ICSD databází. Následně byl připravený nanomateriál zkoumán pomocí transmisní elektronové mikroskopie (JEOL JEM 2010F), kdy byl každý vzorek přidán do ethanolu a 5 minut vystaven působení ultrazvuku za účelem rozdispergování. Suspenze byla následně nakapána na měděnou podložní síťku s uhlíkovou fólií a vysušena na vzduchu za pokojové teploty. Takto byly zpracovány vzorky i pro další mikroskopické techniky. Mikroskopické snímky zajistil vysokorozlišovací transmisní elektronový mikroskop HRTEM TITAN 60-300 s X-FEG zdrojem elektronů. Bylo použito urychlovací napětí 80 kV a Cs korekce. Bodové rozlišení v TEM módu činilo 0.06 nm.

Pro jednoznačnou identifikaci oxidačních stavů atomů železa byla využita  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektroskopie (spektrometr MS2007 založený na technice virtuální instrumentace<sup>87,88</sup>, zdroj záření  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , pracující v módu konstantního zrychlení). Získaná Mössbauerova spektra byla zpracována v softwaru Mosswin.<sup>89</sup> Nízkoteplotní měření byla realizována v externím magnetickém poli s použitím kryomagnetického systému Spectromag (Oxford Instruments). Pro studium

oxidačních stavů chromu adsorbovaného na povrchu nanočástic byla využita technika rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) za pomoci přístroje PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics) s monochromatickým zdrojem Al/K $\alpha$  (15 kV, 50 W), přičemž energie fotonů byla 1486.7 eV. Všechna spektra byla naměřena ve vakuu ( $1.3 \times 10^{-7}$ ) za pokojové teploty 22 °C. Vzorky byly upevněny v držáku pomocí oboustranné lepicí pásky Scotch. Při všech měřeních byla použita kompenzace povrchového náboje. Naměřená spektra byla zpracována a vyhodnocena pomocí softwaru MultiPac (ULVAC PHI). Všechny hodnoty vazebných energií byly vztaženy na pík uhlíku C1 při 284.40 eV. Dále byla využita infračervená spektroskopie (Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR) s rozsahem 4000-600 cm $^{-1}$ .

#### 4.3.4 Charakterizace připravených nanočástic

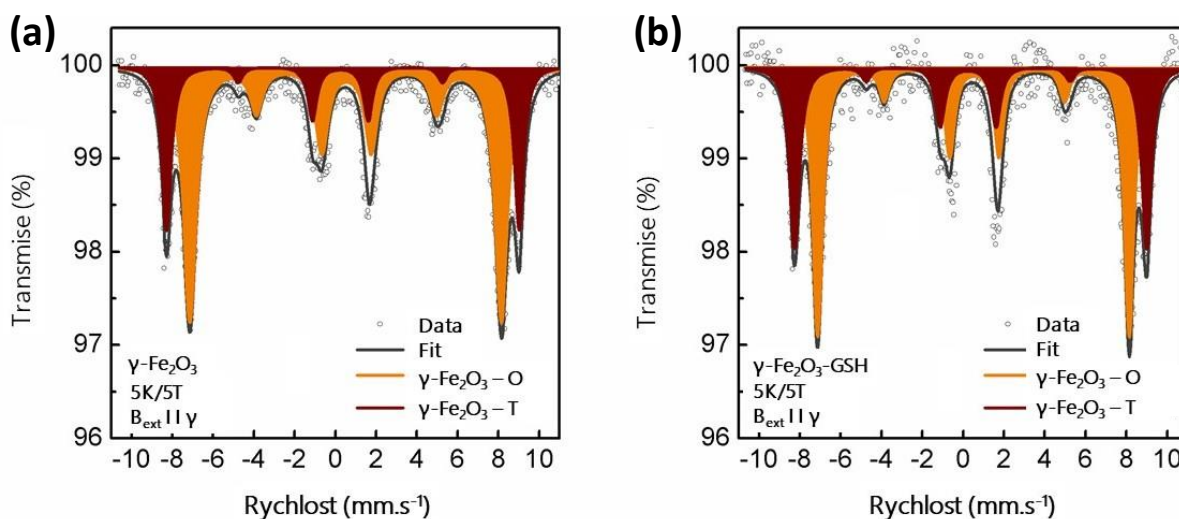
Jak nanočástice maghemitu ( $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ ), tak nanočástice maghemitu s funkcionalizovaným glutathionem ( $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ -GSH) byly podrobeny zkoumání pomocí rentgenové práškové difrakce. Široké difrakční linie na získaném záznamu (Obr. 13) odpovídají kubickým spinelovým strukturám magnetitu či maghemitu.



Obr. 13. Záznam z rentgenové práškové difrakce (XRD) pro nanočástice  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$  a  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ -GSH.

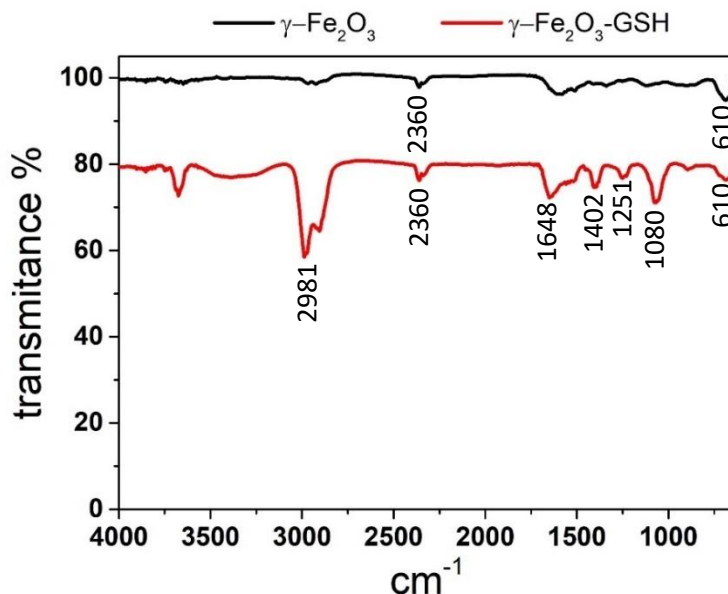
Mřížkové parametry odvozené pomocí Rietveldovy analýzy naznačují přítomnost spíše maghemitu (mřížkové parametry 8.362 pro  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$  a 8.366 pro  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ -GSH).

Pro jednoznačnou identifikaci byly vzorky změřeny pomocí nízkoteplotní Mössbauerovy spektroskopie a oba vykazují znaky čistých a stechiometrických nanočástic maghemitu. Obrázek 14 ilustruje příslušná  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektra získaná měřením při 5 K v externím magnetickém poli 5 T, přičemž na obou z nich jsou zřetelná dvě subspektra odrážející pozice  $\text{Fe}^{3+}$  v krystalové struktuře maghemitu – oktaedrické (O) a tetraedrické (T). Poměr ploch těchto subspekter dosahuje hodnot 5:3, což jednoznačně odpovídá stechiometrickému maghemitu.<sup>90</sup> Doplňující informace byly získány z výpočtu hyperjemného magnetického pole, kdy pro nanočástice prekursoru – maghemitu hodnota činí 34.6 T, zatímco pro maghemit funkcionalizovaný glutathionem 31.7 T. Pokles hodnoty je v souladu



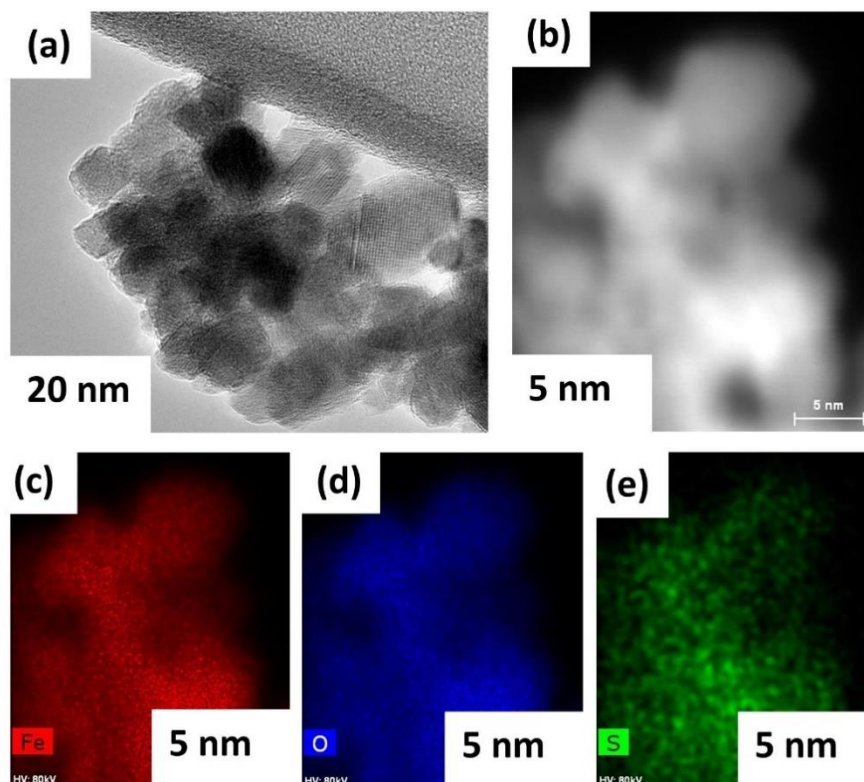
Obr. 14.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektra pro nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (A) a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (B) měřená při 5 K v externím magnetickém poli 5 T.

s tvorbou kompaktní tenké vrstvičky glutathionu na povrchu nanočástic maghemitu, která působí jako diamagnetikum. Nasyntetizovaný materiál byl dále analyzován pomocí infračervené spektroskopie (Obr. 15). Pás při  $610\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit k Fe-O vibraci a objevuje se jak u vzorku maghemitu, tak maghemitu funkcionalizovaného glutathionem. Dále byla identifikována karboxylová skupina:



Obr. 15. Infračervená spektra pro nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (Příloha 3).

2981  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 1402  $\text{cm}^{-1}$  (O-H) a 1251  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). Spektra obsahují také charakteristický pás karbonylové skupiny amidického původu při 1648  $\text{cm}^{-1}$  a pás při 1080  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit vazbě C-N v aminoskupině. Dále je ještě ve spektru slabě viditelný pás při 2360  $\text{cm}^{-1}$ , který značí přítomnost vzdušného oxidu uhličitého. Absence thiolové skupiny v rozmezí 2550-2600  $\text{cm}^{-1}$  naznačuje tvorbu disulfidických vazeb anebo spíše navázání molekul glutathionu na povrch maghemitu právě přes thiolovou funkční skupinu. Pro dokreslení celkové morfologie nasyntetizovaných nanočástic byly pořízeny snímky pomocí skenovací transmisní elektronové mikroskopie s režimem temného pole pod vysokým úhlem (HAADF-STEM) zobrazující prvkové rozložení (Obr. 16). Zastoupení síry na povrchu nanočástic potvrzuje přítomnost glutathionu.



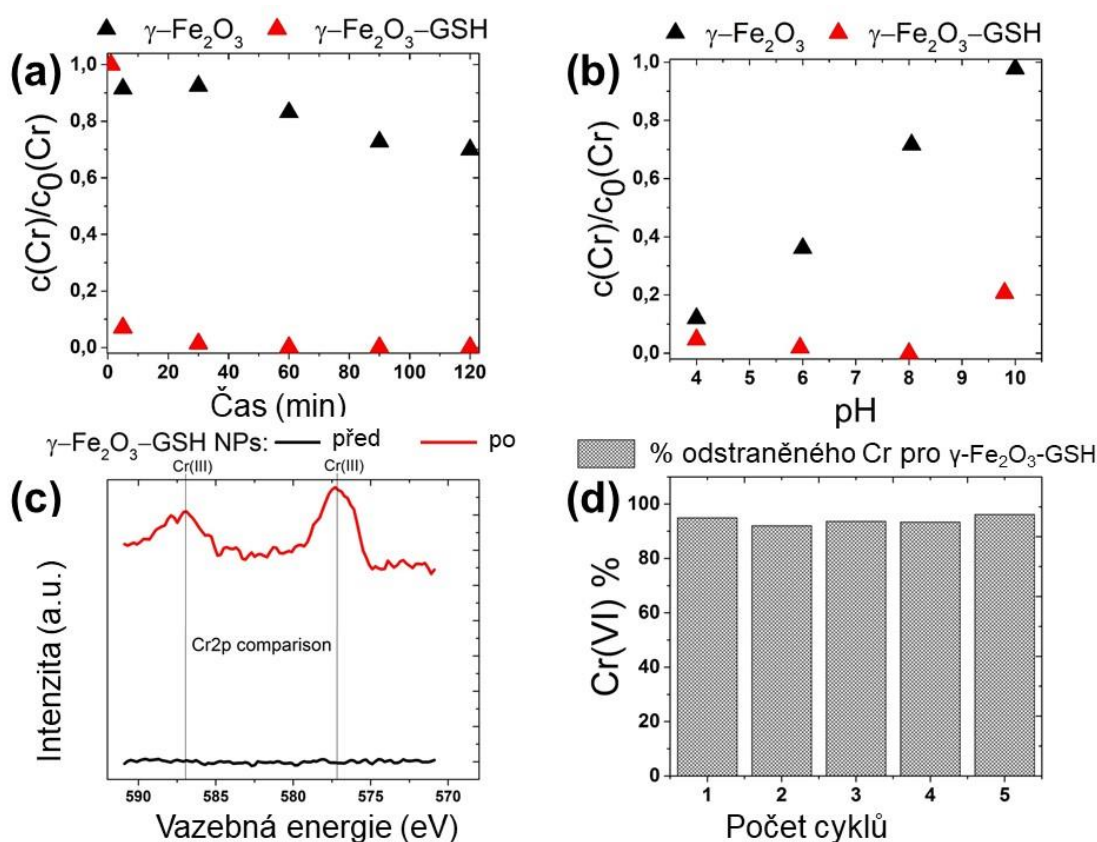
Obr. 16. Snímky z transmisní elektronové mikroskopie a skenovací transmisní elektronové mikroskopie (režim temného pole pod vysokým úhlem) zahrnující chemické mapování nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (Příloha 3).

#### 4.3.5 Odstranění chromu z roztoku pomocí nanočástic maghemitu funkcionalizovaných glutathionem

Za účelem zkoumání schopnosti výše připravených materiálů odstraňovat těžké kovy z vod byly připraveny roztoky chromanu draselného o koncentraci  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Tato koncentrace představuje desetinásobek povoleného množství pro pitné vody dle aktuální legislativy a byla zvolena právě s ohledem na budoucí možné využití testovaných materiálů pro čištění pitných vod. Po aplikaci nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  koncentrace celkového chromu v roztoku dramaticky poklesla už v prvních pěti minutách a během třiceti minut se její hodnota pohybovala pod limitem stanovení (Obr. 17a). Oproti tomu při použití nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  došlo pouze k poklesu 10 % celkového chromu v roztoku po třiceti minutách. Během experimentů bylo pozorováno, že pH roztoků chromanu se pohybovalo okolo hodnoty 6. Přidání nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zvedlo hodnotu pH na 8, zatímco přidavek nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$



GSH zapříčinil mírný pokles pH na hodnoty okolo 5. Proto bylo třeba detailněji prozkoumat vliv pH na samotný proces odstranění chromu z roztoku (Obr. 17b).



Obr. 17. **(a)** odstranění chromu pomocí nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  (data z AAS), **(b)** pH závislost, **(c)** XPS spektra pro nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  před použitím a po magnetické separaci, **(d)** proces recyklace nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ : při pěti cyklech použití nebyla pozorována významná ztráta efektivity odstranění chromu z roztoku (Příloha 3).

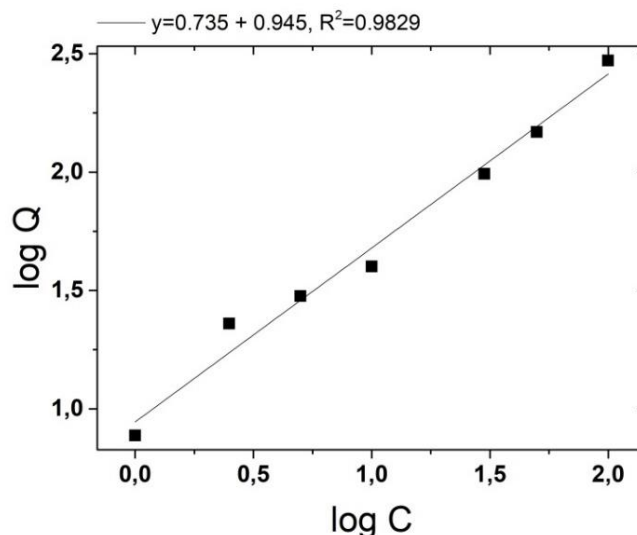
Bylo pozorováno, že nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  vykazovaly vyšší efektivitu než nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  v širokém rozmezí pH 4-8. Nefunkcionalizované nanočástice odstraňovaly chrom nejefektivněji pouze v kyselém pH okolo hodnoty 4. Kyselá oblast pH může zvyšovat efektivitu odstranění chromu z roztoku díky adsorpci  $\text{HCrO}_4^-$  na povrchu nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prostřednictvím elektrostatických sil.<sup>91</sup> Oproti tomu po redukci šestimocného chromu glutathionem (GSH) navázaným na nanočásticích  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  je na ně adsorbován už redukovaný trojmocný chrom.

Pro potvrzení tohoto mechanismu bylo třeba prokázat redukci šestimocného chromu pomocí nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ . Za tímto účelem byly provedeny experimenty pomocí techniky XPS, kdy přítomnost trojmocného chromu byla jednoznačně potvrzena ve vzorku nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  separovaných magnetem po aplikaci na vodu s šestimocným chromem (Obr. 17c). Popisovaný nanomateriál oproti  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje jak sorpční, tak i redukční vlastnosti, z čehož vyplývá zvýšená efektivita odstranění chromu z roztoku. Právě přítomnost GSH, který se chová v roztoku při pH 5-7 jako zwitterion na glutamylovém konci, zvyšuje odstranění trojmocného chromu z roztoku.<sup>92,93</sup> Ten je za daných podmínek přítomný jako  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$  nebo  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  a  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Se zvyšujícím se pH dochází dále na molekule GSH k deprotonaci thiolové skupiny, která pak může také hrát roli při navázání některých výše uvedených forem chromu. Thiolová funkční skupina v kombinaci se dvěma amidickými donory na cysteinovém zbytku, který molekula GSH obsahuje, může chrom navíc chelátovat, jak již bylo popsáno pro některé kovy v literatuře.<sup>94</sup>

Účinnost odstranění šestimocného chromu z roztoku byla dále studována pro možnost porovnání s jinými materiály popsanými v literatuře. Všechny experimenty byly provedeny za pokojové teploty a pro výpočet množství chromu odstraněného z roztoku byl použit následující vztah (rov. 7),

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{rov. 7})$$

kde  $C_0$  je počáteční koncentrace polutantu,  $C$  je jeho konečná koncentrace po aplikaci nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ ,  $V(\text{L})$  představuje celkový objem roztoku, a  $m(\text{g})$  je navážka nanomateriálu. Vypočtená hodnota  $Q$  představuje odstraněné množství chromu (mg) na 1 g nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$ . Experimenty byly provedeny v koncentračním rozmezí 1 až  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  chromanu v roztoku. Získaná data lze popsat modelem Freundlichovy adsorpční izotermy s poměrně dobrou linearitou (Obr. 18).



Obr. 18. Závislost log Q na log C, linearita  $R^2 = 0.9829$  (Příloha 3).

Z naměřených dat byla výpočty (rov. 7) získána nejvyšší hodnota pro odstranění chromu pomocí nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  295.7  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Ačkoli srovnání nemusí vždy přesně vypovídat o aplikovatelnosti a účinnosti jednotlivých materiálů (různé experimentální podmínky jako pH, teplota apod.), v tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty

Tab. 1. Srovnání účinnosti odstranění šestimocného chromu pomocí materiálů na bázi železa za pokojové teploty

Materiál	Efektivita materiálu $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Zdroj
biokompozit s nanočásticemi oxidu železa	5.4	López-Telléz a kol. <sup>95</sup>
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanočástice	7.8	Ai a kol. <sup>96</sup>
nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19.2	Hu a kol. <sup>42</sup>
nanokompozit Fe a oxidu železa	34.1	Kim a kol. <sup>97</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-L-cystein}$	34.5	Bagbi a kol. <sup>66</sup>
směsný kompozit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Fe}_3\text{O}_4$	35.0	Lee a kol. <sup>41</sup>
nanočástice $\text{Fe}_3\text{O}_4$	43.6	Shen a kol. <sup>43</sup>
nZVI – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit	100.0	Lv a kol. <sup>98</sup>
polypyrol – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit	243.9	Bhaumik a kol. <sup>99</sup>
polyethylenimin – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ biokompozit	280.1	Zhang a kol. <sup>100</sup>
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$	295.7	tato práce

pro další materiály na bázi železa použité pro odstranění chromu popsané v literatuře. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2.1, při aplikaci nanočástic oxidů železa bez zabudování v kompozitu nebo bez cílené funkcionalizace požadovanou chemickou strukturou se adsorpční kapacity pro chrom pohybují řádově v desítkách  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Optimalizované materiály pak vykazují adsorpční kapacity až o řád větší. Výhodou nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  také je, že po jejich aplikaci nezůstává v roztoku žádný chrom oproti metodám založeným na pouhé redukci. V US EPA předpisech je stanovena maximální koncentrace celkového chromu pro pitné vody  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pro zvýšení potenciálu zkoumaných nanočástic při případném užití v procesech čištění pitných vod byla testována jejich recyklovatelnost (Obr. 17d). Po proběhnutí prvního cyklu čištění, byly nanočástice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GSH}$  magneticky separovány a dispergovány po dobu 10 minut v destilované vodě. Poté byly okyseleny na pH 2.7 pomocí kyseliny chlorovodíkové ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a dále byl roztok míchán 1 hodinu. Okyselení je kritickým krokem v regeneraci zkoumaného materiálu. Zatímco desorpce šestimocného chromu je optimální v zásaditém roztoku, pro trojmocný chrom právě v kyselém prostředí, kdy chloridové anionty kyseliny chlorovodíkové obsazují přednostně sorpční místa na povrchu regenerované nanočástice.<sup>99</sup> Po tomto procesu byly nanočástice magneticky separovány, promyty v ethanolu a připraveny pro další použití. Při pěti takto opakovaných cyklech šlo pozorovat nevýznamné ztráty v efektivitě odstranění chromu z roztoku.

## 5 Závěr

Tato disertační práce je zaměřena na využití sloučenin železa ve vysokých valenčních stavech a nanočástic oxidů železa ve vybraných procesech čištění vod. Vybrané polutanty, herbicidy atrazin a iodosulfuron byly kompletně odbourány železanem draselným. Byly popsány rychlostní konstanty pro reakci železanu draselného s oběma herbicidy a jejich závislost na pH. Mimoto, došlo k identifikaci meziproduktů oxidace těchto polutantů železanem draselným. Jejich struktura naznačuje přenos kyslíku na ethylový řetězec atrazinu během oxidace a rozštěpení C-N a S-N vazeb v molekule iodosulfuronu během oxidace. Následně byly testovány kompozity postupně uvolňující železan do roztoku za účelem zvýšení účinnosti odstranění polutantů v reálných vodách. Bylo monitorováno postupné uvolňování železanu z kompozitu do roztoku a potvrzeno účinné odbourání fenolu. Pro odstranění těžkých kovů z vod byly testovány funkcionalizované nanočástice oxidů železa. Povrch nanočástic maghemitu byl modifikován molekulami glutathionu (GSH) za účelem zvýšení adsorpčních a získání redukčních vlastností. Efektivní adsorpce bylo dosaženo v širokém rozmezí hodnot pH. Přítomnost redukovaného trojmocného chromu na povrchu nanočástic byla potvrzena metodou XPS. Mimoto testované nanočástice byly regenerovány a aplikovány v pěti cyklech bez významné ztráty adsorpčních schopností.

Unikátní vlastnosti jako účinné odstranění polutantů, dobře popsaná rychlá kinetika, potvrzení mechanismů s identifikací meziproduktů, testované kompozity pro reálné vody, možnost magnetické separace, ověřená recyklovatelnost a také šetrnost k životnímu prostředí – tyto unikátní vlastnosti zvyšují význam sloučenin železa ve vysokých valenčních stavech a nanočástic oxidů železa jakožto slibných materiálů v procesech čištění vod.

## 6 Summary

This dissertation was aimed at high-valent iron compounds and functionalized iron oxides nanoparticles for water treatment. Selected pollutants, herbicides atrazine, and iodosulfuron were completely degraded by ferrate(VI). The rate constants for the reaction of the both herbicides and their changes under various pH were studied. Moreover, the intermediates of the oxidation by ferrate(VI) were determined. Their structure implies oxygen transfer on ethyl chain of atrazine and fission of iodosulfuron molecule at bonds C-N and S-N. Consequently, slow-release ferrate composites were studied to enhance removal efficiency in real water treatment. The release of ferrate from the composite was monitored and efficient degradation of phenol was confirmed. For heavy metals removal, functionalized iron oxide nanoparticles were tested. Maghemite nanoparticles were functionalized by glutathione molecules (GHS) to enhance adsorption and to induce reduction properties of the used nanomaterial. Efficient adsorption was achieved under a wide range of pH. Reduction of chromium and adsorption of the trivalent form were confirmed by XPS measurement. Furthermore, recyclability of the used material was tested and no significant changes in the efficiency were observed during five cycles of the treatment.

The unique properties such as efficiency in the pollutant removal, fast well-investigated kinetics, confirmed mechanisms with identified intermediates, tested composites for real water treatment, magnetic separation, possible recyclability, and environmental friendly composition of the materials tested in this study increase the potential of high-valent iron compounds or iron oxide nanoparticles as promising materials for water treatment.

## 7 Seznam publikací, konferencí a výstupů

**Zajíček P.**, Kolář M., Pruček R., Ranc V., Bednář P., Varma R.S., Sharma V.K., Zbořil R., Oxidative degradation of triazine- and sulfonyleurea-based herbicides using Fe(VI): The case study of atrazine and iodosulfuron with kinetics and degradation products, Sep. Purif. Technol. 156 (2015) 1041-1046. [Příloha 1.](#)

Filip J. Skácelová P., **Zajíček P.**, Oborná J., Petala E., Zbořil R., Redox properties of iron-based materials in water treatment technologies: An overview of laboratory versus field experiments, WIT Transactions on Ecology and the Environment 220 (2017) 57-68.

**Zajíček P.**, Tang W., Comfort S., Filip J., Zbořil R., posterové sdělení s názvem Slow-release ferrate(VI) composites for groundwater and wastewater oxidative treatment, 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes 2017.

Czölderová M., Behúl M., Filip J., **Zajíček P.**, Grabic R., Vojs-Staňová A., Gál M., Kerekeš K., Híveš J., Ryba J., Rybanská M., Brandeburová P., Mackul'ak T., 3D printed polyvinyl alcohol ferrate(VI) capsules: effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater, Chem. Eng. J. 349 (2018) 269-275.

**Zajíček P.**, Filip J., Zbořil R., Kompozit ferátu, Česká republika. Užitený vzor CZ 31663 27.3.2018. [Příloha 2.](#)

**Zajíček P.**, Kolařík J., Kašík J., Novák P., Petr M., Varma R. S., Gawande M. B., Zbořil R., Glutathione adorned maghemite: Magnetically separable sorbent with extraordinary efficiency of chromium removal. [Příloha 3.](#)

## 8 Seznam použité literatury

- (1) Gutierrez, A. M.; Dziubla, T. D.; Hilt, J. Z. Recent Advances on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles as Sorbents of Organic Pollutants in Water and Wastewater Treatment. *Rev. Environ. Health* **2017**, *32* (1-2), 111-117.
- (2) Scholder, R.; Bunsen, H. V.; Kindervater, F.; Zeiss, W. Zur Kenntnis Der Ferrate(VI). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1955**, *282* (1-6), 268-279.
- (3) Hoppe, M. L.; Schlemper, E. O.; Murmann, R. K. Structure of Dipotassium Ferrate(VI). *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38* (8), 2237-2239.
- (4) Griffith, W. P. Infrared Spectra of Tetrahedral Oxyanions of the Transition Metals. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, No. ii, 1467.
- (5) Norcross, B. E.; Lewis, W. C.; Gai, H.; Noureldin, N. A.; Lee, D. G. The Oxidation of Secondary Alcohols by Potassium Tetraoxoferrate(VI). *Can. J. Chem.* **1997**, *75* (2), 129-139.
- (6) Johnson, M. D.; Read, J. F. Kinetics and Mechanism of the Ferrate Oxidation of Thiosulfate and Other Sulfur-Containing Species. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (23), 6795-6799.
- (7) Lee, Y.; von Gunten, U. Oxidative Transformation of Micropollutants during Municipal Wastewater Treatment: Comparison of Kinetic Aspects of Selective (Chlorine, Chlorine Dioxide, FerrateVI, and Ozone) and Non-Selective Oxidants (Hydroxyl Radical). *Water Res.* **2010**, *44* (2), 555-566.
- (8) Bielski, B. H. J. Studies of Hypervalent Iron. *Free Radic. Res. Commun.* **1991**, *13* (1), 469-477.
- (9) Monfort, O.; Usman, M.; Soutrel, I.; Hanna, K. Ferrate(VI) Based Chemical Oxidation for the Remediation of Aged PCB Contaminated Soil: Comparison with Conventional Oxidants and Study of Limiting Factors. *Chem. Eng. J.* **2019**, *355*, 109-117.
- (10) Murman Kent, R.; Robinson P. R. Experiments Utilizing Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> for Purifying Water. *Water Res.* **1974**, *8*, 534-547.
- (11) Sharma, V. K. Ferrate(V) Oxidation of Pollutants: A Premix Pulse Radiolysis Study. *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, *65* (4-5), 349-355.
- (12) Sharma, V. K.; Kazama, F.; Jiangyong, H.; Ray, A. K. Ferrates(Iron (VI) and Iron (v)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants. *J. Water Health* **2005**, *3* (1), 45-58.
- (13) Rush, J. D.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. Reaction of Ferrate(VI)/Ferrate(V) with Hydrogen Peroxide and Superoxide Anion - A Stopped-Flow and Premix Pulse Radiolysis Study. *Free Radic. Res.* **1996**, *24* (3), 187-198.
- (14) Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Cabelli, D. E.; Clayton Baum, J. Ferrate(VI) and Ferrate(V) Oxidation of Cyanide, Thiocyanate, and Copper(I) Cyanide. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77* (6), 761-767.
- (15) Sharma, V. K.; Burnett, C. R.; O'Connor, D. B.; Cabelli, D. Iron(VI) and Iron(V) Oxidation of Thiocyanate. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (19), 4182-4186.



- (16) Huang, H.; Sommerfeld, D.; Dunn, B. C.; Eyring, E. M.; Lloyd, C. R. Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Phenol: Kinetics and Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (14), 3536–3541.
- (17) Rush, J. D.; Cyr, J. E.; Zhao, Z.; Bielski, B. H. J. The Oxidation of Phenol by Ferrate(VI) And ferrate(V). A Pulse Radiolysis and Stopped-Flow Study. *Free Radic. Res.* **1995**, *22* (4), 349–360.
- (18) Song, Y. R.; Ma, J. W. A Review of Ferrates (VI) Oxidation of Organic Compounds. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *774–776*, 556–559.
- (19) Lv, D.; Zheng, L.; Zhang, H.; Deng, Y. Coagulation of Colloidal Particles with Ferrate(VI). *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2018**, *4* (5), 701–710.
- (20) Ghernaout, D.; Naceur, M. W. Ferrate(VI): In Situ Generation and Water Treatment – A Review. *Desalin. Water Treat.* **2011**, *30* (1–3), 319–332.
- (21) Graham, N. J. D.; Khoi, T. T.; Jiang, J. Q. Oxidation and Coagulation of Humic Substances by Potassium Ferrate. *Water Sci. Technol.* **2010**, *62* (4), 929–936.
- (22) Prucek, R.; Tuček, J.; Kolařík, J.; Filip, J.; Marušák, Z.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Ferrate(VI)-Induced Arsenite and Arsenate Removal by in Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (7), 3283–3292.
- (23) Prucek, R.; Tuček, J.; Kolařík, J.; Hušková, I.; Filip, J.; Varma, R. S.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Ferrate(VI)-Prompted Removal of Metals in Aqueous Media: Mechanistic Delineation of Enhanced Efficiency via Metal Entrenchment in Magnetic Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (4), 2319–2327.
- (24) Jiang, J. Q.; Panagouloupoulos, A.; Bauer, M.; Pearce, P. The Application of Potassium Ferrate for Sewage Treatment. *J. Environ. Manage.* **2006**, *79* (2), 215–220.
- (25) Homolková, M.; Hrabák, P.; Kolář, M.; Černík, M. Degradability of Chlorophenols Using Ferrate(VI) in Contaminated Groundwater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23* (2), 1408–1413.
- (26) Manoli, K.; Morrison, L. M.; Sumarah, M. W.; Nakhla, G.; Ray, A. K.; Sharma, V. K. Pharmaceuticals and Pesticides in Secondary Effluent Wastewater: Identification and Enhanced Removal by Acid-Activated Ferrate(VI). *Water Res.* **2019**, *148*, 272–280.
- (27) Lacina, P.; Goold, S. Use of the Ferrates (FeIV-VI) in Combination with Hydrogen Peroxide for Rapid and Effective Remediation of Water - Laboratory and Pilot Study. *Water Sci. Technol.* **2015**, *72* (10), 1869–1878.
- (28) Dong, H.; Qiang, Z.; Lian, J.; Qu, J. Promoted Oxidation of Diclofenac with Ferrate (Fe(VI)): Role of ABTS as the Electron Shuttle. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *336*, 65–70.
- (29) Wu, S.; Li, H.; Li, X.; He, H.; Yang, C. Performances and Mechanisms of Efficient Degradation of Atrazine Using Peroxymonosulfate and Ferrate as Oxidants. *Chem. Eng. J.* **2018**, *353* (June), 533–541.
- (30) Li, J.; Lai, X.; Xing, C.; Wang, D. One-Pot Synthesis of Porous Hematite Hollow Microspheres and Their Application in Water Treatment. *J. Nanosci Nanotechnol* **2010**, *10* (11), 7707–7710.

- (31) Tari, A.; Chantrell, R. W.; Charles, S. W.; Popplewell, J. The Magnetic Properties and Stability of a Ferrofluid Containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Phys. B+C* **1979**, *97* (1), 57–64.
- (32) Sugimoto, T.; Matijević, E. Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *74* (1), 227–243.
- (33) Massart, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17* (2), 1247–1248.
- (34) Gorski, C. A.; Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Hofstetter, T. B.; Scherer, M. M. Redox Behavior of Magnetite : Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (1), 55–60.
- (35) Zhao, X.; Wang, J.; Wu, F.; Wang, T.; Cai, Y.; Shi, Y.; Jiang, G. Removal of Fluoride from Aqueous Media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173* (1–3), 102–109.
- (36) Zhang, S.; Niu, H.; Hu, Z.; Cai, Y.; Shi, Y. Preparation of Carbon Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Application for Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Water Samples. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217* (29), 4757–4764.
- (37) Arya, V.; Philip, L. Adsorption of Pharmaceuticals in Water Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Coated Polymer Clay Composite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *232* (2), 273–280.
- (38) Tan, F.; Liu, M.; Ren, S. Preparation of Polydopamine-Coated Graphene Oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Imprinted Nanoparticles for Selective Removal of Fluoroquinolone Antibiotics in Water. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 5735.
- (39) Zhu, H. Y.; Jiang, R.; Xiao, L. Adsorption of an Anionic Azo Dye by Chitosan/Kaolin/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (3), 522–526.
- (40) Iram, M.; Guo, C.; Guan, Y.; Ishfaq, A.; Liu, H. Adsorption and Magnetic Removal of Neutral Red Dye from Aqueous Solution Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow Nanospheres. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181* (1–3), 1039–1050.
- (41) Lee, H. U.; Lee, S. C.; Lee, Y. C.; Vrtnik, S.; Kim, C.; Lee, S. G.; Lee, Y. B.; Nam, B.; Lee, J. W.; Park, S. Y.; et al. Sea-Urchin-like Iron Oxide Nanostructures for Water Treatment. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 130–136.
- (42) Hu, J.; Chen, G.; Lo, I. M. C. Removal and Recovery of Cr(VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles. *Water Res.* **2005**, *39* (18), 4528–4536.
- (43) Shen, Y.; Tang, J.; Nie, Z.; Wang, Y.; Ren, Y.; Zuo, L. Preparation and Application of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Wastewater Purification. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *68* (3), 312–319.
- (44) HU, J.; LO, I.; CHEN, G. Performance and Mechanism of Chromate (VI) Adsorption by  $\delta$ -FeOOH-Coated Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58* (1), 76–82.
- (45) Tran, H. V.; Tran, L. D.; Nguyen, T. N. Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and Their Application for Removal of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solution. *Mater. Sci. Eng. C* **2010**, *30* (2), 304–310.
- (46) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (8), 1222–1244.

- (47) He, Y. T.; Wan, J.; Tokunaga, T. Kinetic Stability of Hematite Nanoparticles: The Effect of Particle Sizes. *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10* (2), 321–332.
- (48) Boyer, C.; Whittaker, M. R.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P. The Design and Utility of Polymer-Stabilized Iron-Oxide Nanoparticles for Nanomedicine Applications. *NPG Asia Mater.* **2010**, *2* (1), 23–30.
- (49) Gutierrez, A. M.; Dziubla, T. D.; Hilt, J. Z. Recent Advances on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles as Sorbents of Organic Pollutants in Water and Wastewater Treatment. *Rev. Environ. Health* **2017**, *32* (1–2), 111–117.
- (50) Clark, K. K.; Keller, A. A. Adsorption of Perchlorate and Other Oxyanions onto Magnetic Permanently Confined Micelle Arrays (Mag-PCMAS). *Water Res.* **2012**, *46* (3), 635–644.
- (51) Wang, P.; Shi, Q.; Shi, Y.; Clark, K. K.; Stucky, G. D.; Keller, A. A. Magnetic Permanently Confined Micelle Arrays for Treating Hydrophobic Organic Compound Contamination. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (1), 182–188.
- (52) Huang, Y.; Fulton, A. N.; Keller, A. A. Optimization of Porous Structure of Superparamagnetic Nanoparticle Adsorbents for Higher and Faster Removal of Emerging Organic Contaminants and PAHs. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, *2* (3), 521–528.
- (53) Chang, Y. C.; Chen, D. H. Preparation and Adsorption Properties of Monodisperse Chitosan-Bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles for Removal of Cu(II) Ions. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283* (2), 446–451.
- (54) Li, J.; Chen, C.; Zhao, Y.; Hu, J.; Shao, D.; Wang, X. Synthesis of Water-Dispersible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>β-Cyclodextrin by Plasma-Induced Grafting Technique for Pollutant Treatment. *Chem. Eng. J.* **2013**, *229* (August), 296–303.
- (55) Shin, S.; Jang, J. Thiol Containing Polymer Encapsulated Magnetic Nanoparticles as Reusable and Efficiently Separable Adsorbent for Heavy Metal Ions. *Chem. Commun.* **2007**, No. 41, 4230–4232.
- (56) Hao, Y. M.; Man, C.; Hu, Z. B. Effective Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184* (1–3), 392–399.
- (57) Mahmoud, M. E.; Amira, M. F.; Zaghloul, A. A.; Ibrahim, G. A. A. Microwave-Enforced Sorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions on the Surface of Magnetic Iron Oxide-Functionalized-3-Aminopropyltriethoxysilane. *Chem. Eng. J.* **2016**, *293*, 200–206.
- (58) Huang, S. H.; Chen, D. H. Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-Adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 174–179.
- (59) Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 317–331.
- (60) Mahdavian, A. R.; Mirrahimi, M. A. S. Efficient Separation of Heavy Metal Cations by Anchoring Polyacrylic Acid on Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles through Surface Modification. *Chem. Eng. J.* **2010**, *159* (1–3), 264–271.

- (61) Liu, J. F.; Zhao, Z. S.; Jiang, G. Bin. Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (18), 6949–6954.
- (62) Yantasee, W.; Warner, C. L.; Sangvanich, T.; Addleman, R. S.; Carter, T. G.; Wiacek, R. J.; Fryxell, G. E.; Timchalk, C.; Warner, M. G. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (14), 5114–5119.
- (63) Culita, D. C.; Marinescu, G.; Patron, L.; Carp, O.; Cizmas, C. B.; Diamandescu, L. Superparamagnetic Nanomagnetites Modified with Histidine and Tyrosine. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111* (2–3), 381–385.
- (64) Bruno, A. J.; Correa, J. R.; Peláez-Abellán, E.; Urones-Garrote, E. A Novel Method for the Functionalization of Aminoacids L-Glycine, L-Glutamic Acid and L-Arginine on Maghemite/Magnetite Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *456*, 87–91.
- (65) Gawande, M. B.; Velinho, A.; Nogueira, I. D.; Ghumman, C. A. A.; Teodoro, O. M. N. D.; Branco, P. S. A Facile Synthesis of Cysteine–ferrite Magnetic Nanoparticles for Application in Multicomponent Reactions—a Sustainable Protocol. *RSC Adv.* **2012**, *2* (15), 6144.
- (66) Bagbi, Y.; Sarswat, A.; Mohan, D.; Pandey, A.; Solanki, P. R. Lead and Chromium Adsorption from Water Using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–15.
- (67) Pan, Y.; Long, M. J. C.; Li, X.; Shi, J.; Hedstrom, L.; Xu, B. Glutathione (GSH)-Decorated Magnetic Nanoparticles for Binding Glutathione-S-Transferase (GST) Fusion Protein and Manipulating Live Cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (5), 945.
- (68) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. Magnetic Nanoparticle-Supported Glutathione: A Conceptually Sustainable Organocatalyst. *Chem. Commun.* **2009**, *1* (14), 1837–1839.
- (69) Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Yan, M.; Chen, M.; Lai, C.; Jiang, H.; Wu, H. P.; Chen, G. M.; Wan, J. Fabrication of Reduced Glutathione Functionalized Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Removal of Pb(II) from Wastewater. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *71*, 165–173.
- (70) Sharma, V. K. Oxidation of Nitrogen-Containing Pollutants by Novel Ferrate(VI) Technology: A Review. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2010**, *45* (6), 645–667.
- (71) Loos, R.; Niessner, R. Analysis of Atrazine, Terbutylazine and Their N -Dealkylated Chloro and Hydroxy Metabolites by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography – Mass Spectrometry and Capillary Electrophoresis – Ultraviolet Detection. *J. Chromatogr. A* **1999**, *835*, 217–229.
- (72) *Modern Crop Protection Compounds*; Krämer, W., Schirmer, U., Jeschke, P., Witschel, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.
- (73) Sharma, V. K.; Burnett, C. R.; Millero, F. J. Dissociation Constants of the Monoprotic Ferrate(VI) Ion in NaCl Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (11), 2059–2062.
- (74) Kamachi, T.; Kouno, T.; Yoshizawa, K. Participation of Multioxidants in the pH Dependence of the Reactivity of Ferrate(VI). *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (11), 4380–4388.

- (75) Sharma, V. K.; Zboril, R.; Varma, R. S. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (2), 182–191.
- (76) Karlesa, A.; De Vera, G. A. D.; Dodd, M. C.; Park, J.; Espino, M. P. B.; Lee, Y. Ferrate(VI) Oxidation of  $\beta$ -Lactam Antibiotics: Reaction Kinetics, Antibacterial Activity Changes, and Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (17), 10380–10389.
- (77) Kim, C.; Panditi, V. R.; Gardinali, P. R.; Varma, R. S.; Kim, H.; Sharma, V. K. Ferrate Promoted Oxidative Cleavage of Sulfonamides: Kinetics and Product Formation under Acidic Conditions. *Chem. Eng. J.* **2015**, *279*, 307–316.
- (78) Sharma, V. K. Oxidation of Inorganic Contaminants by Ferrates (VI, V, and IV)-Kinetics and Mechanisms: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (4), 1051–1073.
- (79) Hu, L.; Martin, H. M.; Strathmann, T. J. Oxidation Kinetics of Antibiotics during Water Treatment with Potassium Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (16), 6416–6422.
- (80) Lei, Z. F.; Ye, C. M.; Wang, X. J. Hydrolysis Kinetics of Atrazine and Influence Factors. *J. Environ. Sci. (China)* **2001**, *13* (29777026), 99–103.
- (81) Acero, J. L.; Stemmler, K.; Von Gunten, U. Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (4), 591–597.
- (82) Ji, Y.; Dong, C.; Kong, D.; Lu, J.; Zhou, Q. Heat-Activated Persulfate Oxidation of Atrazine: Implications for Remediation of Groundwater Contaminated by Herbicides. *Chem. Eng. J.* **2015**, *263*, 45–54.
- (83) Sacco, O.; Vaiano, V.; Han, C.; Sannino, D.; Dionysiou, D. D. Photocatalytic Removal of Atrazine Using N-Doped TiO<sub>2</sub> supported on Phosphors. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 462–474.
- (84) Sleiman, M.; Ferronato, C.; Fenet, B.; Baudot, R.; Jaber, F.; Chovelon, J. M. Development of HPLC/ESI-MS and HPLC/1H NMR Methods for the Identification of Photocatalytic Degradation Products of Iodosulfuron. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (9), 2957–2966.
- (85) Kambhu, A.; Comfort, S.; Chokejaroenrat, C.; Sakulthaew, C. Developing Slow-Release Persulfate Candles to Treat BTEX Contaminated Groundwater. *Chemosphere* **2012**, *89* (6), 656–664.
- (86) Lee, Y.; Yoon, J.; von Gunten, U. Spectrophotometric Determination of Ferrate (Fe(VI)) in Water by ABTS. *Water Res.* **2005**, *39* (10), 1946–1953.
- (87) Pechoušek, J.; Jančík, D.; Frydrych, J.; Navařík, J.; Novák, P. Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM; American Institute of Physics, 2012; pp 186–193.
- (88) Pechousek, J.; Prochazka, R.; Jancik, D.; Frydrych, J.; Mashlan, M. Universal LabVIEW-Powered Mössbauer Spectrometer Based on USB, PCI or PXI Devices. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217* (1).
- (89) Klencsár, Z.; Kuzmann, E.; Vértés, A. User-Friendly Software for Mössbauer Spectrum Analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* **1996**, *210* (1), 105–118.
- (90) Rath, A. K.; Gawande, M. B.; Pechousek, J.; Tucek, J.; Aparicio, C.; Petr, M.; Tomanec, O.; Krikavova, R.; Travnicek, Z.; Varma, R. S.; et al. Maghemite Decorated with Ultra-Small Palladium Nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd): Applications in the Heck–Mizoroki

- Olefination, Suzuki Reaction and Allylic Oxidation of Alkenes. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2363–2373.
- (91) Jiang, W.; Pelaez, M.; Dionysiou, D. D.; Entezari, M. H.; Tsoutsou, D.; O’Shea, K. Chromium(VI) Removal by Maghemite Nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 527–533.
- (92) Shankar, R.; Kolandaivel, P.; Senthil Kumar, L. Coordination and Binding Properties of Zwitterionic Glutathione with Transition Metal Cations. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *387*, 125–136.
- (93) Teresa Armas, M.; Mederos, A.; Gili, P.; Dominguez, S.; Hernandez-Molina, R.; Lorenzo, P.; Lorena Araujo, M.; Brito, F.; Otero, A.; Gabriela Castellanos, M. Speciation in the Chromium(III)-Glutathione System. *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2004**, *16* (1–2), 45–52.
- (94) Berners-Price, S. J.; Kuchel, P. W. Reaction of Cis- and Trans-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with Reduced Glutathione Studied by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>195</sup>Pt and <sup>15</sup>N-{<sup>1</sup>H} DEPT NMR. *J. Inorg. Biochem.* **1990**, *38* (4), 305–326.
- (95) López-Téllez, G.; Barrera-Díaz, C. E.; Balderas-Hernández, P.; Roa-Morales, G.; Bilyeu, B. Removal of Hexavalent Chromium in Aquatic Solutions by Iron Nanoparticles Embedded in Orange Peel Pith. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173* (2), 480–485.
- (96) Ai, Z.; Cheng, Y.; Zhang, L.; Qiu, J. Efficient Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (18), 6955–6960.
- (97) Kim, J.-H.; Kim, J.-H.; Bokare, V.; Kim, E.-J.; Chang, Y.-Y.; Chang, Y.-S. Enhanced Removal of Chromate from Aqueous Solution by Sequential Adsorption–reduction on Mesoporous Iron–iron Oxide Nanocomposites. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (8), 1010.
- (98) Lv, X.; Xu, J.; Jiang, G.; Tang, J.; Xu, X. Highly Active Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI)–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369* (1), 460–469.
- (99) Bhaumik, M.; Maity, A.; Srinivasu, V. V.; Onyango, M. S. Enhanced Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic Nanocomposite. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190* (1–3), 381–390.
- (100) Zhang, S.; Wang, Z.; Chen, H.; Kai, C.; Jiang, M.; Wang, Q.; Zhou, Z. Polyethylenimine Functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Steam-Exploded Rice Straw Composite as an Efficient Adsorbent for Cr(VI) Removal. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *440*, 1277–1285.