



**Univerzita Palackého
v Olomouci**

**STUDIUM MECHANISMŮ A KINETIKY
ODBOURÁNÍ VYBRANÝCH POLUTANTŮ Z VOD
POMOCÍ MATERIÁLŮ NA BÁZI ŽELEZA**

Mgr. Jan Kolařík

DISERTAČNÍ PRÁCE

Vedoucí: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Konzultant: doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Olomouc 2019

PROHLÁŠENÍ AUTORA

Prohlašuji, že jsem předkládanou dizertační práci na téma *Studium mechanismů a kinetiky odbourání vybraných polutantů z vod pomocí materiálů na bázi železa* vypracoval samostatně, pod vedením prof. RNDr. Radka Zbořila, Ph.D., za použití literárních zdrojů uvedených v seznamu literatury. Výsledková část dizertační práce je vypracována na základě výsledků publikovaných v časopisech, které jsou dostupné jako přílohy. Nemám žádných námitek k využití této práce v rámci autorského zákona č. 121/2000 Sb.

V Olomouci dne

.....

Mgr. Jan Kolařík

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Radku Zbořilovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a podporu během mého doktorského studia. Dále bych rád poděkoval doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za ochotu diskutovat a řešit studovanou problematiku a pomoc se sepisováním textů. Jmenovitě také děkuji doc. RNDr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za spolupráci na publikacích. Velké poděkování patří všem pracovníkům Katedry fyzikální chemie a Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za spolupráci a pomoc během celého studia. Poděkování patří finanční podpoře z interního studentského grantu (IGA PrF 2012_028, 2013_031, 2014_032, 2015_022, 2016_010, 2017_007 a 2018_015) Univerzity Palackého v Olomouci a také Technologické agentuře ČR „Centrum kompetence“ (TE01020218).

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Jan Kolařík
Název práce:	Studium mechanismů a kinetiky odbourání vybraných polutantů z vod pomocí materiálů na bázi železa.
Typ práce:	Disertační
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2019
Klíčová slova:	nulamocné železo, železany, arsen, těžké kovy, fosforečnany, čištění vod, reakční mechanismy, redukce, oxidace, sorpce
Počet stran:	151
Počet příloh:	6
Jazyk:	čeština

Abstrakt:

Znečištění životního prostředí se stalo fenoménem moderní doby. Mezi nejnebezpečnější patří kontaminace podzemní a povrchové vody. Díky lidské činnosti je na mnoha lokalitách po celé Zemi voda kontaminovaná například léčivý, hnojivý, těžkými kovy a radionuklidy. Nalézt vhodnou metodu k odstranění široké škály polutantů je výzva pro mnohé vědce. Mezi všemi technologiemi čištění založených na fyzikálně chemických procesech získala sorpce významnou roli. Mnoho materiálů bylo testováno jako sorbenty. Železo a jeho sloučeniny se ukázaly být vhodnou cestou díky nízké toxicitě k životnímu prostředí a vysoké účinnosti pro odstranění mnoha polutantů. V této práci byly testovány železany (K_2FeO_4) a nanočástice nulamocného železa (nZVI), tedy materiály kombinující oxidačně-redukční procesy se sorpcí. Byla popsána účinnost a mechanismus odstranění arsenitanů a arseničnanů, těžkých kovů a fosforečnanů pomocí těchto materiálů.

Bibliographical identification:

Author:	Jan Kolařík
Title:	The study of the mechanisms and kinetics of degradation of selected pollutants from water using iron-base materials.
Type:	Dissertation
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.
Published:	2019
Keywords:	zero-valent iron, ferrates(VI), arsenic, heavy metals, phosphates, water treatment, reaction mechanisms, reduction, oxidation, sorption.
Pages:	151
Annexes:	6
Language:	Czech

Abstract:

Pollution of the environment has become a phenomenon of modern times. Contamination of groundwater and surface water are considered as the most hazardous issues. Due to human activities, water in many locations across the Earth is contaminated with various pollutants including pharmaceuticals, fertilizers, heavy metals, arsenic and radionuclides. Finding a suitable method to remove a wide range of pollutants is a challenge for many scientists. Among all purification technologies based on physicochemical processes, sorption has played an important role. Many materials have been tested as sorbents. Iron and its compounds exhibit a high potential regarding its environmentally friendly nature and its high efficiency to remove a broad scale of pollutants. In this work, materials based on high-valent iron (ferrates) and nanoparticles of zero-valent iron (nZVI), i.e. materials combining oxidation-reduction processes with sorption, were studied. Efficiency and mechanism of removal of arsenites and arsenates, heavy metals and phosphates were described and assessed using these advanced materials.

OBSAH

1	ÚVOD.....	13
2	ZNEČIŠTĚNÍ VOD.....	15
2.1	PITNÉ VODY.....	17
3	TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ VOD.....	19
4	SLOUČENINY ŽELEZA VE VYSOKÝCH OXIDAČNÍCH STAVECH.....	22
4.1	VLASTNOSTI A REAKTIVITA.....	22
4.2	METODY PŘÍPRAVY.....	24
4.3	VYUŽITÍ ŽELEZANŮ.....	28
5	NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA (NZVI).....	32
5.1	VLASTNOSTI A REAKTIVITA.....	32
5.2	METODY PŘÍPRAVY.....	33
5.2.1	<i>Povrchová modifikace.....</i>	<i>35</i>
5.3	VYUŽITÍ NZVI.....	36
6	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	39
7	METODY POUŽITÉ V DISERTAČNÍ PRÁCI.....	40
8	ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	43
8.1	ODSTRANĚNÍ ARSENIČNANU A ARSENITANU POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO.....	43
8.2	ODSTRANĚNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO.....	48
8.3	ODSTRANĚNÍ FOSFOREČNANŮ POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO.....	54
8.4	VLIV ANORGANICKÝCH IONTŮ A ORGANICKÉHO UHLÍKU NA ODSTRANĚNÍ ARSENIČNANU POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO.....	59
8.5	ODSTRANĚNÍ ARSENITANŮ A ARSENIČNANŮ POMOCÍ NANOČÁSTIC NULAMOCNÉHO ŽELEZA (NZVI).....	65
9	ZÁVĚR.....	73
10	SUMMARY.....	75
11	SEZNAM PUBLIKACÍ.....	77
12	SEZNAM ZKRATEK.....	79
13	SEZNAM LITERATURY.....	80
14	PŘÍLOHY.....	96

1 ÚVOD

Na Zemi je zhruba 1 386 000 000 km³ vody a z toho pouze 2,5 % představuje sladká voda. Pro mnohé organismy včetně člověka je přijatelná pouze sladká voda. Na Zemi je dnes 1 miliarda lidí bez pravidelného přístupu ke zdroji čisté pitné vody a více než 14 000 lidí denně zemře v důsledku požívání znečištěné vody.¹⁻³ Znečištění všech typů vod se dnes týká oblastí po celém světě - od zemí třetího světa až po vyspělé státy. Jsou místa, kde obsah kontaminantů přesahuje mnohonásobně limity pro pitnou vodu.

Tento alarmující stav je hlavní motivací všech vědeckých skupin zabývajících se čištěním vod. Přístupy k čištění vod se s časem měnily. Zvyšovala se znalost mechanismů působení kontaminantů a zároveň technologický pokrok posouval možnosti a procesy čištění. Technologie čištění vod tedy prošla dlouhým vývojem a to už od starověku, kdy byla využívána písková filtrace. Na druhé straně se zvyšovaly nároky na čištění vod z důvodu stále nových polutantů přítomných ve větších koncentracích a s počtem kontaminovaných míst na Zemi.

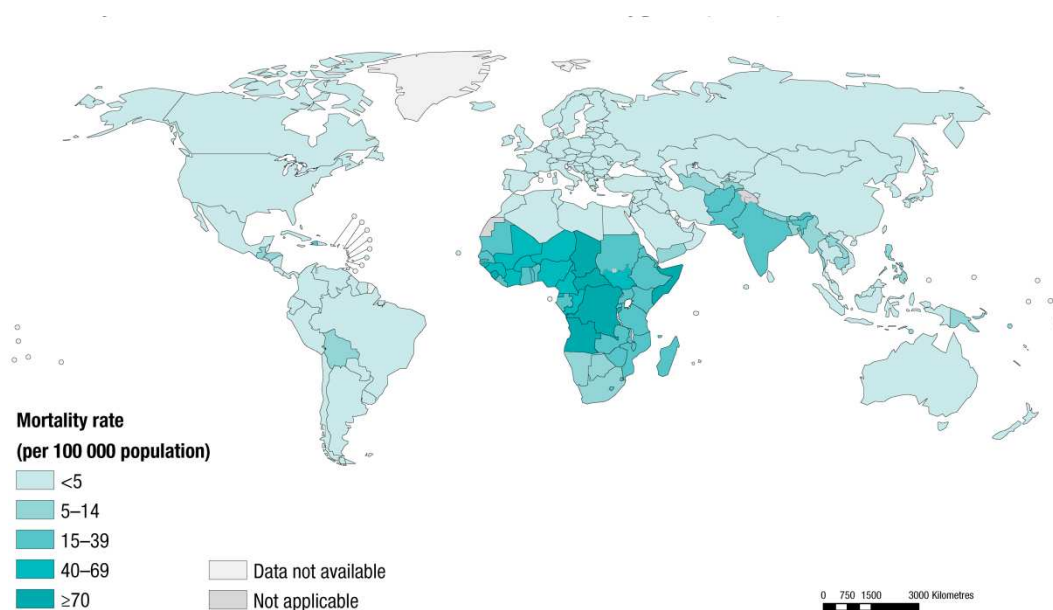
Sorpční techniky si rychle našly své místo v oblasti čištění vod, především díky nízké ceně a širokému záběru účinků. Využití přírodních minerálů obsahujících oxidy a hydroxidy železa se ukázaly jako vysoce účinné sorpční materiály. Navíc je železo netoxickým a na Zemi bohatě zastoupeným prvkem. S nástupem nanotechnologií se začaly studovat nanočástice a nanokompozity, které vykazují zvýšenou sorpční kapacitu (především díky velké ploše povrchu nanomateriálů). V poslední době se pak vědecká pozornost zaměřila na nanočástice nulamocného (kovového) železa (nZVI) a sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech (železany – Fe(VI), železičnany – Fe(V), železičitany – Fe(IV), souhrnně také označované jako feráty – převzato z EN). Tyto nové materiály kombinují technologii redukce a oxidace se sorpcí.

Cílem předkládané disertační práce byl výzkum zaměřený na pochopení mechanismu účinků železanů alkalických kovů (K_2FeO_4) a nanočástic nulamocného železa (Fe, nZVI) v procentech odstranění vybraných anorganických polutantů. Studována byla účinnost, mechanismus, kinetika a optimální podmínky aplikace.

2 ZNEČIŠTĚNÍ VOD

Důvody proč se zabývat řešením dekontaminace znečištěných vod jsou zcela jasné. Nejen přirozené procesy na Zemi, ale především lidská činnost reprezentují nebezpečný fenomén znečišťování vody širokou škálou polutantů. Jedná se jak o toxické kovy a jejich sloučeniny, tak o organické látky, jejichž počet je ve stovkách. Tato šíře a různorodost znečištění ztěžují nalezení optimálního a především univerzálního prostředku k jejich odstranění. Největší kontaminace vod přichází z průmyslové výroby a skladování, zemědělství, dopravy, těžby a odpadní vody z obytných zón.⁴⁻⁶ Mezi zdroje kontaminace lze zařadit i staré ekologické zátěže, chemické havárie nebo působení vojsk. Největší hrozbu představuje únik ropy do moře a oceánu.⁷ Mezi další ekologické katastrofy patří také výbuch jednoho reaktoru jaderné elektrárny v Černobylu na Ukrajině v roce 1986 nebo únik methylisokyanátu z chemičky v indickém Bhópalu v roce 1984.^{8,9} Všechny tyto zdroje znečištění způsobují zvýšené koncentrace organických polutantů, jako jsou insekticidy a herbicidy, ropné deriváty, rozpouštědla, léky a mnoho dalších, ale také anorganické polutanty jako kyseliny, amoniak, těžké kovy, hnojiva, chemický odpad z průmyslu a radioaktivní látky. Mezi nejnebezpečnější látky a polutanty patří jmenovitě aromatické uhlovodíky, dioxiny, kyanidy, amoniak, DDT, polychlorované bifenyly, dusík, fosfor, rtuť, zinek, sinice, patogenní bakterie a radionuklidy.^{10,11} Novou hrozbou je zvyšující se kontaminace léčiv. Denně jsou lidmi užívány milióny léků, které obsahují až stovky druhů účinných látek. Nejčastěji se jedná o antibiotika, antidepresiva, hormonální antikoncepci, analgetika a léky pro diabetiky.¹² Toxické nejsou jen léky samotné, ale také jejich metabolity. Řada těchto látek nepodléhá degradačním procesům v přírodních vodách a vracejí se zpět do živých organismů, včetně člověka. Kontaminací vod je postižena spousta míst po celé Zemi. Mezi ty nejvíce zasažené patří méně vyspělé země a země třetího světa. Patří sem například Indie, Bangladéš, Pákistán, Mexiko, Nepál a velká část afrického kontinentu.¹³⁻¹⁸ Zde je situace i v dnešní době alarmující. Nedostatek čisté pitné vody má za následek statisíce mrtvých ročně. Na obrázku 1 je vyznačen počet obětí kontaminované vody a špatné hygieny ve světě z roku 2012.¹⁹ Protože se

akutní problém znečištění týká především chudých zemí, je nedílnou součástí nalezení účinné technologie pro čištění vody také její cena. Ta v dnešní době z velké části určuje úspěšnost navržené technologie. Problém kontaminace vody se ovšem týká také vyspělejších zemí, jako jsou Argentina, USA, Čína a Rusko.^{20–23}



Obrázek 1: Mapa zobrazující počet obětí kontaminované pitné vody a špatné hygieny. Copyright © WHO 2016.

2.1 Pitné vody

Pitná voda podléhá specifickým požadavkům na čistotu. Jednak z pohledu senzorických vlastností, jako je zákal, barva a vůně, ale také fyzikálních vlastností, mezi které patří vodivost, pH a teplota. Dále je důležitým faktorem u pitných vod chemické složení aniontů a kationtů, které jsou ve vodě přirozeně obsaženy. V neposlední řadě je u pitných vod důležitá mikrobiologická a biologická skladba, s důrazem na obsah nežádoucích bakterií, močoviny a jiných mikroorganismů. Nejdůležitějším faktorem je ovšem obsah toxických látek.²⁴ Jejich přítomnost a koncentrace je ve zdrojích pitných vod přísně kontrolována. Mezi nejsledovanější polutanty patří těžké kovy, arsen, chlorované uhlovodíky nebo radioizotopy. Pro každou látku je stanoven povolený limit, s ohledem na její nebezpečnost pro lidský organismus. Základní parametry pitné vody s uvedenými maximálními limity jsou uvedeny v tabulce 1 a 2.²⁵ První tabulka ukazuje mikrobiologické a biologické parametry pro pitnou vodu. Druhá tabulka je výběr fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů. Přehled všech parametrů pitné vody je zobrazen v tabulce 9 v příloze.

Tabulka 1: Limity pro mikrobiologické a biologické ukazatele pro pitnou vodu.²⁵

Ukazatel	Jednotka	Limit	Typ limitu
<i>Clostridium perfringens</i>	KTJ/100 ml	0	NMH
<i>Enterokoky</i>	KTJ/100 ml, KTJ/250 ml	0	NMH
<i>Escherichia coli</i>	KTJ/100 ml, KTJ/250 ml	0	NMH
Koliformní bakterie	KTJ/100 ml	0	MH
Mikroskopický obraz – abioseston	%	10	MH
Mikroskopický obraz – počet organismů	jedinice/ml	50	MH
Mikroskopický obraz – živé organismy	jedinice/ml	0	MH
Počty kolonií při 22 °C	KTJ/ml	100; 200	NMH; MH
Počty kolonií při 36 °C	KTJ/ml	20; 20	MH; NMH
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	KTJ/250 ml		NMH

Parametry čistoty pitné vody v České republice jsou ustanoveny v legislativě. Legislativa ČR týkající se hygieny vody, je obsažena především v zákoně o ochraně

veřejného zdraví č. 258/2000 Sb. (v platném znění) a ve vyhláškách vztahujících se k tomuto zákonu (především vyhlášek č. 238/2011 Sb. pro koupací vody, č. 252/2004 Sb. pro pitnou vodu a č. 409/2005 Sb. pro výrobky ve styku s pitnou vodou). V těchto předpisech jsou zahrnuty požadavky evropských směrnic pro pitnou a koupací vodu (98/83/ES a 2006/7/ES). V roce 2018 byla ve sbírce zákonů (část č. 35) vydána vyhláška č. 70/2018 Sb., kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., a tím byla konečně završena novelizace hygienické legislativy pitné vody, která zavádí posouzení rizik do úpravy pitné vody. V celosvětovém měřítku ustanovuje doporučení pro limity mezinárodní zdravotnická organizace (WHO).^{24,26}

Tabulka 2: Vybrané fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele pro pitnou vodu.²⁵

Ukazatel	jednotka	Limit	Typ limitu
Amonné ionty NH ₄ ⁺	mg/l	0,5	MH
Antimon Sb	μg/l	5	NMH
Arsen As	μg/l	10	NMH
Benzen	μg/l	1	NMH
Celkový organický uhlík TOC	mg/l	5	MH
Dusitany NO ₂	mg/l	0,5	NMH
Hliník Al	mg/l	0,2	MH
Chloridy Cl ⁻	mg/l	100	MH
Chrom Cr	μg/l	50	NMH
Chuť	–	přijatelná	MH
Kadmium Cd	μg/l	5	NMH
Kyanidy celkové CN ⁻	mg/l	0,05	NMH
Olovo Pb	μg/l	10	NMH
Pach	–	přijatelný	MH
Pesticidní látky celkem	μg/l	0,5	NMH
pH	–	6,5 – 9,5	MH
Rtuť Hg	μg/l	1	NMH
Stříbro Ag	μg/l	50	NMH
Tetrachlorethen PCE	μg/l	10	NMH
Zákal	ZF(t,n)	5	MH

NMH - nejvyšší mezní hodnota. Koncentrace nad NMH přímo ohrožují zdraví člověka.

MH - mezní hodnota. Překročení MH nepředstavuje většinou akutní zdravotní rizika.

3 TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ VOD

Původní snaha člověka získat čistou pitnou vodu pramenila z potřeby zbavit vodu zákalu. Hnací silou byla chuť a barva vody. Už ve starověkém Řecku a Indii využívali prvních technologií čištění vody, mezi které patřila jednoduchá písková filtrace a převaření vody. Později začali Egypťané využívat koagulace. Do nádob s vodou přidávali kamenec. Filtrace byla po dlouhou dobu velmi účinná technologie. Filtrační systémy byly tvořeny například písky a šterky, ovčí vlnou, dřevěnými uhlíky a jinými materiály.²⁷ Dodnes je filtrace jedna z nejrozšířenějších metod čištění vod zejména s ohledem na nízkou cenu této technologie. S rozšířením epidemie cholery v 19. století a zjištění, že se nemoc šíří vodou, zavedl britský vědec John Snow chloraci vody, čímž položil základy procesu dezinfekce vody.²⁸ Později se ovšem přišlo na negativní účinky chloru ve vodě, mezi které patří respirační problémy a vznik chlorovaných uhlovodíků.²⁹ V roce 1906 bylo poprvé jako náhrada za chlor využito UV záření.³⁰

S rozmachem moderních technologií se metody čištění vod rozšířily. Potřeba nalézt nové a účinnější metody čištění vody přicházela společně s nárůstem znečišťujících látek ve vodách. Díky odpadním vodám z průmyslu, zemědělství, těžby a aglomerací, které obsahovaly více a více toxických látek, byla voda kontaminována v mnoha oblastech na Zemi. Dnes existují technologie úzce zaměřené na degradaci specifických skupin organických polutantů či těžkých kovů a obecnější technologie založené na fyzikálních a chemických procesech. Každá z technologií má své výhody i nevýhody. Důležitými faktory jsou účinnost, nároky na použití a především cena. Mezi takové metody patří například oxidace, precipitace, dezinfekce, reverzní osmóza, fotokatalýza a Fentonova reakce, biologická úprava nebo sorpce.³¹

Oxidace – je účinná při odstraňování organických nečistot a látek vznikajících při jejich rozkladu. Méně je pak uplatnitelná v odstranění těžkých kovů, solí a minerálů. Nejčastěji se k oxidaci používá peroxid vodíku, ozon a chlor.³²

Fotokatalýza – tato technologie slouží k odstranění halogenovaných a nehalogenovaných uhlovodíků, pesticidů a herbicidů. Fotokatalýze se také kombinuje s Fentonovou reakcí ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}/\text{VIS}$).³³

Filtrace – při filtraci přes porézní membránu záleží na velikosti pórů a polutantů, rozpuštěné látky nelze odfiltrovat. Z důvodů rychlého zanesení filtru při ultrafiltraci (což nutí k časté výměně či promytí filtru a tím se zvyšují náklady) se filtrace uplatňuje zejména pro zachycení objemného odpadu.³²

Biologická úprava – tato technika slouží k odstranění některých organických a nekovových anorganických látek. Bohužel je aktivita mikroorganismů závislá na mnoha faktorech (složení vody, podmínky prostředí, atd.) a proto je uplatnitelná v kombinaci s jinou technologií.³²

Precipitace – metoda chemické precipitace a chemické koagulace slouží k odstranění nekovových a kovových anorganických sloučenin, kdy jsou tyto látky vysráženy na nerozpustné sraženiny a kaly. Nevýhodou této technologie jsou náklady na chemikálie a vznikající nebezpečný odpad po filtraci.³²

Sorpce – technologie založená na využití sorbentů k odstranění organických a anorganických látek. Jedná se o velmi univerzální metodu s nízkými náklady.³²

Osmóza – tato metoda je uplatnitelná u odpadních vod s vysokou vodivostí. Přes retenční membránu lze oddělit od vody například fosforečnany a organickou hmotu. Na druhé straně lze metodu využít na odsolování mořské vody.³²

Z výše uvedených technik našla nejrozšířenější uplatnění sorpce. Tato technologie je levná a lze využít širokou škálu sorbentů, které se budou lišit v sorpční kapacitě k různým druhům znečišťujících látek. Mezi využívané materiály sloužící jako sorbenty patří řada přírodních a levných materiálů jako například saze, oxidy a hydroxidy železa a hliníku, písky, sopečný popel, železné piliny, textilní materiály, a spousta jiných.^{34–37} Problémem těchto levných a dostupných materiálů je různá čistota (hrozí sekundární kontaminace vody) a nižší účinnost. Proto se vědecký svět zaměřil na syntézu materiálů, u kterých lze cíleně upravit jejich reaktivitu a kapacitu pro organické a/nebo

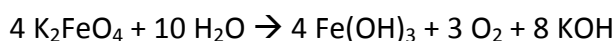
anorganické polutanty. Kontrolovat se tak dá distribuce a velikost pórů, velikost částic, a kombinovat účinky.^{10,38} Byla tak připravena řada materiálů jako zeolity,^{39,40} oxidy železa,^{41,42} a uhlíkové materiály,^{43–45}. V posledních několika letech se část výzkumu zaměřila na využití nanomateriálů, které v sobě kombinují více procesů čištění. Nejčastěji se jedná o kombinaci oxidačně-redukčních reakcí a účinné sorpce. Mezi takové materiály patří nanočástice nulamocného železa (nZVI)^{11,46,47} a železany.^{32,48–51} Tyto materiály mohou být slibnou cestou v čištění problémových podzemních a povrchových vod.

4 SLOUČENINY ŽELEZA VE VYSOKÝCH OXIDAČNÍCH STAVECH

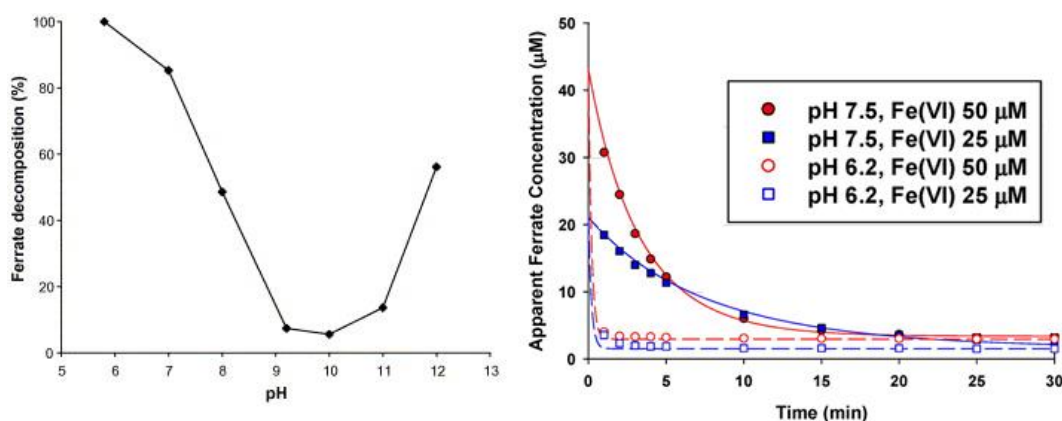
Do kategorie těchto sloučenin, ve kterých se atom železa vyskytuje v oxidačním stavu +4, +5 a +6, patří železičitany FeO_4^{4-} [Fe(IV)], železičnany FeO_4^{3-} [Fe(V)] a železany FeO_4^{2-} [Fe(VI)]. Nejvíce využívanými materiály jsou železany alkalických kovů.

4.1 Vlastnosti a reaktivita

Železany alkalických kovů jsou černo-fialové materiály se silnými oxidačními vlastnostmi, které vykazují nestabilitu na vzduchu díky vzdušné vlhkosti. S vodou velice rychle přechází na stabilní oxidační stav +3 za produkce kyslíku:

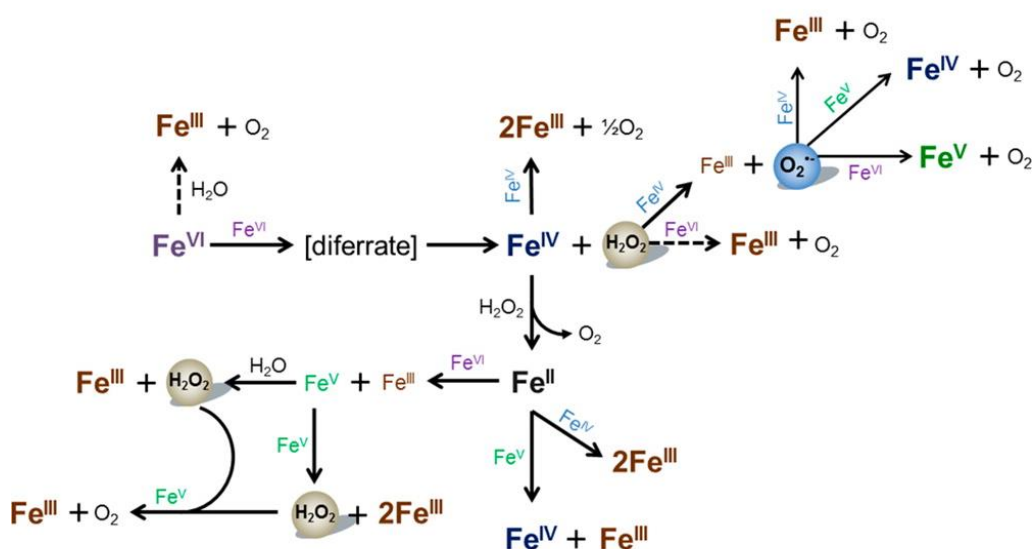


Rychlost této exotermické reakce je závislá na pH a koncentraci roztoku. Nejstabilnější jsou železany alkalických kovů ve zředěném roztoku v rozmezí pH 9,4 – 9,7.⁵² Při vyšších nebo nižších hodnotách pH se snižuje stabilita železanů v roztoku. Stabilita zároveň klesá se zvyšující se koncentrací (obrázek 2a, b). Projevují se autokatalytické účinky.^{53,54}



Obrázek 2: Závislost stability Fe(VI) na koncentraci a pH. Copyright © ACS Publication 2015 a Elsevier 2014

Na obrázku 3 je přehledné schéma rozkladu železanu ve vodném prostředí.⁵¹ Během těchto reakcí vznikají velmi reaktivní formy kyslíku O_2 , $O^{\bullet-}$ a peroxidu H_2O_2 , se kterými železan a případně přítomné polutanty rychle reagují. Výslednými produkty reakce železanu s vodou jsou oxidy/hydroxidy železa(III) [Fe(III)]. Mohou to být například Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$, $Fe(OH)_3$. Stabilitu železanu v roztoku také negativně ovlivňuje přítomnost cizích iontů, jako jsou kovové ionty či organické nečistoty. Naopak jsou ionty, které zvyšují stabilitu železanu, mezi ně patří Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CO_3^{3-} , NO_3^- , NO_3^- , $B_4O_7^{2-}$, ClO_4^- nebo ClO_4^- . Dále také SiO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a ClO_4^{2-} , tedy ionty podobné iontu železanu FeO_4^{2-} .⁵⁵



Obrázek 3: Schéma zobrazující rozpad železanu, FeVI ve vodě, kdy se projevují samorozkladné (autokatalytické) účinky. Copyright © ACS Publication 2015

Všechny sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech (IV, V, VI) jsou silnými oxidačními činidly. Nejsilnější oxidační vlastnosti má nejčastěji používaný železan draselný.⁵⁶ V kyselém prostředí je železan nejsilnějším z běžně známých oxidačních činidel (viz tabulka 2).⁵⁷ Jeho redox potenciál v kyselém prostředí je 2,2 V. V alkalickém prostředí ovšem klesá na 0,72 V.⁵⁸ Pořadí oxidačních účinků činidel uvedených v tabulce 3 se tedy v zásaditém prostředí mění:

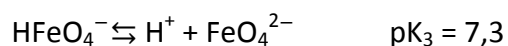
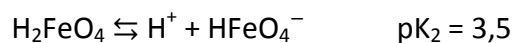
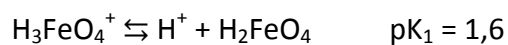
ozon > oxid chloričitý > chlornan > železan > manganistan

Z toho vyplývá, že pro maximální oxidační účinky železanů je optimální pracovat v kyselém či neutrálním prostředí.⁵¹

Tabulka 3: Redox potenciály běžně používaných oxidačních činidel.⁵⁷

Oxidant	Reakce	E°, V
Chlor	$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.358
	$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0.841
Chlornan	$HClO + H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1.482
Oxid chloričitý	$ClO_2(aq) + e \rightleftharpoons ClO_2^-$	0.954
Chloristan	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	1.389
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.076
Peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776
Kyslík	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
Manganistan	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.679
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507
železan	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O^-$	2.20

Železany se v roztoku mohou vyskytovat ve čtyřech formách v závislosti na pH prostředí:⁵⁹



4.2 Metody přípravy

Poprvé pozoroval nestabilní roztok fialové barvy Georg Stahl v roce 1702, kdy rozpouštěl roztavené zbytky po detonaci směsi ledku a železných pilin. Eckenberg a

Becquerel v roce 1834 připravili roztok stejné barvy, když zahřáli směs potaše (KOH) s železnou rudou.^{60,61} Tehdy se ještě nevědělo, že se jedná o K_2FeO_4 . Se systematickou syntézou železanů se začalo asi před 100 lety. Metody přípravy lze rozdělit do tří skupin:

- suchá příprava
- mokrá příprava
- elektrochemická příprava

Jednotlivé postupy se liší náročností, výslednou chemickou formou a především pak jejich čistotou.⁶²

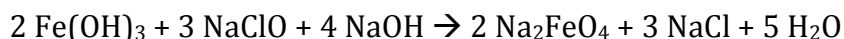
Suchá syntéza

Tyto metody zahrnují zahřívání (tavení) různých minerálů obsahujících železo s kyslíkem za silně alkalických podmínek. Nejstarší metoda byla založená na spalování železných úlomků s dusičnanem draselným za vysoké teploty (350 – 1100 °C). Další metody zahrnují smíchání železitých soli, častěji oxid železitý, s alkalickým peroxidem (Na_2O_2 , K_2O_2) za vysoké teploty.^{48,57,60,63} V závislosti na složení reakční směsi a teplotě lze připravit sloučeniny Fe(IV), Fe(V) nebo Fe(VI). Tento postup syntézy je považován za nebezpečný, protože může při vysokých teplotách dojít k výbuchu reakční směsi. Zároveň je ovšem tato metoda rychlá a nevyžaduje proces přečišťování a sušení jako u mokré syntézy.⁶⁰

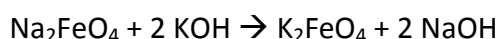
Mokrá syntéza

Během syntézy železanu v roztoku dochází k oxidaci železitých solí (hydroxidu, dusičnanu, síranu) v silně alkalickém prostředí společně s plynným chlorem nebo jiným silným oxidačním činidlem (chlornan draselný nebo sodný, ozon). První zmínky o syntéze železanu sodného z roztoku pochází od Fostera (1879),⁶⁴ Rosella (1895) a Thiesse (1935),⁶⁵ kterým se ovšem nepodařilo získat produkt v pevném stavu. V roce 1951 se podařilo L. T. Ockermanovi připravit pevný Na_2FeO_4 a to chlazenou reakcí dusičnanu železitého s nasyceným roztokem NaOH a Cl_2 .⁶⁵ Během procesu filtrace a sušení sraženiny proplachoval sraženinu etanolem a produkt stabilizoval pomocí $CaCl_2$.

Takto se mu podařilo získat železan sodný o čistotě cca 41%. Ve stejném roce využil poznatků od Shreyera (1948) o lepší stabilitě a výtěžnosti železanu draselného G. W. Thompson,⁶⁶ který v prvním kroku syntetizoval Na₂FeO₄:



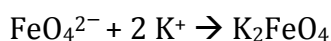
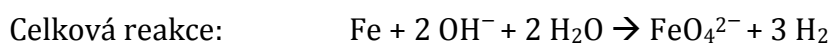
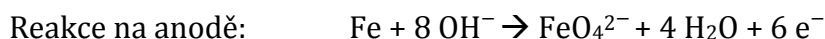
Sraženinu po reakci proplachoval nasyceným roztokem KOH a následně vysoušel s přidávkem CaOH, který zajistil stabilitu produktu. Takto získal železan draselný o čistotě 44 – 76,5 %.



Opakovaným proplachováním roztokem KOH docílil následně čistoty až 98,5 – 99 %.⁶⁶ Pomocí této syntézy lze připravit řadu jiných železanů, mezi které patří například Cs₂FeO₄, Rb₂FeO₄, Li₂FeO₄, SrFeO₄ a BaFeO₄. Příprava je založená na výměně K⁺ iontů nebo Na⁺ iontů během procesu přečišťování.^{60,67}

Elektrochemické syntézy

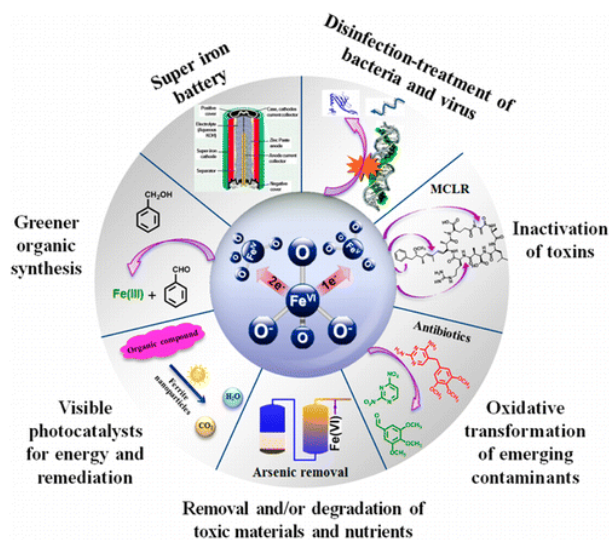
Tyto metody jsou založené na oxidaci železné anody v elektrolytu NaOH nebo KOH. Na výsledný produkt syntézy má vliv proudová hustota, druh anody a složení a také koncentrace elektrolytu. Nejvyšší výrobní výtěžnosti bylo dosaženo při proudové hustotě 3 mA/cm² a teplotě 30°C. Zvýšení proudové účinnosti poskytuje vyšší obsah uhlíku v anodě. Když byla použita stříbrná ocel s obsahem uhlíku 0,9 %, bylo dosaženo proudového výtěžku více jak 70 %. Jako optimální elektrolyt se ukázal 14 M roztok NaOH. Při experimentech se střídavým proudem bylo dosaženo maximální proudové výtěžnosti okolo 43 % (s anodou z čistého Fe, teplotě 30 a 60°C, amplitudě 88 mA/cm² a frekvenci 50 Hz).^{54,57,68–71}



Elektrochemické syntézy jsou sice účinné a lze získat velmi čistý produkt, ale problém je s náročností a finančními náklady metody.

4.3 Využití železanů

Železany díky svým silným oxidačním vlastnostem a netoxicitě našly velké uplatnění nejen jako oxidační činidla pro organické reakce ale především v oblasti čištění vod. Některé soli železanu jsou využívány v oblasti výroby vysokokapacitních baterií a fotokatalýze. Souhrn možností využití železanu je přehledně zobrazeno na obrázku 4.⁵¹



Obrázek 4: Zobrazení možných využití Fe(VI). Copyright © ACS Publication 2015

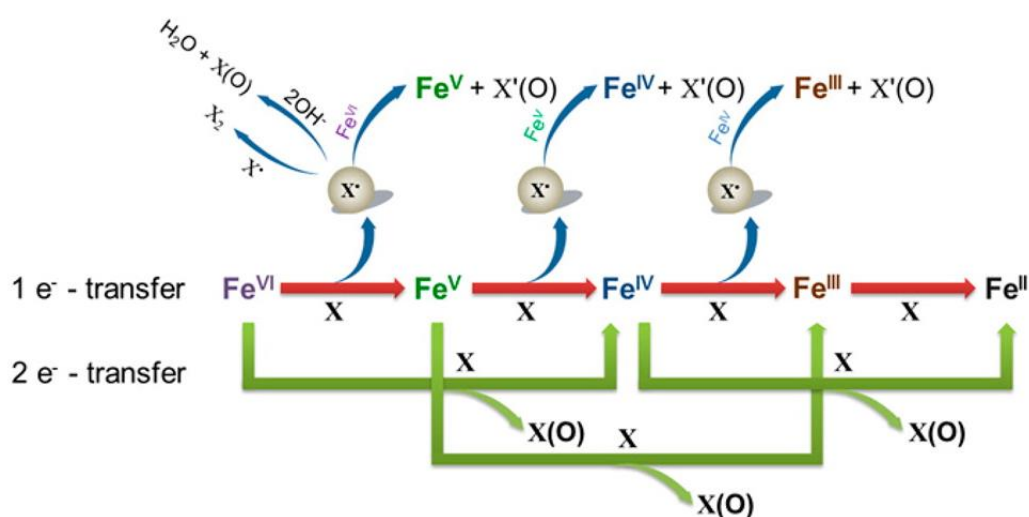
Posledně jmenované využití navrhl poprvé ve své práci S. Licht v roce 1999.⁷² Zkoušel nahradit konvenčně používaný systém Zn anody a MnO₂ katody za M₂[FeO₄] nebo M[FeO₄] ionty. To přineslo zvýšení kapacity, výkonu, vedení elektřiny a bezpečnost baterií. Kapacita železanů je větší než u MnO₂ díky třem elektronům potřebným k redukci Fe(VI). Přenos elektronů v baterii probíhá podle reakce:⁷³



Pro tyto tzv. „super-iron“ baterie byly testovány kromě běžného K₂FeO₄ také BaFeO₄, SrFeO₄, CaFeO₄ a Ag₂FeO₄.^{68,72–74} Problém těchto materiálů je ovšem v pasivaci železanů přechodem na oxid/hydroxid železitý během nabíjení. Další možností je využít železany jako nová oxidační činidla v organické syntéze.^{51,75} V roce 1897 pozoroval L. Moeser oxidaci amoniaku chladným roztokem železanu, zatímco manganistan byl schopný oxidace až při 50°C.⁵⁵

Největší zájem o sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech přišel až s vývojem moderních technologií čištění vod. Díky silným oxidačním účinkům byla provedena řada studií týkajících se také desinfekčních účinků železanů.^{76,77} Nejčastěji byly testovány účinky na *E.coli* a koliformní bakterie. Významným poznatkem bylo

zjištění, že železany dokáží zničit *Clostridium* a síran redukující bakterie, které odolávají například desinfekcí pitné vody chlorem.⁶³ Účinky železanu byly také potvrzeny na *Streptococcus bovis*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis* a *Salmonella typhimurium*.⁷⁸ Železany mají také významné účinky při degradaci toxinů uvolněných například při ničení sinic.^{79,80} Je tedy možné uvažovat o nahrazení chlorace, kdy mohou vznikat nežádoucí halogenované látky, železy.^{81,82} Hlavní směr výzkumu se ovšem obrátil na testování účinků železanů na degradaci a odstranění široké škály organických a anorganických polutantů.^{57,77,83} Díky komplexnímu mechanismu účinku vykazují velký potenciál v boji s širokou škálou polutantů. Možná schémata oxidace organické látky X přes jedno elektronový nebo dvou elektronový přechod zobrazuje schéma na obrázku 5.⁵¹



Obrázek 5: Schéma možných oxidačních kroků během degradace organických polutantů pomocí železanu. Copyright © ACS Publication 2015.

Řada studií ukázala, že železan je schopen účinně oxidovat organické látky, jako jsou alkoholy, karboxylové kyseliny, kyanidy, aminokyseliny, fenoly, dioly, thiomocovinu, thiosulfáty a mnoho dalších.^{57,59,84} Významnou skupinou, která podléhá oxidaci železanem, je skupina perzistentních organických látek (POP – persistent organic pollutant). Tyto látky jsou schopny dlouhodobě odolávat degradačním procesům v přírodě. Patří sem například dioxiny, aldrin, DDT nebo chlorované bifenyly.^{32,85}

Největší účinnost prokázaly železany v kyselé oblasti (pH <7).^{86,87} Přehled významných polutantů degradovatelných železany je sepsán v tabulce 4.

Tabulka 4: Souhrnná tabulka vybraných organických polutantů odstranitelných s využitím železanů.

polutant	Reference	
endokrinní disruptory	Dodgen 2016, Lee 2005 a 2009	88–90
antibiotika	Sharma 2013, Anquandah 2011, Jiang 2013	91–93
ibuprofen	Sharma 2006	94
thiomočovina	Sharma 1999	95
bisfenol A	Deborde 2005	96
kyanidy	Sharma 1998, Osathaphan 2011	97,98
estradiol	Jiang 2005	99
thiosulfat	Johnson 1996	100

Využití železanů k odstranění anorganických polutantů, jako jsou těžké kovy, metaloidy, kyanidy a radionuklidy, se ukázalo také jako velmi účinné. Díky oxidačním účinkům například oxidují více toxické arsenitany [As(III)] na lépe odstranitelné a méně toxické arseničnany [As(V)], nebo také oxidují kyanidy.^{49,97,101,102} Dále produkují ve vodném prostředí nanočástice oxidů/hydroxidů železa(III), což jsou účinné sorbenty s velkou plochou povrchu. Největší pozornost samozřejmě upoutaly toxické těžké kovy a sloučeniny arsenu, které představují největší hrozbu a jsou také nejvíce využívány.^{49,50,76,103,104} Patří sem například sloučeniny iontů Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , Hg^{2+} , PO_4^{3-} , Mn^{2+} . Mezi další významnou skupinu studovaných polutantů pak patří radionuklidy a jejich sloučeniny.^{105,106} Účinnost odstranění těchto iontů je pak silně závislá na pH. Podle povahy iontu záleží, zda bude železan účinnější v kyselém prostředí (např. Al^{3+} , AsO_4^{3-}) nebo tomu bude naopak (např. Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}).^{49,50} Přehled významných výsledků odstranění anorganických látek je zobrazen v tabulce 5.

Tabulka 5: Souhrnná tabulka vybraných anorganických polutantů odstranitelných s využitím železanů.

Polutant	Reference	
PO_4^{3-}	Lee 2009, Kralchevska 2016	90,107
Radionuklidy	Petrov 2016	106
I^-	Kralchevska 2016	108
Sb^{3+}	Lan 2016	109
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	Yngard 2008, Filip 2011	101,102
Hg^{2+}	Zhao 2014, Zhou 2017	26,110
$\text{As}^{3+/5+}$	Lee 2003, Prucek 2013	49,104
$\text{Cr}^{3+/6+}$	Scheyer 1950, Sylvester 2001	111,112

Další přehled využití železanů k odstranění široké skupiny organických polutantů přehledně zobrazují publikace V. K. Sharma (2002, 2013)^{48,77} nebo P. K. Rai a kol. (2018).⁶²

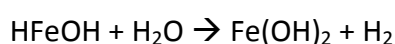
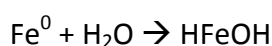
Je tedy zřejmé, že mnoho studií prokázalo, že železany jsou velmi účinným prostředkem k odstranění jak organických látek, tak i těch anorganických. Nespornou výhodou je snížení chemického odpadu po vyčištění vody, protože je zapotřebí menších množství v porovnání s běžnými sorbenty. Přidanou hodnotou železanů je synergická kombinace oxidačně-redukčních a sorpčních procesů. Na druhou stranu, překážkou v reálných aplikacích může být rychlá kinetika přeměny železanu ve vodě a cena spojená s nákladnou syntézou.

5 NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA (NZVI)

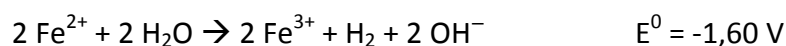
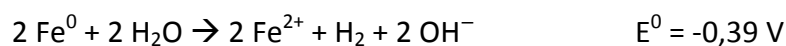
Kovové železo je využíváno v chemii po staletí. Při hledání vhodných materiálů pro sorpci a redukci upoutalo železo pozornost díky své netoxicitě a přirozenému výskytu v přírodě. Postupem času se přecházelo z makročástic přes mikro až k nanočásticím železa. Se zmenšujícím se rozměrem částic se totiž výrazně uplatňují redukční a sorpční účinky železa.^{113,114} S rozmachem nanotechnologií v posledních letech se rozšířily také možnosti přípravy, stabilizace a modifikace nanočástic nulamocného železa (nanoscale Zero Valent Iron, nZVI) a tím se také rozšířila oblast jejich využití.

5.1 Vlastnosti a reaktivita

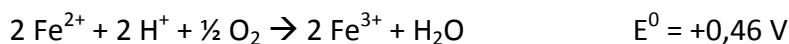
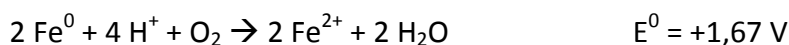
Za nanočástice lze považovat částice s velikostí do 100 nm. nZVI při takto malých rozměrech disponuje velkou plochou specifického povrchu, až 100 m²/g.¹¹⁵ Malý rozměr a velká plocha povrchu způsobují rychlou a citlivou oxidaci nZVI za vzniku oxidické slupky na jejich povrchu. Ve vodném prostředí lze korozi nZVI popsat rovnicemi:¹¹⁶



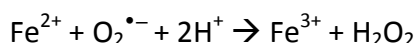
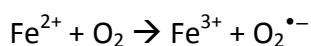
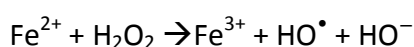
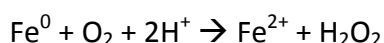
Během oxidace nZVI se projevují redukční účinky, které jsou podpořeny především produkcí H₂ molekul. Nejvíce se tyto účinky uplatňují bez přístupu kyslíku (anoxické podmínky). Tedy podmínky typické pro podzemní vody.¹¹



Na druhou stranu pokud je nZVI v reakci s oksyločenou vodou (oxidické podmínky) probíhají přednostní reakce s molekulárním kyslíkem:



Takové oxidické podmínky jsou běžné v povrchových vodách. nZVI se pak může účastnit Fentonovy reakce v kyselém vodném prostředí:^{117,118}



Reaktivita a sorpční kapacita nZVI je závislá jednak na velikosti částic, tvaru a přítomnosti pórů. Významný vliv má také tendence nZVI shlukovat se, což má negativní vliv na jejich reaktivitu.¹¹⁹ Nestabilizované (pyroforické) nZVI na vzduchu prudce oxidují (hoří).^{120,121} To snižuje reaktivitu ještě před aplikací. Nejjednodušší ochrana spontánní oxidace je řízená pasivace oxidickou slupkou na povrchu.^{122,123} Vznikají tak „core-shell“ částice tvořené Fe(0) jádrem a oxidickým obalem. Reaktivita se nepatrně sníží, ale manipulace a transport takových nZVI jsou nepoměrně jednodušší. Další povrchové úpravy (kapitola 5.2.1) mají přímý vliv na reaktivitu.

5.2 Metody přípravy

Nanočástice nulamocného železa lze stejně jako jiné nanočástice připravit třemi základními přístupy:¹²¹

- Top-down
- Bottom-up
- Redukcí výchozích látek

Top-down

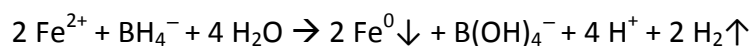
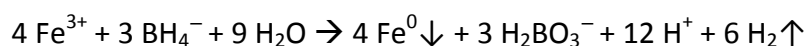
Jedná se o metody, kdy jsou větší částice chemickou nebo fyzikální cestou zmenšeny až do nanorozměrů. Mezi nejčastější mechanické postupy patří mletí, broušení, leptání, odpařování, litografie a odpařování. Nevýhoda těchto metod spočívá v přípravě nanočástic s širokým intervalem velikostí. Je velmi obtížné připravit monodisperzní materiály. Zároveň může být výsledný produkt kontaminován mlecími kameny nebo kuličkami, brusným materiálem či jinými chemickými látkami při leptání.^{119,124–126}

Bottom-up

Tyto metody jsou více používané než předchozí a jsou založeny na syntéze nanočástic železa nukleací z atomů či molekul. Nanočástice tedy rostou z rozpuštěné železo - obsahující fáze. Patří sem například depozice chemických par, odpaření ligandů z organokovových komplexů, sonifikační metody, elektrochemické metody nebo zelená syntéza.^{127,128}

Redukce sloučenin železa

Tyto metody jsou specifickou skupinou patřící k bottom-up postupům a největší uplatnění našly metody, kdy jsou nanočástice železa připraveny redukcí sloučenin železa v oxidačním stavu +2 nebo +3. Vstupní látkou může být Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH, Fe(CO)₅ a další. Jako redukční činidlo pak poslouží NaBH₄, H₂, či jiná redukční činidla. Redukce při použití NaBH₄ jako redukčního činidla probíhá podle rovnice:^{129–131}



Výhodou redukčních metod je jejich jednoduchost a možnost získat monodisperzní nanočástice. Další nespornou výhodou jsou nízké náklady na přípravu. Vzhledem k environmentálním aplikacím a výhodě v netoxicitě železa je postup redukce pomocí toxického a drahého tetrahydridoboritanu sodného nahrazován šetrnějšími postupy.

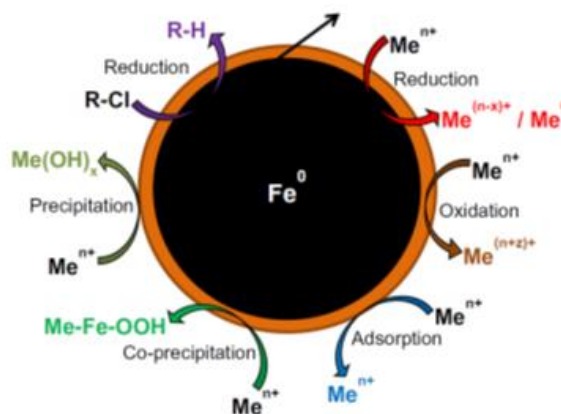
Jako redukční činidla tedy poslouží proud plynného H_2 , CO, C nebo polyfenolické antioxidanty získané z čaje nebo jiných rostlin.^{119,132–134}

5.2.1 Povrchová modifikace

Čisté nanočástice nulamocného železa mají velkou reaktivitu, jejich slabinou je ovšem nestabilita na vzduchu a omezená migrace částic ve vodném prostředí v důsledku tvorby aglomerátů. Byla tedy testována řada možností jak upravit povrch nanočástic při rozumném zachování jejich reaktivity a současném zvýšení jejich migračních vlastností, které jsou klíčové zejména při čištění podzemních vod. Příkladem takové úpravy může být příprava bimetalických částic (Me-Fe)^{127,135} nebo kompozitů železa s uhlíkem (C-Fe)^{136–141}. Dále také povrchová stabilizace pomocí surfaktantů a polymerů nebo obalení nanočástic například karboxymethyl celulórou, chitosanem, xanthanovou gumou či polyakrylátem. Další skupinu modifikátorů povrchu pak tvoří například polyvinil alkohol (PVA), polyakrylová kyselina (PAA), Tween-20 nebo škrob.^{41,124,142,143} Velmi jednoduchá je pak pasivace povrchu tenkou oxidickou slupkou oxidu/hydroxidu železitého.¹²⁰ Tím nedochází k zanášení povrchu nZVI cizími látkami a nesnižuje se tak nezávadnost nZVI při použití v environmentálních aplikacích.

5.3 Využití nZVI

Nanočástice nulamocného železa našly široké uplatnění jak díky svým redukčním vlastnostem, tak velké reaktivitě a ploše povrchu. Synergickým účinkem všech těchto vlastností nZVI získáváme zcela nové možnosti v řešení environmentálních problémů. Železo v kovové formě bylo využíváno k odstraňování polutantů už v minulosti, ale zmenšením rozměru



Obrázek 6: Zobrazení možných dějů při dekontaminaci vod. Me zastupuje ionty kovů a R je organická látka. Copyright © Elsevier 2012

částic železa, přineslo nové využití nZVI.^{113,114} Proces odstranění polutantů pomocí nZVI zahrnuje redukci, srážení a sorpci, ale za určitých podmínek také oxidaci (obrázek 6).^{35,102} Podle typu stabilizace povrchu nZVI se pak více či méně uplatňují všechny tyto procesy. Poprvé byla popsána kinetika redukce chromanu pomocí kovového železa v roce 1982 v práci J. P. Goulida.¹⁴⁴ Dnes jsou nZVI jedny z nejvíce studovaných nanomateriálů v oblasti čištění vod. V řadě publikací byly nZVI testovány jak na organické znečištění, tak i na anorganické polutanty.^{11,121,124} Redukční účinky nZVI tak byly využity k degradaci chlorovaných uhlovodíků, léčiv nebo azobarviv.^{57,145–149} V dalších studiích pak byla zkoumána vysoká kapacita odbourání těžkých kovů, dusičnanů, chromanů, sloučenin arsenu, fosfátů a uranylů.^{46,122,150–159} nZVI může být aplikováno bez povrchové pasivace (pyroforické železo), ale je pak velmi reaktivní a okamžitě se na povrchu oxiduje na oxidy/hydroxidy železa(III). V jiném případě jsou aplikovány již povrchově stabilní nZVI. K přenosu elektronů ve vodném prostředí mezi nZVI a polutantem potom tedy dochází, jak přímo přes defekty a trhliny na povrchu nanočástic, tak nepřímo přes vodivostní pás oxidické slupky. Poslední možností elektronového přenosu je pak přes Fe(II) ionty sorbované na mřížkových pásích.^{46,145,160} Některé z výsledků jsou shrnuty v tabulce 6. Důležitou roli v degradačním procesu navíc sehraává molekulární vodík jako jeden z produktů reakce Fe(0) s vodou.

Tabulka 6: Souhrnná tabulka vybraných organických polutantů odstranitelných s využitím nZVI.

Polutant	Reference	
chlorované uhlovodíky	He 2005, Matheson 1994	143,145
nitroaminy	Odziemkovski 2000, Gui 2000	160,161
sinice	Maršálek 2012	162
azobarviva	Shu 2007, Fan 2009	163,164
Ibuprofen	Machado 2013	119

V případě odstraňování anorganických látek, především těžkých kovů, se mohou uplatnit procesy, které lze rozdělit do pěti skupin:¹²⁷

- **redukce** (Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag)
- **sorpce** (Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba)
- **oxidace/reoxidace** (As, U, Se, Pb)
- **koprecipitace** (Cr, As, Ni, Se)
- **precipitace** (Cu, Pb, Cd, Co, Zn)

Důležitým faktorem, jak budou uplatněny tyto procesy, jsou podmínky prostředí, což jsou pH, oxidické či anoxické prostředí, přítomnost cizích iontů a teplota. Významné výsledky odstraňování anorganických látek je zobrazeno v tabulce 7.

Tabulka 7: Souhrnná tabulka vybraných anorganických polutantů odstranitelných s využitím nZVI.

Polutant	Reference	
Cd ²⁺	Su 2014	165
Cr ⁶⁺	Teng 2013, Kašlík 2018	120,166
As ⁵⁺	Tanboonchuy 2011, Tuček 2017	46,167
těžké kovy	Han 2016, Slovák 2016	168,169
U ⁶⁺	Li 2015, Riba 2008, Fiedor 1998	152,154,170
Sb ⁵⁺	Filella 2002, Dorjee 2015, Li 2015	171–173
Se ⁶⁺	Liang 2013, Tang 2014	174,175
Pb ²⁺	Ponder 2000, Xi 2010	176,177

Možnosti syntézy a využití nanočástic nulamocného železa přehledně popisují ve svých pracích Zhang 2003, Tratnyek 2006 a 2011, Fu 2014 nebo Tosco 2014. Další významné rešeršní práce jsou shrnuty v tabulce 8.¹²¹

Tabulka 8: Výběr významných rešeršních článků zabývajících se nZVI.¹²¹

Autor	Zaměření	reference
Zhang	Syntéza, charakterizace, reaktivita a terénní testy nZVI	178
Tratnyek	Morfologie, reaktivita a mobilita, srovnání ex-situ a in-situ	179
Li	Materiálové a inženýrské aspekty nestabilizovaného nZVI	180
Tratnyek	Vliv organického obalu na reaktivitu ZVI a nZVI	181
Crane	Perspektiva nZVI	11
Yan	Výsledky z terénních testů	182
Fu	Využití ZVI a nZVI pro sanaci podzemních a odpadních vod	159
Tosco	Využití nZVI pro sanaci podzemních vod	183
Guan	Vývoj a omezení ZVI a nZVI	184
Liu	Využití stabilizovaných nZVI pro sanaci půdy a podzemních vod	185
Louis	Interakce mezi makromolekulami obaly a nanomateriálů	186

6 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem předkládané disertační práce byl výzkum zaměřený na pochopení účinku nových materiálů na bázi železa v oblasti čištění vod. Tyto materiály, šetrné k životnímu prostředí, byly testovány z hlediska jejich účinnosti odstranění anorganických polutantů. Studie směřovala k popisu sorpční kapacity materiálů kombinujících oxidační nebo redukční účinky s adsorpcí. Mezi tyto materiály patří železany alkalických kovů, které mají silné oxidační účinky a produkty reakce, které ve vodě vykazují vysokou sorpční kapacitu. Dále byly testovány nanočástice nulamocného železa (nZVI), které kombinují silné redukční účinky také s vysokou sorpční kapacitou.

Mezi cíle předložené disertační práce patří:

- Návrh a optimalizace experimentů studujících účinnost a mechanismus odstranění anorganických polutantů pomocí železanu draselného a nZVI v oxidických a anoxických podmínkách.
- Studium vlivu koncentrace železanu draselného/nZVI, doby experimentu, hodnoty pH, přítomnosti kyslíku a cizích iontů na účinnost a mechanismus odstranění polutantů.
- Charakterizace výsledných produktů a návrh mechanismu odstranění polutantů.
- Zpracování výsledků do ucelených studií popisujících kinetiku a mechanismus odstranění anorganických polutantů pomocí železanu draselného nebo nZVI.

Následující výsledková část popisuje výsledky komentovanou formou, která vysvětluje stěžejní výsledky publikovaných studií. U každé studie je specifikována role autora disertační práce ve výzkumném týmu.

7 METODY POUŽITÉ V DISERTAČNÍ PRÁCI

Pro účely studia kinetiky a mechanismů odbourání anorganických polutantů z vody za pomoci železanu draselného a nZVI byla využita řada technik. Patří sem jak techniky pro kvantitativní stanovení polutantů v roztoku, tak techniky umožňující komplexní analýzu reaktantů i produktů v pevné fázi

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Tato technika slouží ke kvantitativnímu stanovení koncentrace asi 70 prvků periodické tabulky. V této disertační práci byla použita ke stanovení arsenu, těžkých kovů a fosforu v kontaminovaných vodách. V této práci byly použity dva základní typy AAS. Jednak AAS s plamennou atomizací (FA-AAS) a také AAS s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS). Tyto techniky se liší ve způsobu atomizace kapalného vzorku, což vede k odlišné citlivosti techniky. ETA-AAS je řádově o tři řády citlivější a pohybuje se v mikrogramech na litr (ppt). K práci byly využity přístroje od firmy Analytik Jena AG z Německa. Jedná se o přístroj ContrAA 300 (FA-AAS) a ContrAA 600 (ETA-AAS). Tyto přístroje mají kontinuální zdroj záření, který poskytuje xenonová lampa. Přístroje jsou dále vybaveny dvojitým monochromátorem Echelle s vysokým rozlišením (spektrální šířka pásma 2 pm při 200 nm).

Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Technika XRD (z angl. X-ray diffraction) slouží k popisu krystalických struktur látek a fázové analýze v pevné fázi. Všechna měření probíhala na difraktometru X'Pert PRO (Malvern Panalytical) operujícím v Bragg-Brentanově geometrii za použití filtrovaného $\text{Co } K_{\alpha}$ záření (40 kV, 30 mA). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem X'Celerator a programovatelnými divergenčními a difraktovanými protirozptylovými clonami. Vzorky byly nanесeny na křemíkové destičky a skenovány s krokem $0,017^{\circ}$ v rozmezí úhlů 10 až $110^{\circ} 2\theta$. Pro zhodnocení pozic difrakčních čar a jejich přístrojového rozšíření byly použity standardy SRM640 (Si) a SRM660 (LaB_6) od NIST (Národní institut standardů a technologií). Identifikace krystalických fází a Rietveldova analýza byly

provedeny za použití softwaru High Score Plus (Malvern Panalytical) ve spojení s databázemi PDF-4+ a ICSD.

Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS)

Oxidační stavy a vazebné energie kovů v reakčních produktech, stejně jako chemické složení pevných produktů byly stanoveny metodou XPS (z angl. X-ray photoelectron spectroscopy). Jednalo se o přístroj PHI VersaProbe II (Physical Electronics), vybaveného Al K α anodou (15 kV, 50 W) a přístroj Kratos AxisUltra DLD, vybaveného Al K α anodou (1486,6 eV, 600 W a 15 kV). Všechny vzorky byly měřeny při pokojové teplotě (22 ° C) za ultravysokého vakua ($1,4 \times 10^{-7}$ Pa). Pro XPS spektra s vysokým rozlišením bylo použito nastavení „pass energy“ – 23.500 eV a „electronvolt step“ – 0.2 eV. Takto získaná spektra byla analyzována v programu MultiPak (Ulvac-PHI). Všechny hodnoty vazebných energií byly kalibrovány k uhlíku C1s na energii 284.80 eV.

Mikroskopické techniky

K detailnímu studiu velikosti a morfologii nanočástic slouží mikroskopické techniky, zahrnující transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a skenovací elektronovou mikroskopii (SEM). Pro účely publikovaných výsledků byl použit transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM-2010 vybavený katodou LaB $_6$ (urychlovací napětí 160 kV; bodové rozlišení 0,194 nm). Vzorky byly nanесeny na měděnou síťku s uhlíkovým filmem (SPI Supplies, USA) a vysušeny na vzduchu při pokojové teplotě. Rozměry nanočástic byly zjištěny pomocí softwaru ITEM. Dále byly pořízeny SEM snímky na přístroji Hitachi SU6600 s urychlovacím napětím 15 kV, vybaveném zařízením s rentgenovou spektrometrií (EDS) s disperzní energií z Thermo Noran System 7 a s detektorem Si (Li). Snímky z elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) byly získány za použití mikroskopu TITAN 60-300 s emisí typu X-FEG, pracujícího při urychlovacím napětí 80 kV. Přístroj je vybaven korektorem obrazu Cs a detektorem poskytujícím STEM/HAADF; jeho rozlišení 0,06 nm. Elementární chemické mapování bylo získáno kombinací technik STEM a EDS.

Magnetometická měření

Přesné měření magnetických vlastností materiálů je prováděno pomocí indukčního magnetometru SQUID (z angl. superconducting quantum interference device). Tato měření kvalitativně a kvantitativně stanovují magnetické vlastnosti pevných vzorků. V případě provedených magnetických měření byl využit přístroj SQUID typu MPMS XL-7 Quantum Design, přičemž byla prováděna makroskopická magnetická měření, tj., měření hysterezní smyčky při teplotě 5 K v externím magnetickém poli od - 7 do + 7 T a teplotní průběh magnetizace vzorků (ZFC – zero field cooled, FC – field cooled) v teplotním rozsahu od 5 do 300 K v externím magnetickém poli 0,01 T a 0,1 T.

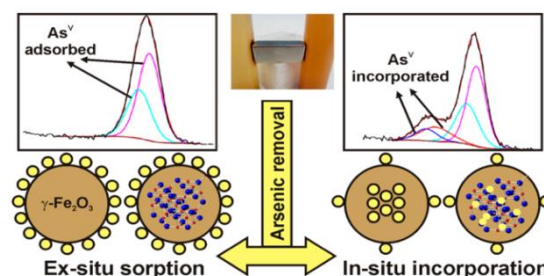
Mössbauerova spektrometrie (MS)

Detailní pohled do struktury, krystalického uspořádání a oxidačního stavu sloučenin obsahujících železo přinášejí Mössbauerovská měření. ^{57}Fe Mössbauerovská spektra byla pořízena za použití Mössbauerovského spektrometru pracujícího v režimu konstantního zrychlení a vybaveného zdrojem ^{57}Co (Rh- matrice). Byla provedena měření při pokojové teplotě a za nízkých teplot. Pro nízkou teplotu (5 K) byly vzorky umístěny v komoře uvnitř kryomagnetického systému (Oxford Instruments). Získaná ^{57}Fe Mössbauerovská spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru MossWinn po zesílení poměru signálu k šumu prostřednictvím statistického přístupu v kombinaci s dříve publikovanými postupy. Hodnoty izomerního posunu byly vztaženy k parametrům α -Fe folie při pokojové teplotě.

8 ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

8.1 Odstranění arseničnanu a arsenitanu pomocí železnanu draselného

Vysoká toxicita nejčastěji se vyskytujících sloučenin arsenu (arsenitany a arseničnany) klade vysoké nároky na efektivitu jejich odstranění pod přípustnou hodnotu koncentrace (10 µg/l). Železany alkalických kovů se v této oblasti ukazují jako slibné řešení, a to především pro jejich oxidační účinky a přírodě blízké a netoxické reakční produkty s vysokou sorpční kapacitou. Tato práce popisuje efektivitu železnanu draselného pro odstranění arseničnanu a arsenitanu při různých podmínkách a detailně popisuje mechanismus odstranění těchto toxických polutantů z vody.

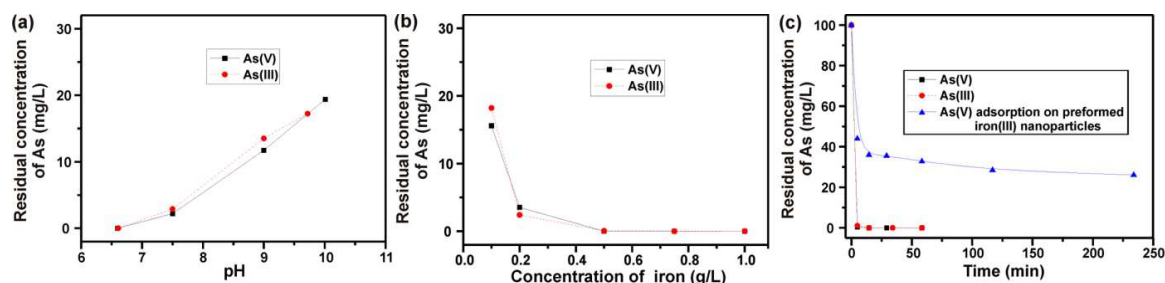


Copyright © ACS Publication 2013

Problém s odstraněním arseničnanu [As(V)] a více toxického a mobilnějšího arsenitanu [As(III)] sorpčními technikami mohou vyřešit železany alkalických kovů. Nabízí totiž kombinovaný účinek spojující oxidaci díky přítomnosti Fe(VI) iontů s následnou sorpcí na povrchu nanočástic oxidů železa, vzniklých jako produkt redukce Fe(VI) iontů. V této práci byly připraveny tři typy vzorků: (1) vzorek označen jako blank, který byl vytvořen prostým smícháním železnanu draselného s destilovanou vodou, (2) vzorek s označením in-situ, který byl vytvořen přidáním pevného železnanu draselného do roztoku arsenitanu či arseničnanu, (3) vzorek s označením ex-situ, kdy byl železnan draselný nejdříve smíchán s destilovanou vodou. Následně byl přidán roztok arsenitanu nebo arseničnanu. Jinými slovy u in-situ vzorků proces vzniku nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III) ze železnanu draselného probíhal ve vodě již v přítomnosti arsenitanu či arseničnanu. V případě vzorku s označením ex-situ došlo nejprve k tvorbě nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III) ze železnanu draselného v destilované vodě a

následně došlo k reakci přidaného arsenitanu či arseničnanu s těmito nanočásticemi. V první sérii experimentů byl studován vliv hodnoty pH na účinnost odstranění As(III) a As(V). Hodnota pH byla upravena pomocí 2% roztoku HCl v rozsahu ~6 až ~10. Počáteční koncentrace arsenitanu a arseničnanu ve vzorcích byla 100 mg/l As a koncentrace železnanu draselného byla 0,5 g/l Fe (koncentrace byla přepočtena na železo obsažené v železnanu draselném). Dále byla sledována účinnost odstranění As(III) a As(V) v závislosti na koncentraci železnanu draselného (při pH 6,6 a reakčním čase 1 hodina). Na závěr byla studována kinetika odstranění As(III) a As(V) v závislosti na čase reakce při koncentraci železnanu draselného 0,5 g/l Fe a pH 6,6. Pro účely studia mechanismu odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí železnanu draselného byly připraveny vzorky vysušením pevného podílu po reakci. Tyto materiály byly poté podrobeny charakterizaci na pokročilých technikách, jako jsou XPS, XRD, TEM, Mössbauerova spektroskopie a magnetická měření. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost, kinetiku a vliv pH a také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Práce byla publikována ve článku Pucek R., Tuček J., Kolařík J., et al. Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environmental Science Technology*. 2013, 47, 3283–3292.

Provedené experimenty ukázaly, že železan draselný je velmi účinným materiálem k odstranění arsenitanu a arseničnanu v porovnání s jinými materiály (obr. 7). Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo v kyselé oblasti pH, naopak při zvyšujícím se pH rychle klesala

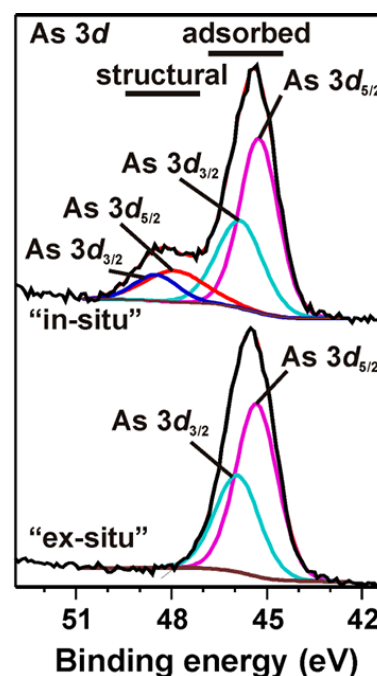


Obrázek 7: (a) Závislost zbytkové koncentrace arsenu na hodnotě pH reakční směsi (počáteční koncentrace As = 100 mg/l a koncentrace Fe = 0,5 g/l). (b) Závislost zbytkové koncentrace arsenu na koncentraci železnanu draselného (počáteční koncentrace As = 100 mg/l a hodnota pH 6,6). (c) Kinetika odstranění As(III) As(V) pomocí železnanu draselného (počáteční koncentrace As = 100 mg/l, koncentrace Fe = 0,5 g/l a hodnota pH = 6,6). Copyright © ACS Publication 2013.

účinnost odstranění jak As(III) tak As(V) (obr. 7a). Tento trend je dobře znám z literatury.⁸⁷ Pro účely studia účinnosti železnanu draselného bylo tedy použito pH 6,6. Výsledky experimentů prokázaly, že k odstranění arsenitanu i arseničnanu došlo už při hmotnostním poměru Fe:As 2:1 (obr. 7b). K odstranění došlo velmi rychle již v prvních minutách reakce, jak ukázaly kinetické experimenty (obr. 7c). Zároveň je patrné, že in-situ aplikace železnanu draselného přináší přidanou hodnotu v účinnosti. Pokud je totiž železnan draselný aplikován ex-situ, arsenitany a arseničnany reagují s vytvořenými a částečně agregovanými nanočásticemi oxidu/hydroxidu železa(III) a uplatňuje se převážně proces sorpce na povrchu nanočástic. To vede k poklesu v účinnosti asi o 25%. Zároveň se prodlouží doba potřebná k ustálení rovnováhy (asi 4 hodiny).

Při použití komerčních sorbentů k odstranění arsenitanu z vody nedosahuje účinnost takových výsledků jako v případě arseničnanu. Je to způsobeno výskytem neionické formy H_3AsO_3 (pK_1 9,22) v kyselém a neutrálním prostředí. Oxidační účinky železnanu draselného způsobují okamžitou oxidaci arsenitanu na arseničnan a reakce dále probíhá podle reakčního mechanismu odstranění arseničnanu. Tuto oxidaci naznačuje shodná účinnost při in-situ aplikaci železnanu draselného pro arsenitan a arseničnan (obr. 7). Potvrzení oxidace přinesly výsledky z měření na XPS (obr. 8). Podle XPS spekter vykazovaly in-situ vzorky po reakci se železanem draselným přítomnost pouze arsenu ve formě As(V), a to jak v případě

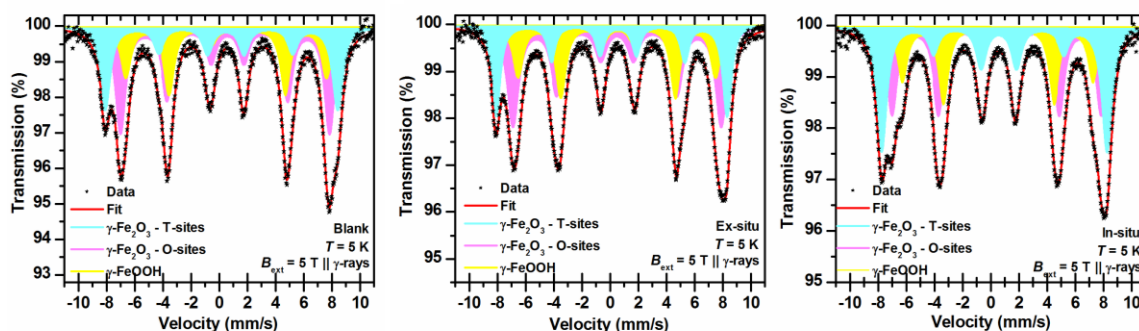
odstranění arsenitanu, tak arseničnanu. Výsledky z XPS dále naznačují rozdílný mechanismus v in-situ a ex-situ aplikaci železnanu draselného. Spektrum As 3d je složeno v případě ex-situ aplikace železnanu draselného ze dvou složek (45,2-45,7 eV) odpovídajících adsorbovanému arseničnanu na povrchu sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III). Oproti tomu spektrum in-situ vzorku je tvořeno čtyřmi složkami. První dvě odpovídají arseničnanu adsorbovanému na povrchu sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III) se stejnou vazebnou energií jako u ex-situ vzorku. Zbylé dvě složky spektra



Obrázek 8: As 3d XPS spektra vzorků in-situ a ex-situ. Copyright © ACS Publication 2013.

(v blízkosti 48 eV) odpovídají arseničnanu, který je vázán ve struktuře sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III). Tato hypotéza byla lépe a definitivně potvrzena pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

Detailní pohled na železo obsahující nanočástice vznikající v průběhu reakce železanu draselného se sloučeninami arsenu přináší Mössbauerova spektroskopie. Tato technika jasně popisuje oxidační stavy, strukturní uspořádání a případné začlenění neželezné složky (As) do krystalické struktury nanočástic v průběhu in-situ procesu. Bylo proto provedeno nízkoteplotní (5 K) měření pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie v externím magnetickém poli (5 T). Porovnání výsledků tří vzorků (blank, in-situ a ex-situ), pomohlo pochopit mechanismus odstranění arseničnanu z vody. Železan draselný je po reakci ve vodném prostředí transformován na nanočástice tvořené ferimagnetickým jádrem maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a antiferomagnetickou slupkou z lepidokrotitu ($\gamma\text{-FeOOH}$). Přítomnost těchto nanočástic byla potvrzena u všech tří vzorků (obr. 9). Vyhodnocená spektra jsou tvořena dvěma sextety odpovídajícím oktaedrickým a tetraedrickým pozicím v krystalografické struktuře $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a jedním sextetem přiřazeným fázi $\gamma\text{-FeOOH}$. Výsledky měření v poli ukázaly, že ex-situ vzorek má totožné spektrum jako blank (vytvořený po reakci železanu draselného v čisté vodě). Spektrální odezva ukazuje na to, že arseničnan je pouze adsorbován na povrch těchto nanočástic. Na druhou stranu vzorek in-situ vykazuje změnu v hyperjemných parametrech tetraedrické pozice v krystalické struktuře maghemitu. To znamená začlenění nemagnetického As(V) do této krystalické struktury. Pokud je železan draselný aplikován in-situ procesem, tedy transformace železanu draselného je



Obrázek 9: Nízkoteplotní (5 K) v magnetickém poli (5 T) ^{57}Fe Mössbauerovy spektra vzorků blank, ex-situ a in-situ; spektra ukazují distribuci hyperjemného magnetického pole. Copyright © ACS Publication 2013.

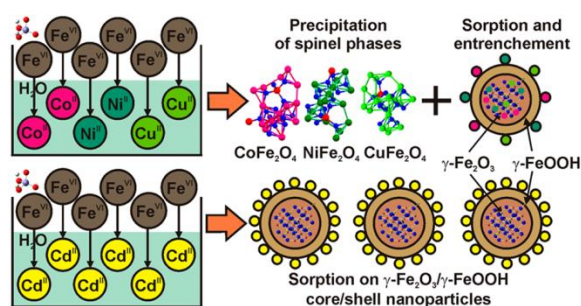
prováděná za přítomnosti arseničnanu, dochází k částečnému strukturnímu začlenění iontů As(V) a zbytek je adsorbován na povrch nanočástic sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III).

Shrnutí.

Tato studie uvádí efektivní a rychlé odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí jejich částečného zabudování do struktury nanočástic maghemitu vznikajících při aplikaci železanu draselného. Železan draselný je zároveň schopen velmi rychle oxidovat arsenitan na arseničnan a tím zefektivnit jeho odstranění. To vše za hmotnostního poměru Fe:As 2:1 při pH 6,6. Výsledné nanočástice zároveň vykazují magnetické vlastnosti a lze je separovat z vody pomocí magnetu. Železan draselný tedy přináší mnoho výhod pro aplikaci při řešení problémů s kontaminací zdrojů pitné vody arsenitany a arseničnany ve srovnání s běžně používanými sorbenty. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze A.

8.2 Odstranění těžkých kovů pomocí železanu draselného

Těžké kovy našly široké uplatnění v běžném životě člověka a jejich využívání přináší nebezpečný odpad, který se dostává do vod. Kontaminace životního prostředí těmito toxickými kovy způsobuje velké problémy díky jejich špatné



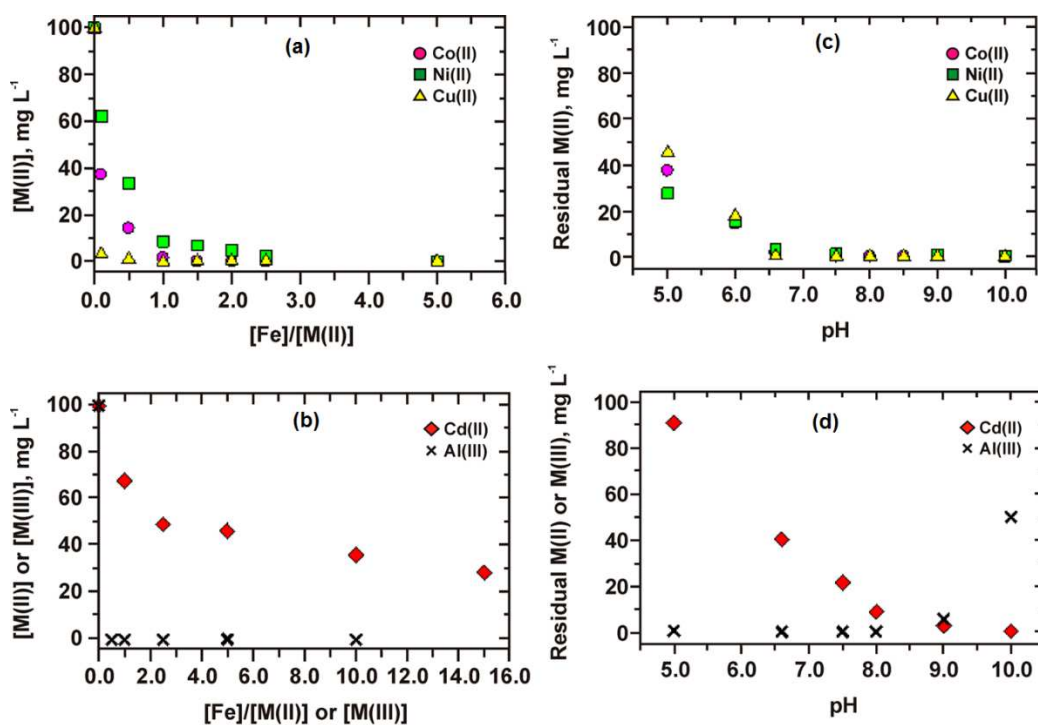
Copyright © ACS Publication 2015

degradaci a kumulaci v sedimentech. Uvolňování iontů kovů do vody pak přináší velká rizika pro člověka. Sorpční techniky se ukázali jako účinný nástroj k řešení těchto problémů. Ve spoustě případů může být ovšem problém zpětné uvolňování kovů do vodního prostředí. Aplikace železanů alkalických kovů přináší nové možnosti v odstranění iontů těžkých kovů kombinující více reakčních mechanismů. Tato práce popisuje účinnost železanu draselného na odstranění vybraných těžkých kovů a vysvětluje mechanismus tohoto procesu.

Železan draselný byl v této práci testován na odstranění iontů Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) a Al(III). Sledována byla účinnost odstranění kovů v závislosti na množství použitého železanu draselného, délce reakce a hodnotě pH roztoku. Počáteční koncentrace kovů byla 100 mg/l a hodnota pH byla upravena pomocí 2% roztoku HCl. Vzorky byly třepány na horizontální třepačce po dobu 30 minut (kromě kinetických experimentů). Po ukončení reakce byly zfiltrovány přes 0,45 μm diskový filtr. Podobně jako v předchozí práci byly připraveny tři typy vzorků (blank, in-situ, ex-situ). Porovnání výsledků in-situ a ex-situ experimentů vedla k lepšímu pochopení mechanismu reakce. Pevný podíl vzorku byl po reakci vysušen a podroben charakterizaci pomocí technik TEM, XPS a Mössbauerovy spektrometrie. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost, kinetiku a vliv pH a také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Práce by byla publikována ve článku Pucek R., Tuček J., Kolařík J., et al. Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous

media: Mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environmental Science and Technology*. 2015, 49, 2319–2327.

Při studiu účinnosti železnanu draselného na odstranění vybraných kovových iontů, byl železan draselný aplikován in-situ, tedy přidán přímo do roztoku obsahující jeden z iontů kovu při pH 6,6. Získané výsledky (obr. 10a, b) ukazují účinnost železnanu draselného na odstranění kovů v různých hmotnostních poměrech Fe:M (M= kov). V případě iontů Cu(II) a Co(II) došlo k úplnému odstranění z vody při hmotnostním poměru Fe:M 1:1 nebo méně. Pro celkové odstranění iontu Ni(II) bylo zapotřebí navýšit poměr na 2:1. Při odstraňování iontu Cd(II) bylo i při hmotnostním poměru Fe:Cd 15:1 odstraněno jen necelých 70 % kadmia. V případě iontu Al(III) došlo k úplnému odstranění při všech zkoumaných poměrech, tedy i při hmotnostním poměru Fe:Al 0,5:1. Dále byl zkoumán vliv pH na účinnost odstranění iontů kovů (obr. 10c, d). Účinnost železnanu draselného se zvyšuje se zvyšujícím se pH. V kyselé oblasti (pH 5) zjevně poklesla účinnost pro Cu(II), Co(II) a Ni(II). Odstranění Cd(II) se v takto kyselém



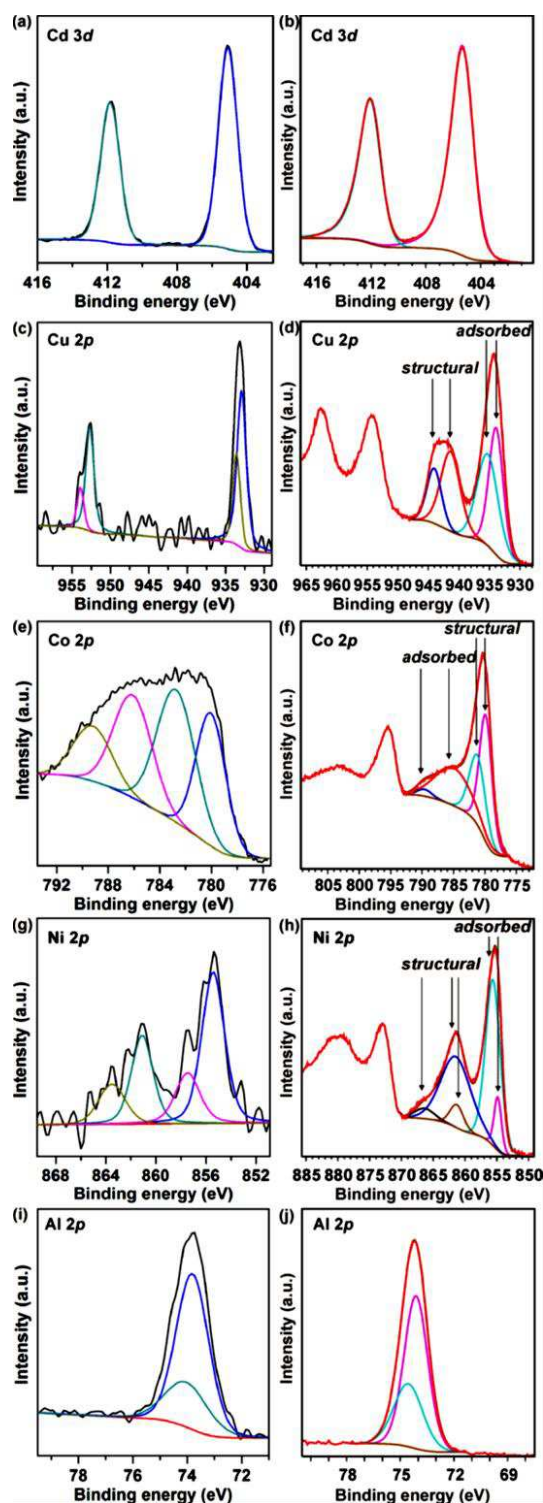
Obrázek 10: Účinnost odstranění iontů kovů v závislosti na množství železnanu draselného. (a) Cu(II), Co(II) a Ni(II). (b) Cd(II) a Al(III) (poč. konc. kovu = 100 mg/l; pH = 6,6; čas = 30 minut). Vliv hodnoty pH na účinnost odstranění kovů. (c) Cu(II), Co(II) a Ni(II). (d) Cd(II) a Al(III) (poč. konc. kovu = 100 mg/l; hm. poměr Fe:M = 2:1 pro Cu, Co, Ni a Al; Fe:Cd = 15:1, čas = 30 minut). Copyright © ACS Publication 2015.

prostředí téměř zablokovalo. Naopak v alkalické oblasti se účinnost odstranění iontu Cd(II) výrazně zlepšila a při pH 10 bylo kadmium zcela odstraněno z roztoku. Zcela opačný efekt vlivu pH byl pozorován u iontu Al(III). Zde nedocházelo k výrazné změně účinnosti v rozsahu pH 5 – 9. Nad hodnotou pH 9 však výrazně poklesla účinnost odstranění. To je pravděpodobně způsobeno transformací iontů Al(III) na rozpustný Al(OH)₄, který potlačuje schopnost zachycení Al(III) do struktury nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III).

Získané výsledky byly porovnány s účinností aplikace Fe(II) a Fe(III) na stejné ionty kovů a za stejných podmínek (není zobrazeno v této práci). Tyto materiály vykazovaly zhoršenou účinnost přibližně o 40 – 60 %. Je dobře známo, že v případě použití oxidů a oxohydroxidů železa, jsou těžké kovy odstraňovány především sorpcí na jejich povrchu. Tato účinnost je pak závislá na velikosti částic. Značně zvýšená účinnost odstranění iontů kovů pomocí železnanu draselného naznačuje odlišnost v mechanismu odstranění. Tento mechanismus byl detailně zkoumán povrchovou a strukturní charakterizací pevného podílu vzorku po reakci.

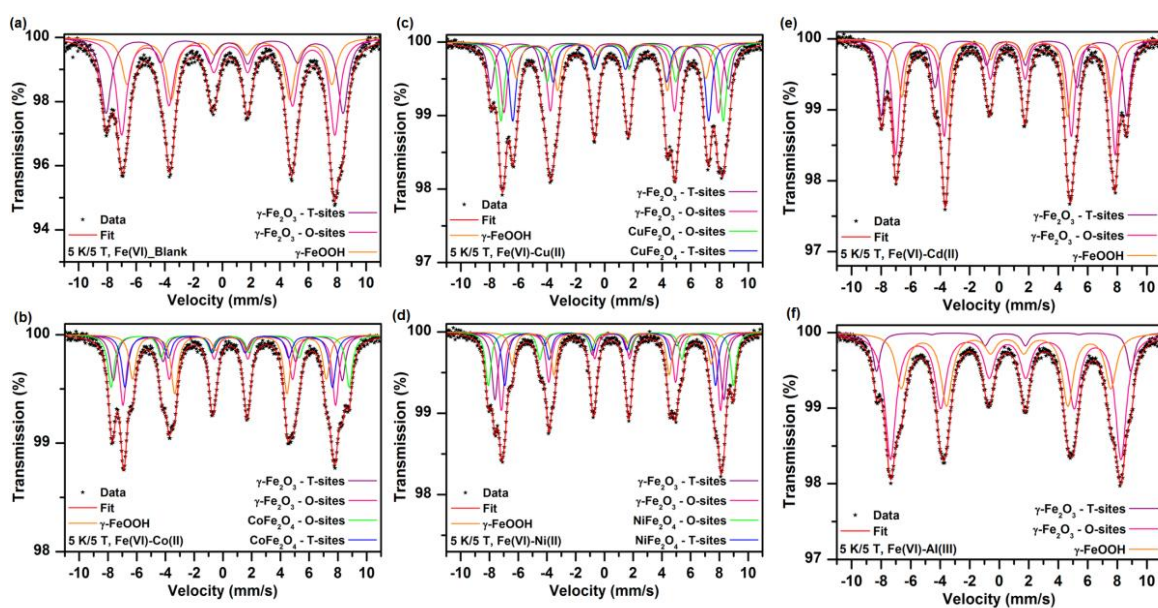
XPS spektra s vysokým rozlišením porovnávala vždy odstranění iontu kovu ex-situ aplikací (obr. 11 levý sloupec) a in-situ aplikací (obr. 11 pravý sloupec). Výsledky porovnání napomohly k pochopení mechanismu odstranění iontů kovů pomocí železnanu draselného. Ionty Cd(II) (obr. 11a, b) byly nejpravděpodobněji pouze adsorbovány na povrch nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III), a to v obou případech (ex-situ i in-situ). Spektra ex-situ a in-situ vzorků iontů Cu(II), Co(II) a Ni(II) byla výrazně odlišná (obr. 11c-h). To naznačuje odlišný mechanismus odstranění. V případě ex-situ vzorků byly ionty kovů adsorbovány na povrch nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III). Odlišnost ve spektrech in-situ potvrzuje inkorporaci kovových iontů do krystalické struktury nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III) nebo vytváření charakteristických struktur Fe-M (feritů). Tyto možnosti byly později zkoumány pomocí Mössbauerovy spektroskopie. V případě iontu Al(III) nebylo možné identifikovat mechanismus odstranění kvůli překryvu Al 3p fází (obr. 11i, j).

K hlubšímu pochopení mechanismu odstranění iontů kovů pomocí železnanu draselného, byla proměřena nízkoteplotní (5 K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v externím magnetickém poli (5 T). Výsledné spektrum kontrolního vzorku blank (obr. 12a) zobrazuje rozštěpené tři sextety: dva z nich svými parametry odpovídají tetraedrickým a oktaedrickým pozicím v krystalové struktuře maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a poslední sextet lze přiřadit lepidokrokitu $\gamma\text{-FeOOH}$. Poměr mezi tetraedrickými a oktaedrickými pozicemi naznačuje ideální stechiometrický poměr pro čistou formu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Změna tohoto poměru pak naznačuje začlenění cizího iontu do krystalické struktury. Proto byly proměřeny in-situ vzorky Cu(II), Co(II) a Ni(II) (obr. 12b-d). Spektra obsahovala tři sextety, které byly přiřazeny stejně jako u kontrolního vzorku. V případě těchto spekter je ovšem intenzita oktaedrické pozice ve struktuře maghemitu výrazně potlačena. To odráží zabudování neželezných iontů do struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Díky vhodným iontovým poloměrům Cu(II), Co(II) a Ni(II) došlo k substituci iontů železa v krystalické struktuře a ochotnému zabudování těchto iontů. V případě Ni(II) bylo zabudováno do struktury nejvíce iontů, a to zřejmě díky nejmenšímu iontovému poloměru.



Obrázek 11: XPS spektra ex-situ a in-situ vzorků. Šipky poukazují na sorpci a strukturální začlenění. Copyright © ACS Publication 2015.

Další dva sextety obsaženy ve spektrech Cu(II), Co(II) a Ni(II) mohou být přiřazeny spinelovým feritickým fázím CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 a NiFe_2O_4 . Během transformace železnanu draselného ve vodě v přítomnosti iontů Cu(II), Co(II) a Ni(II) došlo tedy, jednak k adsorpci iontů na povrch nanočástic, dále strukturnímu začlenění těchto iontů do krystalové struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočástic a také k vytvoření nových fází na bázi příslušných feritů. V případě in-situ spekter Cd(II) (obr. 12e) je možné pozorovat téměř totožné spektrum jako u kontrolního vzorku (blank). Patrné jsou pouze tři sextety jako u kontrolního vzorku. Navíc je spektrální poměr oktaedrických a tetraedrických pozic ideální a nenasvědčuje tedy žádnému strukturnímu začlenění Cd(II) iontů do struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. To je zřejmě způsobeno iontovým poloměrem Cd(II), který mírně překračuje mez poloměrů, kdy se může iont zabudovat do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ struktury. Při odstraňování Cd(II) iontů pomocí železnanu draselného dochází tedy pouze k adsorpci na povrch nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$. To přináší zhoršení účinnosti, která byla prokázána výše (obr. 10b). Nakonec byl měřen in-situ vzorek s iontem Al(III). Spektrum (obr. 12f) ukazuje přítomnost tří sextetů jako v případě kontrolního vzorku. Odlišnost od kontrolního vzorku je v poměru intenzit sextetů odpovídajících tetraedrickým a oktaedrickým maghemitu, který neodpovídá ideálnímu stavu stechiometrickému uspořádání. Došlo zde k potlačení intenzity tetraedrických pozic.



Obrázek 12: Nízko-teplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v poli (5T). (a) Fe(VI)_Blank (kontrolní vzorek), (b) in-situ Fe(VI)_Cu(II), (c) in-situ Fe(VI)_Co(II), (d) in-situ Fe(VI)_Ni(II), (e) in-situ Fe(VI)_Cd(II), (f) in-situ Fe(VI)_Al(III) (hmotnostní poměr Fe:Me = 5:1). Copyright © ACS Publication 2015.

začlenění Al(III) iontů do tetraedrických pozic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Toto nahrazení Fe(III) iontů ve struktuře za Al(III) ionty je povoleno vzhledem ke vhodnému iontovému poloměru Al(III) iontu. Pokud jsou tedy Al(III) ionty odstraňovány in-situ pomocí železnanu draselného dochází k adsorpci a částečnému zabudování do krystalické struktury nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$.

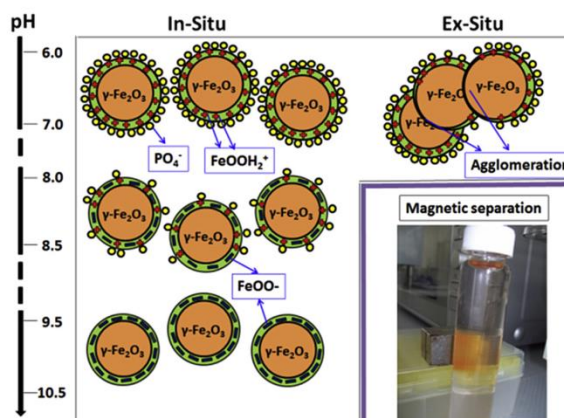
Shrnutí.

Použití železnanu draselného k odstranění některých iontů kovů se ukázalo jako velmi účinný způsob čištění vody. Dávka potřebná k odstranění kovů je mnohem menší než v případě konvenčních sorbentů. To přináší méně odpadu po dekontaminaci vod. V této práci bylo prokázáno, že těžké kovy mohou být odstraněny pomocí železnanu draselného různými mechanismy. V případě dvojmocných iontů mědi, kobaltu a niklu jsou tyto odstraněny současně tvorbou kovových feritů a nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ obsahujících ve své krystalové struktuře zabudované ionty. Zbytek kovových iontů je adsorbován na povrchu vzniklých nanočástic. Ionty Al(III) jsou částečně zabudovány do tetragonální pozice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a zbytek je sorbován na povrchu nanočástic. Ionty Cd(II) jsou z roztoku odstraněny pouze adsorpcí na povrchu nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$. Strukturním zabudováním se podařilo tedy velmi účinně odstranit vybrané ionty těžkých kovů, což zabraňuje uvolnění polutantu zpět do vody. Vzniklé nanočástice zároveň vykazují magnetickou odezvu a jsou tedy snadno separovatelné z vody. Aplikace železnanu draselného je tedy ve srovnání s běžnými sorpčními technologiemi velmi slibným nástrojem. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze B.

8.3 Odstranění fosforečnanů pomocí železnanu draselného

Fosforečnany hrají důležitou roli pro živé organismy včetně lidí. Přesto jejich nadlimitní výskyt v důsledku nadměrného využívání, především v zemědělské činnosti, způsobuje řadu problémů v životním prostředí. Zvýšené koncentrace fosforečnanů ve vodách způsobují například nadměrný růst sinic, uvolňujících toxiny, úhyn ryb

a jiných živočichů. Tato práce se zaměřuje na možnost šetrného odstranění fosforečnanů z vod pomocí železnanu draselného. Byl sledován účinek železnanu draselného v závislosti na jeho koncentraci a hodnotě pH. Také byl detailně popsán mechanismus odstranění fosforečnanů z vody.

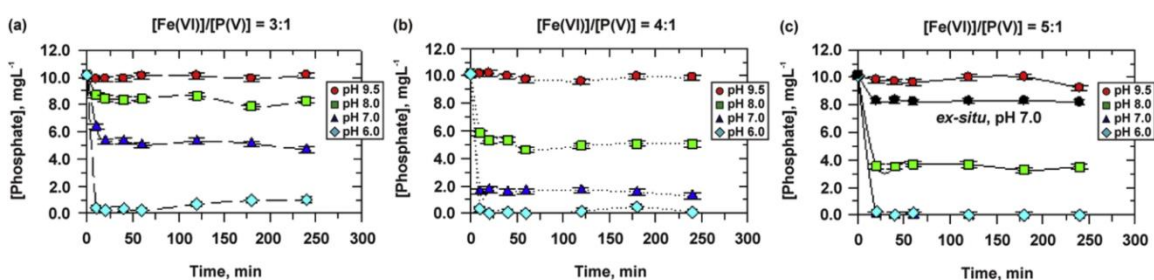


Copyright © Elsevier 2016

Tato práce se zaměřila na možnost řešení zvýšené koncentrace fosforečnanů ve vodě pomocí železnanu draselného s ohledem na účinnost, mechanismus a potvrzení účinků ve vzorcích reálné vody. Pro laboratorní experimenty byly připraveny vzorky s počáteční koncentrací fosforečnanu 10 mg/l P a k těmto roztokům byl přidán pevný železan draselný v hmotnostním poměru k fosforu Fe:P 3:1, 4:1 a 5:1. Tento set vzorků byl připraven a upraven 2% roztokem HCl na konečné pH 6, 7, 8 a 9,5. Z takto připravených vzorků, které byly umístěny na rotační třepačku, bylo v daných intervalech odebíráno vhodné množství vzorku na stanovení zbytkového fosforu v roztoku pomocí UV/VIS spektrofotometrie. Takto připravené in-situ vzorky, kdy železan draselný reaguje s vodou za přítomnosti fosforečnanu, byly pro pochopení mechanismu vysušeny a charakterizovány technikami XPS a Mössbauerovy spektrometrie. Lepší pochopení mechanismu pak přineslo porovnání těchto in-situ vzorků s ex-situ vzorkem, kdy byl železan draselný nejdříve nasypán do destilované vody a po reakci s vodou (při pH 7) byl přidán fosforečnan k již vytvořeným a částečně agregovaným nanočásticím oxidu/hydroxidu železa(III). Účinnost železnanu draselného

na odstranění fosforečnanů byla na závěr práce otestována na vzorcích reálné vody z čističky odpadních vod. Autor disertační práce se podílel na optimalizaci přípravy vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost na vzorcích reálné vody. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Experimenty studující kinetiku, vliv pH a přípravu vzorů pro charakterizaci provedla R. Kralchewska. Práce byla publikována ve článku Kralchewska R.P., Pucek R., Kolařík J., et al. Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate(VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water Research*. 2016, 103, 83–91.

Výsledky z provedených experimentů (obr. 13a-c) prokázaly rychlou kinetiku reakce železanu draselného ve vodném prostředí a to v celém rozsahu studovaného pH (6-9,5). Během prvních 30 minut byla ustálena sorpční rovnováha. Tyto výsledky experimentů dále naznačují vliv pH na účinnost odstranění fosforečnanu. Se zvyšujícím se pH, klesá účinnost odstranění. Nejvyšší účinnost vykazoval železan draselný při pH 6, kdy při hmotnostním poměru Fe:As 3:1 byl odstraněn veškerý fosforečnan. Při pH 7 bylo potřeba tento hmotnostní poměr zvýšit na 5:1. Při dalším nárůstu pH se již nepodařilo odstranit veškeré množství fosforečnanu a při hmotnostní poměru Fe:P 5:1 bylo odstraněno necelých 10 % fosforečnanu (při pH 9,5). Tento vliv pH může být dobře vysvětlen chemickou formou a iontovým nábojem fosforečnanu a povrchovým nábojem nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III). Fosforečnan má tři hodnoty pK = 2,15; 7,2 a 12,33. V této studii byl tedy fosforečnan tvořen formami H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} . Povrchový náboj nanočástic železa(III) přechází ze záporného náboje v alkalické oblasti do kladných čísel v kyselé oblasti, jak je známé z literatury.⁴² Přejít přes nulový povrchový náboj je kolem pH 7,5. Tato fakta předpovídají účinnou sorpci v kyselé oblasti (kladný povrch nanočástic a iontový náboj fosforečnanů je -1) a rychlý pokles

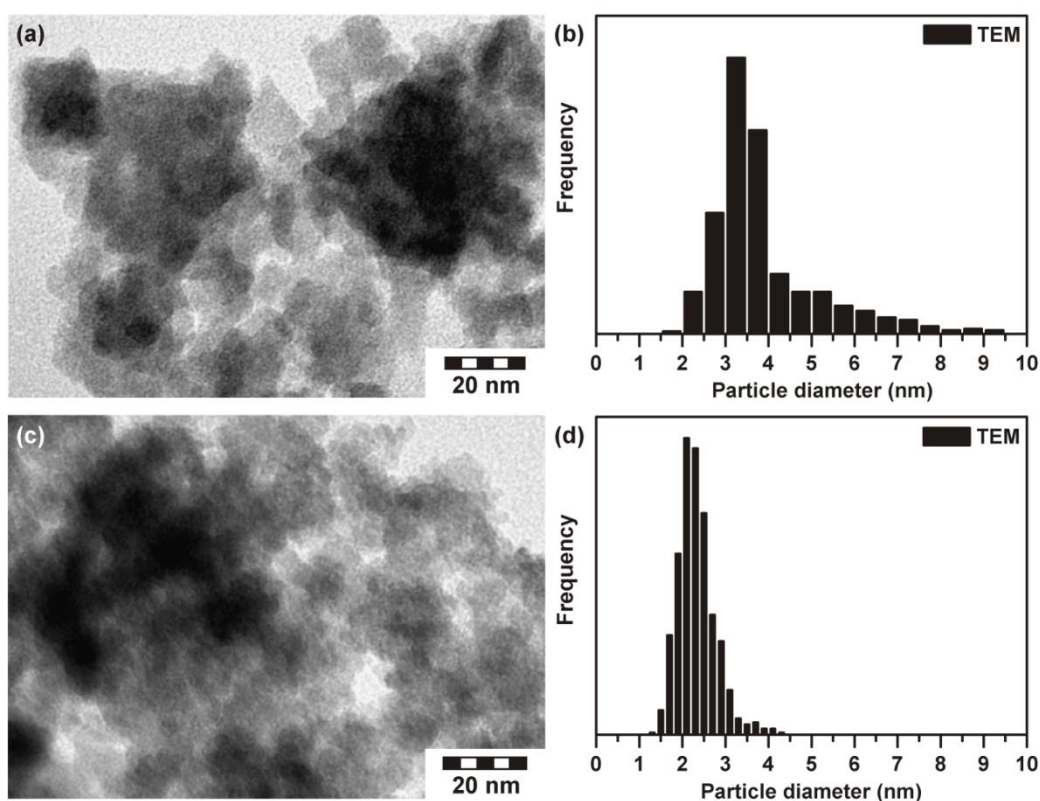


Obrázek 13: Účinnost odstranění fosforečnanu pomocí železanu draselného v závislosti na čase a pH reakční směsi při hmotnostních poměrech Fe:P (a) 3:1, (b) 4:1 a (c) 5:1. Copyright © Elsevier 2016.

v účinnosti sorpce s nárůstem pH (záporný povrch nanočástic a silně záporný iontový náboj fosforečnanu -2). To potvrzují výsledky experimentů (obr. 13).

Na závěr byl připraven vzorek ex-situ pro nalezení rozdílů v mechanismu odstranění fosforečnanu. Tento vzorek byl připraven v hmotnostním poměru Fe:P 5:1 při pH 7. Jak je patrné z výsledků (obr. 13c) došlo k odstranění asi 20 % fosforečnanu, což v porovnání s in-situ experimentem prováděným za stejných podmínek (odstraněno ~ 100 %), naznačuje rozdíly v mechanismu odstranění. Více o mechanismu odstranění ukazují výsledky z charakterizace pevného podílu vzorku po reakci.

K pochopení mechanismu odbourání byly připraveny tři vzorky. Jednak vzorek in-situ Fe:P = 3:1, in-situ Fe:P = 5:1 a vzorek ex-situ Fe:P = 5:1. První náznak rozdílů v mechanismu při porovnání aplikace železnanu draselného jako ex-situ a in-situ ukázaly TEM snímky. V případě ex-situ aplikace byly vytvořeny částečně agregované nanočástice s průměrnou velikostí 3,6 nm (obr. 14a, b). Naproti tomu in-situ vzorek obsahoval menší nanočástice o velikosti 2,4 nm (obr. 14c, d). Tento efekt, kdy je růst



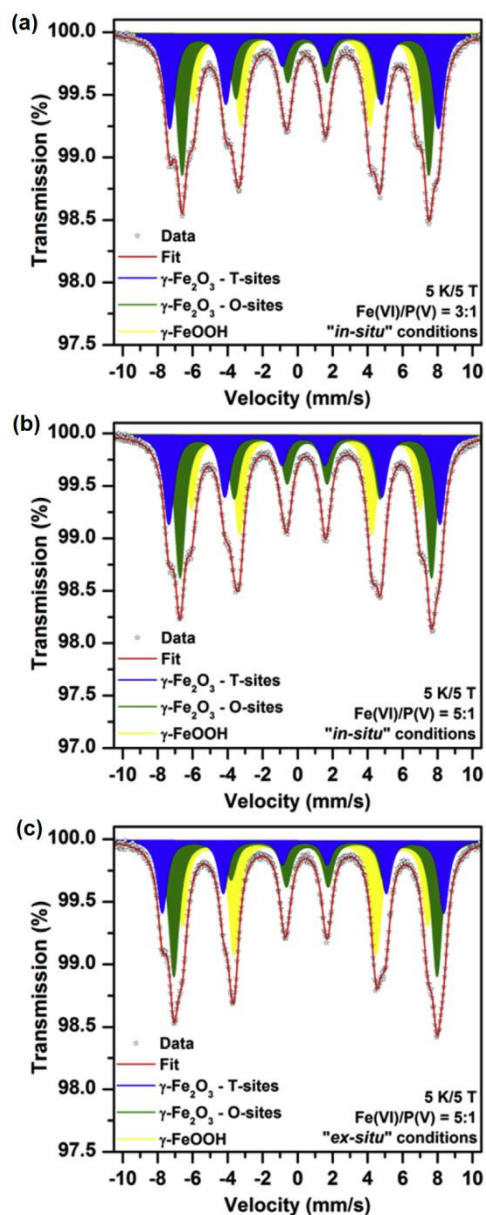
Obrázek 14: Reprezentativní TEM snímek a distribuce velikosti částic ex-situ vzorek Fe:P = 5:1 (a,b) a in-situ vzorku Fe:P 5:1 (c, d) Copyright © Elsevier 2016.

nanočástic potlačen v přítomnosti cizích iontů (in-situ proces) je dobře popsán v literatuře.¹⁸⁷

Tyto předpoklady definitivně potvrdily výsledky z Mössbauerovy spektroskopie. Nízkoteplotní (5 K) spektra v magnetickém poli (5 T) všech tří vzorků (obr. 15) obsahují tři sextety. Dva jsou přiřazeny oktaedrické a tetraedrické pozici v krystalové struktuře γ - Fe_2O_3 a jeden sextet náleží γ - FeOOH . Lze tedy ve spojení s TEM snímky definovat core-shell strukturu nanočástic, tvořenou jádrem γ - Fe_2O_3 a slupkou γ - FeOOH . Hodnoty hyperjemných parametrů ukazují na velmi malé nanočástice, kde v případě in-situ vzorků jsou přítomny menší nanočástice (jak ukazují TEM snímky). Žádné výraznější rozdíly ve spektrech nejsou, a proto lze usoudit, že nedochází k žádnému začlenění iontů fosforečnanů do struktury nanočástic Fe(III) , jak bylo prokázáno například v případě arseničnanů (kapitola 8.1).

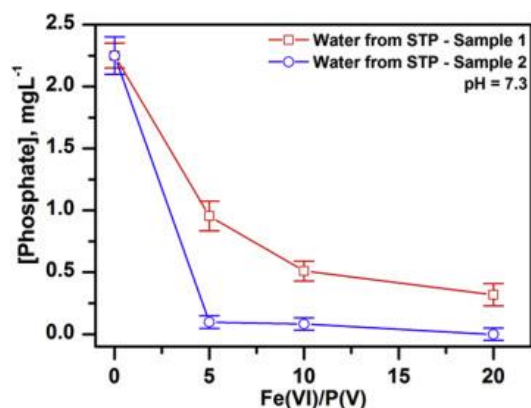
Na závěr byly získané znalosti o účinnosti železnanu draselného na odstranění fosforečnanu za laboratorních podmínek otestovány na reálných vzorcích vody. Byly získány dva vzorky výstupní vody z městské

čističky odpadních vod, u kterých byl zjištěn zvýšený obsah fosforečnanů. Koncentrace fosforečnanů u obou vzorků reálných vod se pohybovala okolo 2,25 mg/l P. Vzorek vody s označením STP 1 byl bohatší na rozpuštěné ionty (vápník, hořčík, dusičnan, dusitan, chlorid, síran a přírodní organické látky), zatímco vzorek vody STP 2 obsahoval



Obrázek 15: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v externím mag. poli (5T) vzorků (a) in-situ Fe:P = 3:1, (b) in-situ Fe:P = 5:1 a (c) ex-situ Fe:P = 5:1. Copyright © Elsevier 2016.

přibližně poloviční množství těchto látek. Z výsledků (obr. 16) je patrné, že v případě vody STP 1 došlo k výraznému snížení fosforečnanů ve vodě až při hmotnostním poměru Fe:P vyšším než 20:1. Na druhou stranu u vody STP 2 došlo k odstranění fosforečnanů při hmotnostním poměru 5:1. Tyto výsledky ukazují na to, že při aplikaci železnanu draselného v reálných vodách hraje chemické složení vody důležitou roli.



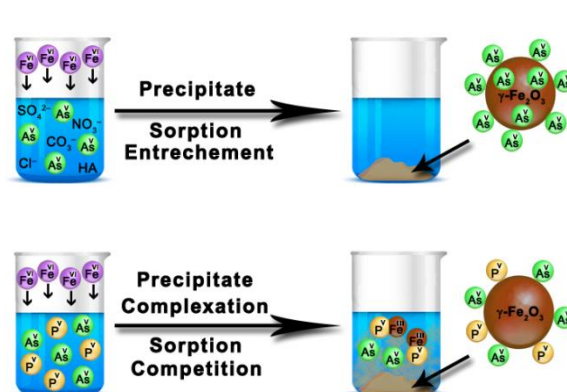
Obrázek 16: Účinnost odstranění fosforečnanu ze vzorků reálných vod v závislosti na množství železnanu draselného. Copyright © Elsevier 2016.

Shrnutí.

Tato studie ukázala, že fosforečnany mohou být velmi účinně odstraněny z vody pomocí železnanu draselného. Výsledky jasně potvrdily, že k odstranění fosforečnanů dochází pouze adsorpcí na spontánně vytvořené nanočástice oxidu/hydroxidu železa(III). K úplnému odstranění fosforečnanů tak došlo už při hmotnostním poměru Fe:P = 5:1 při pH = 7. Výsledky také prokázaly, že rozdíl v aplikaci železnanu draselného procesem in-situ a ex-situ se neliší v mechanismu odstranění, ale pouze ve velikosti a agregaci výsledných nanočástic a tím spojené účinnosti. Vzniklé nanočástice také vykazují magnetické vlastnosti a lze tedy produkty reakce s adsorbovanými fosforečnany separovat z vody pomocí externího magnetického pole. Závěrečné experimenty s reálnými vzorky vod odebraných na výtoku z městské čističky odpadních vod poukázaly na skutečnost, že účinnost železnanu draselného je silně závislá na chemickém složení vod. Toto poznání vede k nasměrování dalšího výzkumu. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze C.

8.4 Vliv anorganických iontů a organického uhlíku na odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného

Odstranění sloučenin arsenu z reálných přírodních vod pomocí sorpčních technik je úzce spojená s vnějšími podmínkami a především chemickým složením vody. Účinnost sorbentů je závislá na přítomnosti některých aniontů a organickém uhlíku. Železan draselný se ukázal jako



Copyright © Elsevier 2018

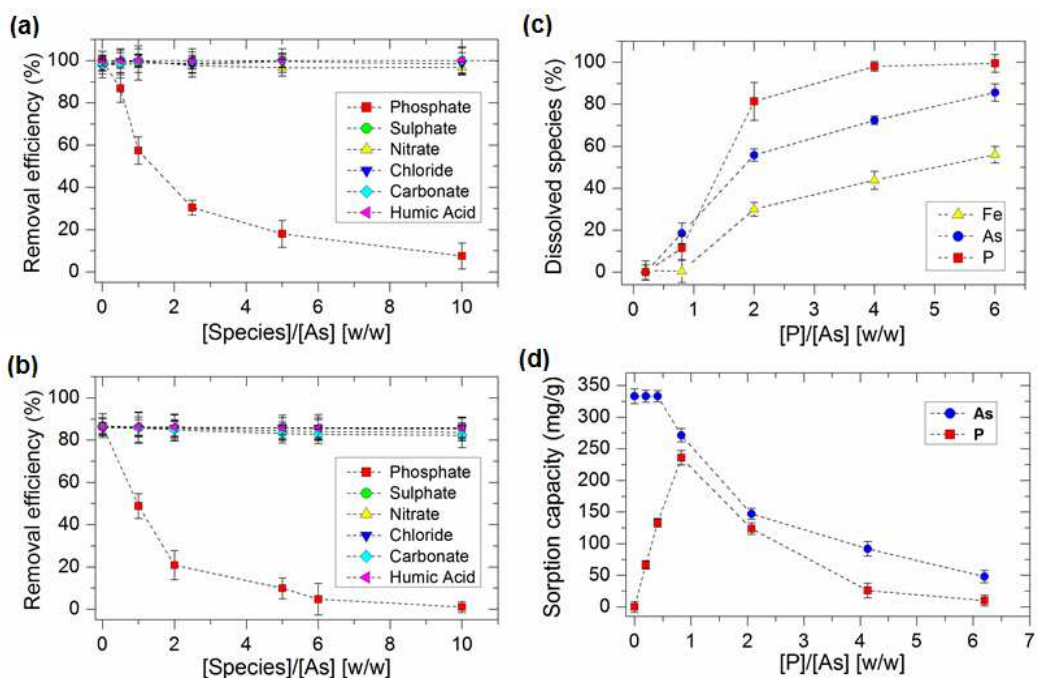
účinný materiál odstranění arsenitanu i arseničnanu a jejich mechanismus byl detailně popsán. Tato účinnost se v závislosti na druhu vody značně liší. V této práci byl proto popsán vliv základních aniontů a organického uhlíku na účinnost a mechanismus odstranění arseničnanů pomocí železnanu draselného. Zvláštní pozornost zde hrají přítomné rozpuštěné fosforečnany.

Železan draselný byl, jako účinné řešení kontaminace arseničnanu a arsenitanu, detailně popsány v předešlé práci (kap. 8.1). Stejně tak pochopení účinnosti a mechanismu odstranění fosforečnanu z vody (kap. 8.3). Výsledky testů s reálnou vodou poukázaly na vliv chemického složení vody na účinnost železnanu draselného při dekontaminaci vody. Účinnost konvenčních sorbentů je závislá na míře přítomnosti fosforečnanů, bikarbonátů, křemičitanů a přírodních organických látek (NOM - natural organic matter). Cílem této práce bylo otestovat účinnost železnanu draselného na odstranění arseničnanu v přítomnosti chloridů (Cl⁻), dusičnanů (NO₃⁻), uhličitanů (CO₃⁻), síranů (SO₄²⁻), fosforečnanů (PO₄³⁻) a kyseliny huminové (KH). Dále byl vysvětlen mechanismus snížení účinnosti odstranění arseničnanů pomocí železnanu draselného. Pro tyto účely byly připraveny in-situ vzorky obsahující 10 mg/l As (z arseničnanu), 30 mg/l Fe (ze železnanu draselného) a jeden z aniontů či KH v různé koncentraci. Stejně jako v předchozích studiích, vzorek in-situ byl vytvořen nasypáním pevného železnanu draselného přímo do roztoku obsahujícího arseničnan a jeden

z anionů či KH. Po smíchání bylo pH roztoku upraveno pomocí 2% HCl na hodnotu 6,6. Pro porovnání účinnosti byly také připraveny ex-situ vzorky. Vzorky ex-situ byly také vytvořeny jako v předchozích pracích. To znamená, že ionty As(V) a jeden z aniontů nebo byly KH přidány k sekundárním nanočásticím oxidu/hydroxidu železa(III). Počáteční koncentrace arseničnanu byla 10 mg/l As a železanu draselného 60 mg/l Fe. Z naměřených hodnot zbytkové koncentrace arsenu, fosforu a železa pak byly sestrojeny závislosti rozpuštěných iontů a sorpční kapacity v závislosti na množství fosforečnanu ve vzorcích. Pro přesné pochopení vlivu fosforečnanu na odstranění arseničnanu pomocí železanu draselného byly pevné části vzorků po reakci vysušeny a podrobeny charakterizaci pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), chemického mapování a Mössbauerovy spektroskopie. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost a vliv iontů. Také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků, sepisování publikace a je také prvoautorem publikace. Práce byla publikována ve článku Kolařík J., Pucek R., Tuček J., et al. Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): Understanding a complex effect of phosphates ions. *Wat. Res.* 2018, 141, 357-365.

Výsledky experimentů (obr. 17a) ukazují, že pokud je železan draselný aplikován in-situ, je v hmotnostním poměru Fe:As = 3:1 odstraněno veškeré množství arseničnanu z vody. Pokud je přítomný jeden z aniontů síranu, dusičnanu, uhličitanu, chloridu a kyseliny huminové, nedochází ke změně účinnosti odstranění arseničnanu a to v celém rozsahu koncentrací aniontů až do 100 mg/l (desetinásobek koncentrace arseničnanu). Tyto přírodní anionty a kyselina huminová nemají žádný vliv na účinnost železanu draselného při odstranění arseničnanu. Jedině přítomnost fosforečnanu měla jasný vliv na účinnost. S růstem koncentrace fosforečnanu v roztoku se účinnost rychle snižovala. Při koncentraci fosforečnanu 100 mg/l P (P:As = 10:1) došlo k úplnému zablokování odstranění arseničnanu. Při hmotnostním poměru P:As kolem 1:1 byla účinnost snížena na 50 %. V předchozích studiích byl prokázán účinek železanu draselného na odstranění arseničnanu i fosforečnanu z vody. Vzhledem k podobným hodnotám pK_a (As pK₂ = 6,94 a P pK₂ = 7,21) a také iontovému poměru obou iontů dochází ke konkurenčnímu boji o volná místa na povrchu nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III),

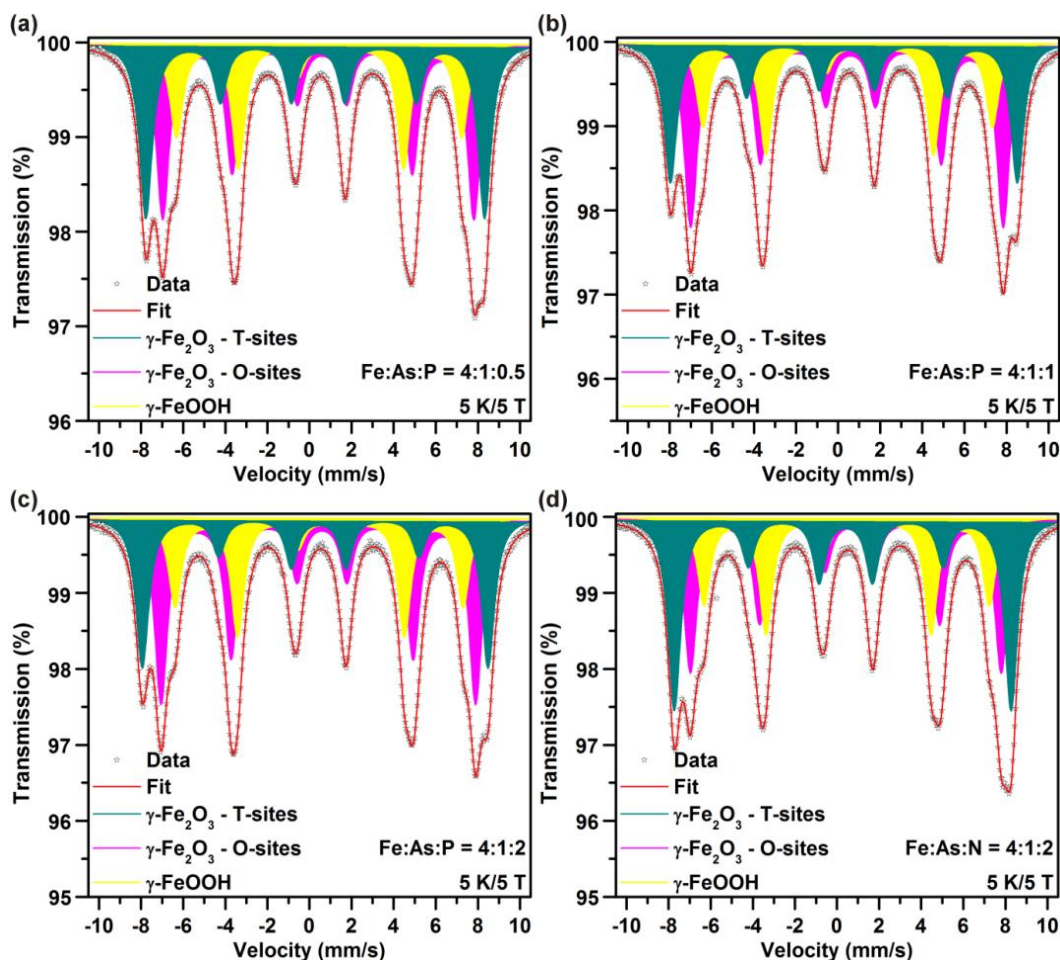
jak naznačují i výsledky experimentů. V případě výsledků ex-situ experimentů (obr. 17b) došlo ke zhoršení účinnosti odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného i při dvojnásobném hmotnostním poměru Fe:As = 6:1 o 14 % v porovnání s in-situ výsledky. Toto snížení účinnosti odstranění je vysvětlitelné jako důsledek přístupu ex-situ, kdy je arseničnan pouze adsorbován na vytvořené a částečně agregované nanočástice oxidu/hydroxidu železa(III). Přítomnost iontů chloridu, síranu a kyseliny huminové neměla žádný vliv na účinnost odstranění arseničnanu a to až do koncentrace 100 mg/l. K nepatrnému snížení účinnosti došlo, pokud byla koncentrace uhličitanu a dusičnanu zvýšena na koncentraci 100 mg/l. Naopak účinnost rychle klesala v přítomnosti fosforečnanu, stejně jako v případě in-situ vzorku. K utlumení odstranění arseničnanu došlo, když koncentrace fosforečnanu dosáhla 60 mg/l P (P:As = 6:1). Pro pochopení vlivu fosforečnanu byly sledovány koncentrace rozpuštěných iontů arseničnanu, fosforečnanu a železa v roztoku po reakci (po filtraci přes 0,2 µm filtr) (obr. 17c). Výsledky jasně ukazují, že se zvyšující se koncentrací fosforečnanu v roztoku roste koncentrace rozpuštěného železa. To má za následek pokles pevných



Obrázek 17: Vliv koncentrace aniontů a kyseliny huminové na odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného za podmínek (a) in-situ a (b) ex-situ (konc. As = 10 mg/l; konc. Fe = 30 mg/l (in-situ) a 60 mg/l (ex-situ); pH = 6,6 a čas = 24h). Vliv koncentrace fosforečnanu na (c) koncentrace rozpuštěných iontů As, P a Fe a (d) sorpční kapacitu arseničnanu a fosforečnanu (konc. As = 10 mg/l; Fe = 30 mg/l; pH = 6,6 a čas 24 h). Copyright © Elsevier 2018.

povrchů vytvářených nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III), a tudíž pokles sorpce arseničnanu a fosforečnanu (tedy nárůst rozpuštěných arseničnanů a fosforečnanů v roztoku). Vysvětlení je v komplexaci železa přítomnými fosforečnany a tím zamezení sražení nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III). Z naměřených hodnot byla také vypočtena sorpční kapacita v závislosti na koncentraci fosforečnanu (obr. 17d). Sorpční kapacita arseničnanu poklesla, pokud množství fosforečnanu překročilo hmotnostní poměr P:As 0,4:1 (to je rovno molárnímu poměru P:As = 1:1). Na druhou stranu kapacita fosforečnanu rostla až k hmotnostnímu poměru 0,8:1 (molární poměr P:As = 2:1). Poté sorpční kapacita fosforečnanu klesla. To znamená, že povrch nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III) poskytuje až do hmotnostního poměru Fe:P:As 3:0,4:1 (tj. molární poměr Fe:P:As = 4:1:1) dostatek místa pro sorpci arseničnanu i fosforečnanu. Při dalším nárůstu koncentrace fosforečnanu začíná soupeření o volný povrch nanočástic mezi arseničnanem a fosforečnanem. Tento povrchový boj a strukturní uspořádání byly specifikovány charakterizací pevného vzorku po reakci.

U předchozích studií bylo prokázáno, že se železan draselný rychle transformuje ve vodě na nanočástice s γ -Fe₂O₃ jádrem a γ -FeOOH obalem. Pokud se tato transformace děje v přítomnosti iontů arseničnanu, dochází k částečnému začlenění iontů do krystalové struktury γ -Fe₂O₃ v tetraedrických pozicích. Oproti tomu pokud jsou v reakci železanu draselného s vodou přítomny ionty fosforečnanu, dochází pouze k adsorpci na povrchu nanočástic, bez strukturní inkorporace. Na těchto základech byl zkoumán mechanismus reakce železanu draselného v přítomnosti obou cizích iontů (arseničnan i fosforečnan) a to v různých poměrech. Mössbauerova nízkoteplotní (5 K) spektra v poli (5T) byla naměřena pro vzorky s molárním poměrem Fe:As:P 4:1:0,5; 4:1:1 a 4:1:2 (obr. 18a - c). Ve všech případech došlo ke vzniku γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanočástic reprezentovaných třemi sextety. Pokud porovnáme intenzitu oktaedrických a tetraedrických pozic zjistíme, že dochází ke snížení množství iontů As v krystalové struktuře. Jinými slovy, fosforečnany zabraňují začlenění arsenu do struktury maghemitu. To přináší zhoršení účinnosti jeho odstranění. Pro porovnání byl analyzován vzorek tvořený železanem draselným, arseničnanem a dusičnanem v molárním poměru 4:1:2 (obr. 18d). Výsledné spektrum a fázový poměr naznačuje, že nedochází k potlačení strukturního zabudování As(V).



Obrázek 18: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v poli (5T) pevných vzorků z vodných roztoků s různými molárními poměry Fe:As:P(or N) při pH6,6 (konc. As = 10 mg/l; konc. Fe = 30 mg/l; čas = 24 h): (a) Fe:As:P = 4:1:0,5; (b) Fe:As:P = 4:1:1; (c) Fe:As:P = 4:1:2, a (d) Fe:As:N = 4:1:2. Copyright © Elsevier 2018.

Shrnutí.

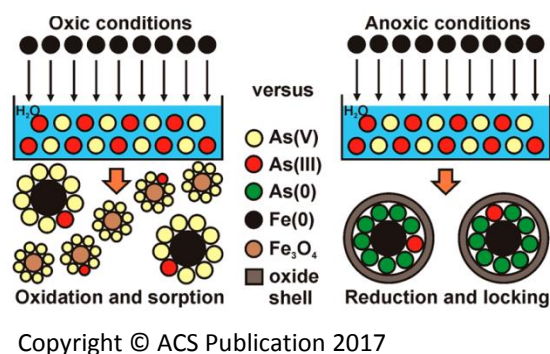
Získané výsledky ukázaly, že anorganické ionty a organická hmota, typicky přítomné v přírodních vodách, mají odlišný účinek na odstranění arseničnanu z vody pomocí železanu draselného. Je zajímavé, že ionty, jako jsou chloridy, sírany, uhličitany, dusičnany a stejně tak kyselina huminová, nemají žádný nebo jen nepatrný vliv na účinnost a mechanismus odstranění arseničnanu železanem draselným. Naopak fosforečnany hrají významnou roli v účinnosti a mechanismu odstranění arseničnanu. Stručně řečeno existují tři klíčové aspekty vlivu fosforečnanu. Jednak při nízké koncentraci fosforečnanu (do molárního poměru P:As = 1:1) byla potlačena inkorporace iontů arsenu do krystalové struktury nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Při zvýšení koncentrace fosforečnanu (nad molární poměr P:As = 1:1) dochází ke konkurenčnímu

boji na povrchu nanočástic mezi arseničnanem a fosforečnanem. To vede ke snížení arseničnanu na povrchu a tedy ke snížení účinnosti odstranění. Konečně, s dalším navýšením koncentrace fosforečnanu dochází k výrazné komplexaci iontů železa(III), což vede k dalšímu poklesu účinnosti odstranění arseničnanů. Jelikož jsou arseničnany v kontaminovaných vodách často doprovázeny zvýšenými koncentracemi fosforečnanů, je potřeba všechny popsané aspekty brát v potaz při reálných aplikacích. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze E

8.5 Odstranění arsenitanů a arseničnanů pomocí nanočástic nulamocného železa (nZVI)

Sloučeniny arsenu se liší svou toxicitou a mobilitou ve vodném prostředí. Díky tomu je problém najít vhodný sorbent s univerzálním využitím pro širokou škálu sloučenin arsenu. Nanočástice nulamocného železa (nZVI) vykazují vysoké redukční účinky a mají

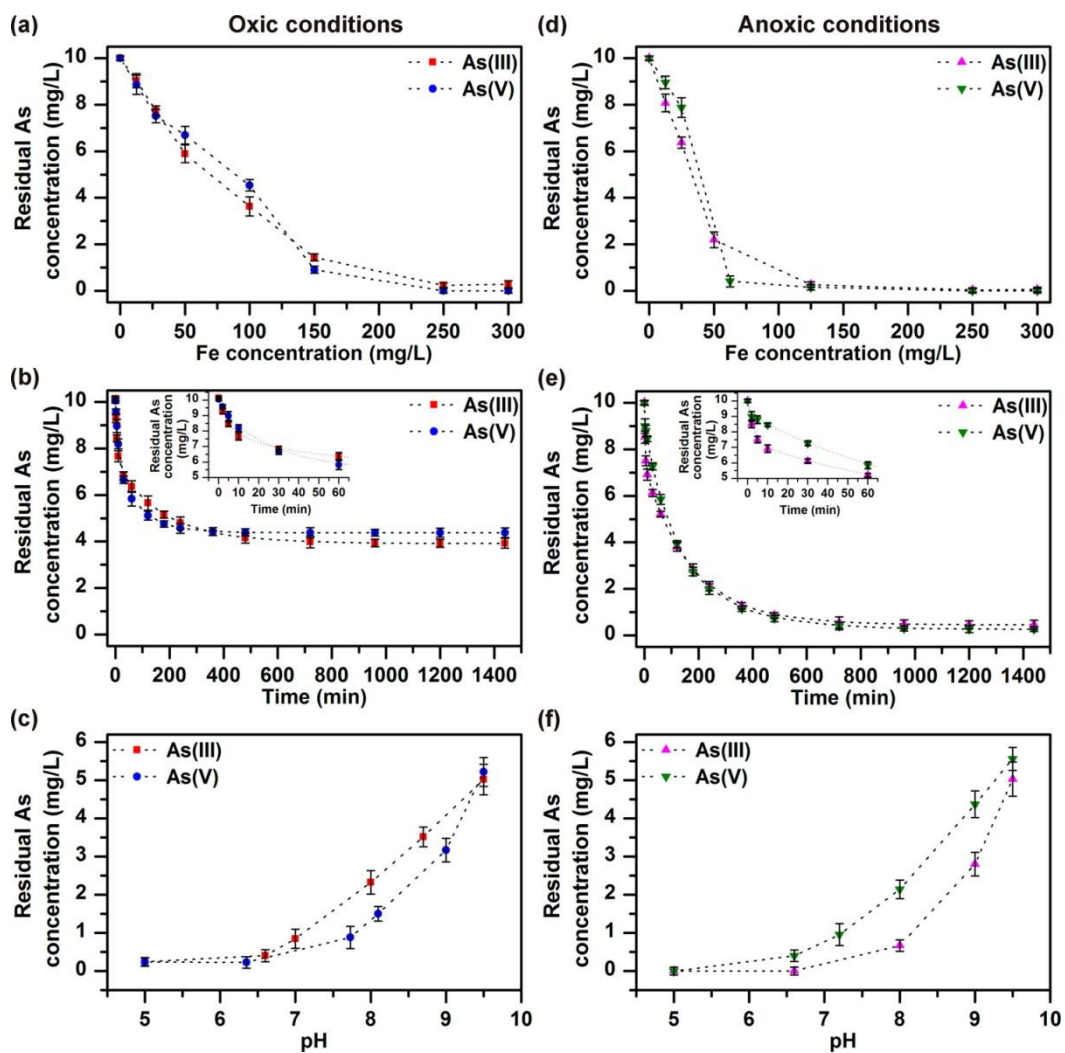
také vysoké sorpční účinky. V této práci byly využity povrchově nestabilizované (pyroforické) nanočástice nulamocného železa k odstranění arsenitanu a arseničnanu za oxidických a anoxických podmínek.



Arsenitany a arseničnany svou vysokou toxicitou vzbuzují otázku, zda kromě sorpce nepřinesou také jejich oxidace či redukce a pevné zakotvení na sorbentu optimální řešení kontaminace zdrojů pitných vod. Z těchto důvodů byly testovány nanočástice nulamocného železa bez povrchové stabilizace z hlediska možnosti odstranění arsenitanů a arseničnanů z vod. Pro tyto účely byly navrženy dva druhy experimentů. Jednak byly připraveny vzorky za aerobních podmínek (oxidické prostředí). Vzorky byly připraveny na vzduchu za přístupu kyslíku. Tyto podmínky simulovaly situaci v povrchových vodách jako zdroji pitné vody. Vedle toho byla připravena řada vzorků bez přístupu vzduchu, anaerobní (anoxické) podmínky. Vzorky byly probublány dusíkem a byly připraveny v rukavicovém boxu s inertní atmosférou. Tyto vzorky simulovaly podmínky v podzemních vodách. Všechny vzorky byly vytvořeny přidáním nZVI přímo do roztoku obsahujícího arsenitan nebo arseničnan a ihned po smíchání byla hodnota pH upravena na ~7 pomocí 2% roztoku HCl. Pro pochopení reaktivity a mechanismu byly připraveny vzorky s počáteční koncentrací arsenitanu nebo arseničnanu 10 mg/l As a různou koncentrací nZVI. Dále byla sledována kinetika reakcí s koncentrací nZVI 100 mg/l. Po celou dobu experimentu byla hodnota pH udržována na ~7. Nakonec byl studován vliv různého pH na účinnost odstranění arsenitanu a arseničnanu, při koncentraci nZVI 200 mg/l. Všechny experimenty byly provedeny za oxidických a

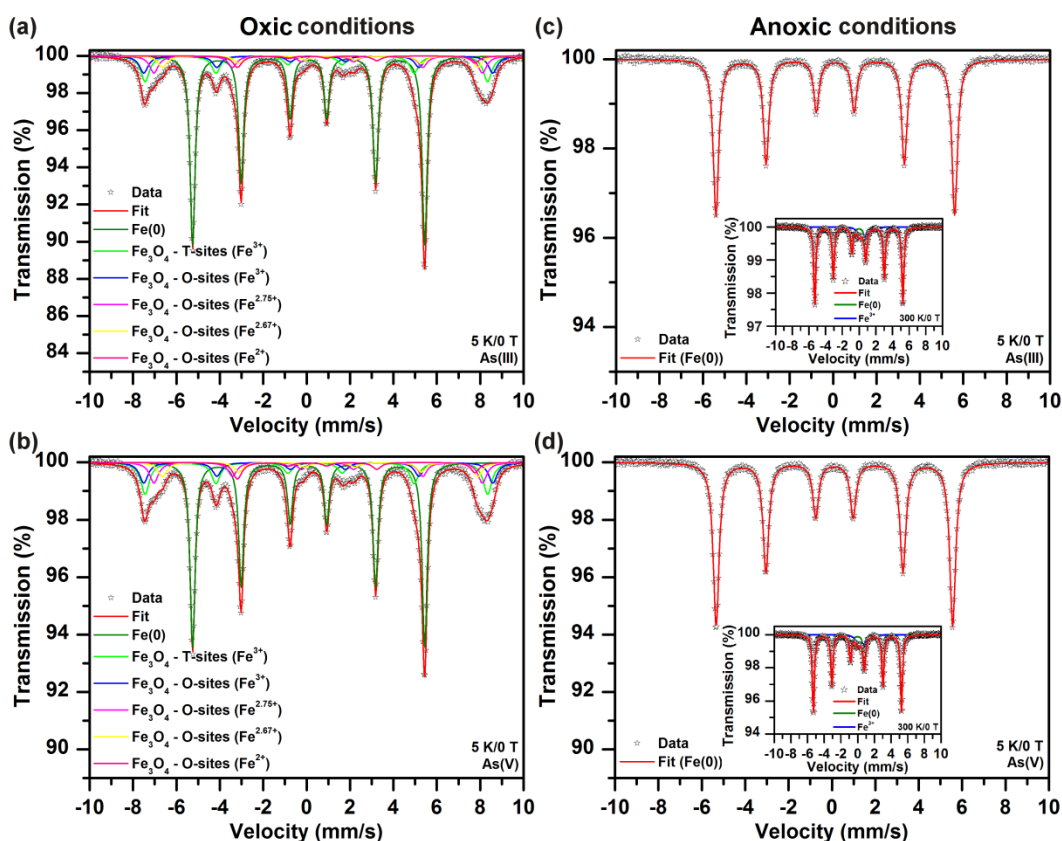
anoxických podmínek. Mechanismus odstranění arsenitanu a arseničnanu za obou podmínek byl studován charakterizací pevného vzorku, který byl po reakci zfiltrován a vysušen v dusíkaté atmosféře bez kyslíku. Pro popis mechanismu byly použity metody Mössbauerovy spektroskopie (MS), XPS, TEM a chemického mapování. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost, kinetiku, vliv pH a vliv přítomnosti kyslíku. Také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Práce byla publikována ve článku Tuček J., Pucek R., Kolařík J., et al. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure – Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017, 5, 3027-3038.

V prvních experimentech byla porovnána účinnost nZVI na odstranění arsenitanu a arseničnanu za oxidických a anoxických podmínek (obr. 19a,d). Výsledky ukazují, že pokud jsou sloučeniny arsenu odstraňovány anoxicky, je účinnost vyšší. Pro odstranění veškerého arsenitanu je potřeba použít nZVI v hmotnostním poměru Fe:As 12:1 pro odstranění arseničnanu pak poměr 10:1. Naproti tomu, pokud je arsenitan a arseničnan odstraněn za oxidických podmínek, je zapotřebí použít nZVI v poměru Fe:As 20:1, resp. 10:1. Zvýšená účinnost při odstranění arsenitanu a arseničnanu bez přístupu vzduchu byla patrná i při kinetických testech (obr. 19b, e), kdy při hmotnostním poměru Fe:As 10:1 bylo po 24 hodinách odstraněno téměř veškeré množství, zatímco v oxidických podmínkách byly nanočástice nZVI schopny odstranit pouze asi 60% arsenitanu a arseničnanu. Výsledky tedy poukazují na odlišný průběh a mechanismus odstraňování sloučenin arsenu při simulaci povrchové a podzemní vody. Kapacita sorpce arsenitanu a arseničnanu je závislá na hodnotě pH, jak je patrné z výsledků na obrázku 19c, f. Při snížení pH z 9,5 na 5 došlo ke zvýšení účinnosti odstranění ze 40 – 50 % (za oxidických podmínek) nebo z 30 – 40 % (za anoxických podmínek) na 100 %. Důležitý výsledek z těchto experimentů je, že při hodnotách pH běžných pro reálné přírodní vody (7-8) se účinnost odstranění pohybuje okolo 80-90 %.



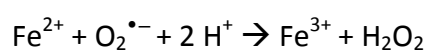
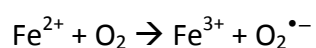
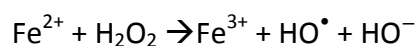
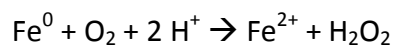
Obrázek 19: Závislost účinnosti odstranění na množství nZVI za (a) oxidických a (d) anoxických podmínek (konc. As = 10 mg/l; pH = 7; čas 24 h). Kinetika odstranění arsenitanu a arseničnanu za (b) oxidických a (e) anoxických podmínek (Fe:As = 10:1; pH = 7). Závislost účinnosti odstranění na pH za (c) oxidických a (f) anoxických podmínek (Fe:As = 20:1; čas = 24 h). Copyright © ACS Publication 2017.

K pochopení rozdílů v mechanismu odbourání arsenitanů a arseničnanů za oxidických a anoxických podmínek, byly charakterizovány pevné podíly po reakci pomocí nízkoteplotní (5 K) ^{57}Fe Mösbauerovy spektroskopie v externím poli (5 T). Výsledky vzorků provedených za oxidačních podmínek (obr. 20a, b) obsahují složité spektrum složené z několika frakcí odpovídajících $\text{Fe}(0)$ a Fe_3O_4 . Poměr píků naznačuje silnou oxidaci nZVI. Spektrum zároveň naznačuje strukturu vzniklých nanočástic, kdy je jádro tvořeno $\text{Fe}(0)$ a obal je tvořen oxidem železnato-železitým, Fe_3O_4 . Tato oxidická slupka pak slouží jako dobrý sorbent arsenitanu a arseničnanu. Naproti tomu výsledky měření vzorků z anoxických podmínek prokazují dominantní přítomnost Fe^0

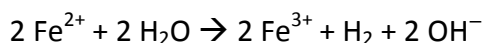
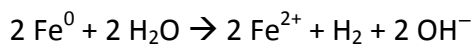


Obrázek 20: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra vzorků po odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí nZVI z vody (Fe:AS = 20:1; pH = 7; čas 24 h) za oxidických podmínek (a, b) a anoxických podmínek (c, d). Ve výřezu jsou MS spektra za pokojové teploty. Copyright © ACS Publication 2017.

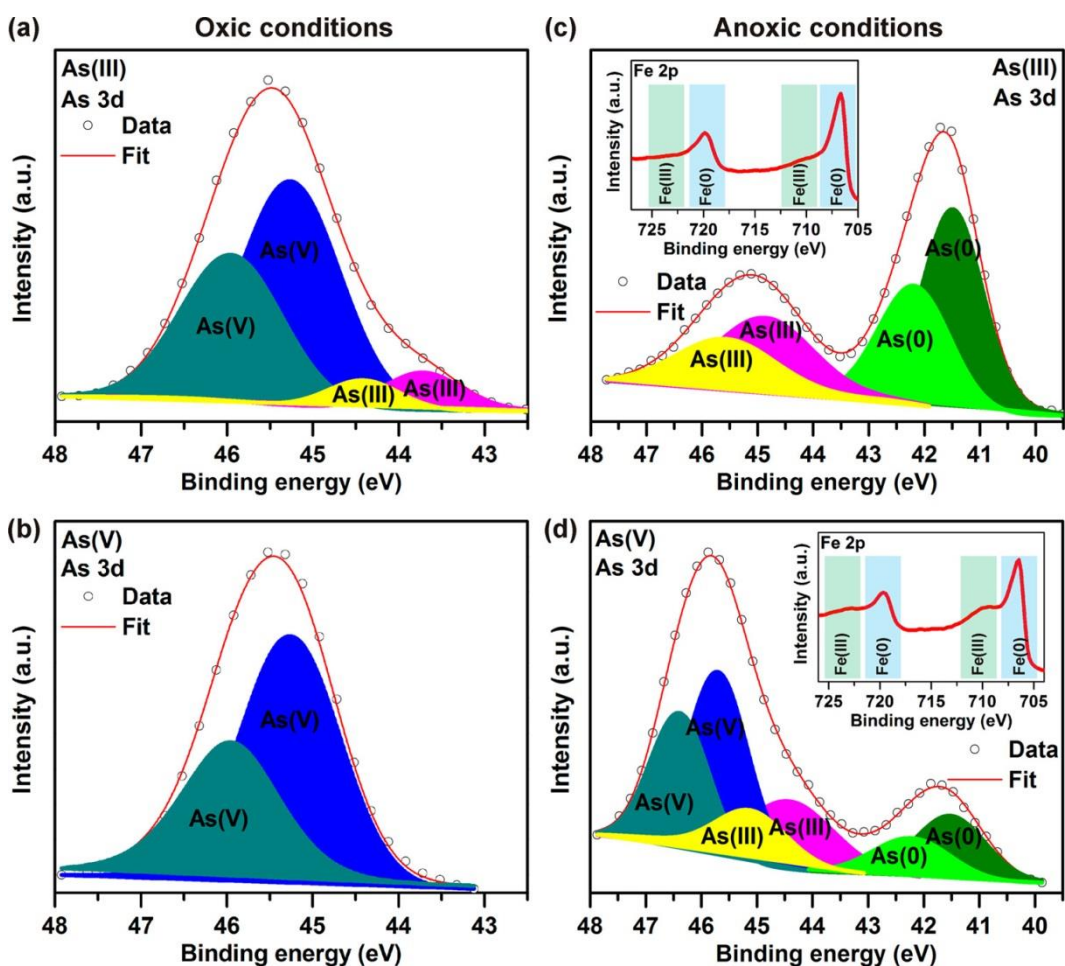
(obr. 20c, d). To by naznačovalo, že se nanočástice nZVI po reakci ve vodném prostředí s arsenem nemění (neoxidují). Vysokoteplotní MS pak prokázala nepatrnou přítomnost oxidu železitého. Tyto výsledky naznačují, že v případě použití nZVI v oxidačních podmínkách se oxiduje arsenitan díky přítomnému kyslíku, který podporuje Fentonovu reakci:^{117,118}



Vzniklé radikály jsou považovány za oxidanty a jsou tedy zodpovědné za oxidaci nZVI a oxidaci arsenitanu na arseničnan. Na druhou stranu pokud dochází k odstraňování arsenitanu a arseničnanu anoxicky, mohou se uplatnit redukční účinky nZVI, který v reakci s vodou produkuje molekuly redukčního vodíku:¹¹



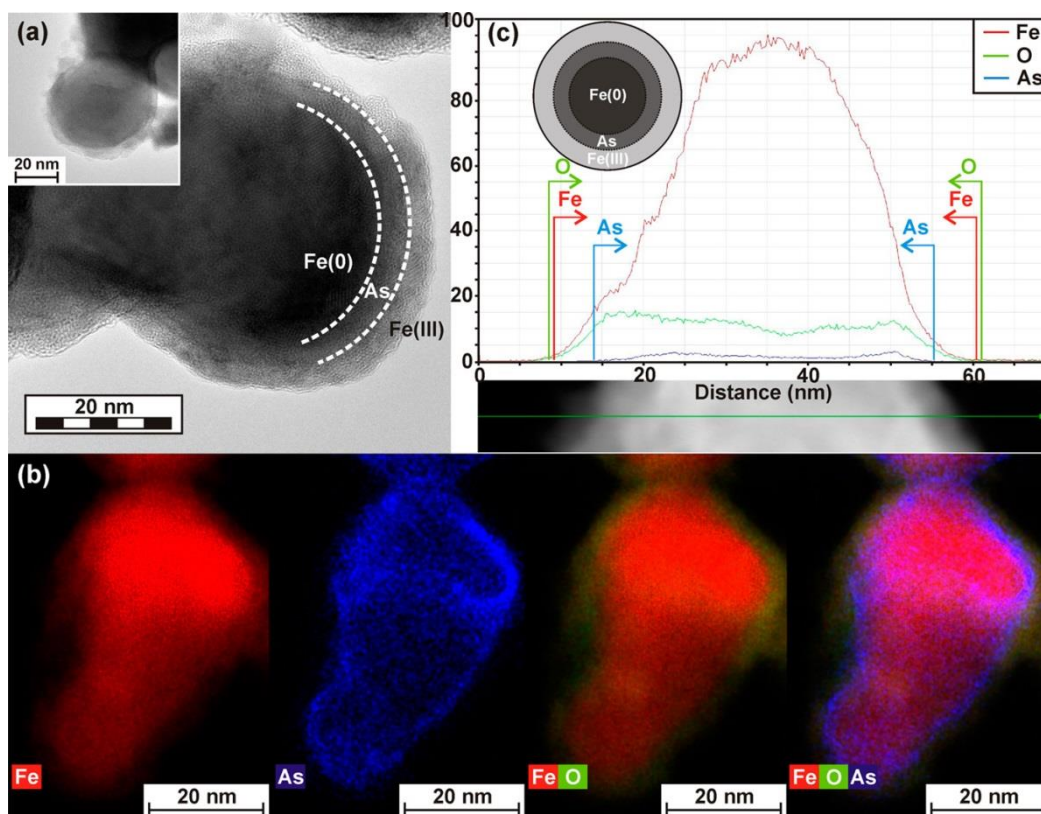
Důležité výsledky k odhalení mechanismu redukce arsenitanu a arseničnanu pomocí nZVI přinesla spektra z XPS s vysokým rozlišením. Pokud je arsenitan odstraňován pomocí nZVI za oxidativních podmínek, dochází z velké části k jeho oxidaci na arseničnan. To potvrzuje výše popsáný mechanismus zahrnující Fentonovu reakci.



Obrázek 21: 3d XPS spektra arsenu vzorků po odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí nZVI za (a, b) oxidických podmínek a (c, d) anoxických podmínek. Vložené malé spektra ukazují 2p železa. (Fe:As = 20:1; pH = 7; čas 24 h). Copyright © ACS Publication 2017.

Zhruba 12 % arsenitanu nebylo oxidováno (obr. 21a), pravděpodobně díky rychlé sorpci na vytvářející se oxidy železa(III). Výsledky z XPS dále prokázaly, že 45 % Fe(0) bylo oxidováno na Fe(III). V případě odstraňování arseničnanu za stejných podmínek nedošlo k žádné změně z pohledu arsenu (obr. 21b) a z původního množství Fe(0) bylo oxidováno asi 50 %. Zajímavější výsledky byly získány ze vzorků provedených za anoxických podmínek. V případě arsenitanu nedošlo k oxidaci, ale k redukci až na kovový arsen As(0) (obr. 21c). K redukci došlo u 65 % z celkového množství arsenu. Zároveň bylo asi 13 % Fe(0) oxidováno na Fe(III). Podobných výsledků bylo dosaženo u arseničnanu (obr. 21d). V tomto případě byla skladba oxidačních stavů arsenu bohatší. Z původního množství arseničnanu bylo 28 % redukováno na arsenitan a dále pak 21 % až na arsen As(0). Zbýlých 51 % zůstalo v původním oxidačním stavu. U tohoto vzorku bylo 23 % železa oxidováno na Fe(III). Výsledky z XPS měření prokazují redukci arsenitanu a arseničnanu za anoxických podmínek až na arsen As(0). Žádné slitiny s železem (FeAS) nebo vazba Fe-As nebyly ovšem prokázány. Až snímky z transmisního elektronového mikroskopu a chemické mapování zcela jednoznačně ukázaly stavbu nanočástic.

TEM snímek (obr. 22a) ukazuje nanočástici, která je tvořena chemicky odlišným jádrem a obalem. Tuto strukturu přesněji ukazuje chemické mapování (obr. 22b). Z těchto snímků je zřejmá skladby nanočástice, která je tvořena jádrem Fe(0) a dvojitou slupkou, kterou tvoří primární vrstva arsenu As(0) pokrytá sekundární vrstvou oxidu železa. Chemický profil řezu nanočásticí (obr. 22c) demonstruje místo výskytu jednotlivých prvků ve struktuře. Takto „uzamčený nulamocný arsen“ je dobře chráněn před vyplavením zpět do roztoku, což potvrdily dlouhodobé vyluhovací experimenty.



Obrázek 22: (a) HRTEM snímek vzorku vysušeného po reakci As(III)/As(V) s nZVI. (b) EDS chemické mapování zobrazující Fe, As a O. (c) Profil nanočástice ukazující zabudování As. Copyright © ACS Publication 2017.

Shrnutí.

V této práci se podařilo zcela objasnit mechanismus odstranění arsenitanů a arseničnanů z vod pomocí nestabilizovaného (pyroforického) nulamocného železa (nZVI). Výsledky ukázaly, že účinnost odstranění sloučenin arsenu je asi dvakrát vyšší za anoxických podmínek (podzemní vody) v porovnání s oxidickými podmínkami (povrchová voda). Dále byla prokázána redukce arsenitanu a arseničnanu až na arsen As(0) v anoxických podmínkách a jeho pevné zakotvení do struktury „core-shell“ nanočástic. Tyto nanočástice byly tvořeny kovovým jádrem Fe(0), zachyceným arsenem As(0) a svrchní kompaktní vrstvou γ -Fe₃O₄, tedy strukturou typu Fe(0)-As(0)-Fe(III). Vzniklá komplexní struktura brání zpětnému vyplavení arsenu do vody, což je jedna z hlavních nevýhod všech doposud používaných technologií odstraňování arsenu, obvykle na bázi sorpce. K úplnému odstranění arsenitanu a arseničnanu z vody za anoxických podmínek dochází při hmotnostním poměru Fe:As \sim 10:1, což je v porovnání s komerčně používanými sorbenty mnohonásobně vyšší účinnost.

To potvrzuje pozitivní synergický účinek nanočástic nZVI při redukci a sorpci sloučenin arsenu. Výsledky tedy ukazují, že využití nZVI v silně znečištěných podzemních vodách arsenem, může být výborným a ekologicky šetrným řešením. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze D.

9 ZÁVĚR

Tato disertační práce měla za cíl popsat možnosti využití materiálů na bázi železa, zejména nanočástic nulamocného železa a železanů alkalických kovů, v oblasti čištění vod. Bylo jednoznačně prokázáno, že každý ze studovaných materiálů přináší nové řešení v odstranění vybraných anorganických polutantů. V průběhu výzkumu byly popsány mechanismy a kinetika odstranění řady toxických sloučenin arsenu, těžkých kovů, fosforečnanů a chromanů a také byly pomocí pokročilých analytických technik analyzovány reakční produkty. Byly tak naplněny vytyčené cíle disertační práce.

Železan draselný byl testován z hlediska možnosti odstranění arseničnanů a arsenitanů, iontů těžkých kovů a fosforečnanů z vody. Výsledky shrnuté v disertační práci ukázaly, že oproti běžně používaným sorbentům, je železan draselný výrazně účinnější díky synergickému účinku v podobě vysoké oxidační kapacity, sorpce na povrchu vznikajících nanočástic oxidů železa a zabudování toxických iontů do struktury těchto nanočástic. Díky oxidačním vlastnostem je například schopen velmi rychle oxidovat toxičtější formu arsenu As(III) na As(V), jak prokázaly výsledky experimentů. Zároveň dochází při jeho aplikaci k zabudování iontů As(V) do krystalové struktury vzniklých nanočástic. Železan draselný je také schopen účinně odstranit ionty kovů Cu(II), Co(II), Ni(II), a Al(III), kdy dochází ke kombinovanému efektu sorpce, zabudování iontů do struktury nanočástic oxidů železa, případně tvorbě spinelových feritických fází (Cu, Co, Ni). Byla prokázána také vysoká účinnost železanu draselného na odstranění fosforečnanů a mechanismus, kdy jsou ionty fosforečnanů adsorbovány na povrchu nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III). Jelikož se fosforečnany často vyskytují společně s dalšími ionty ve vodách kontaminovaných arsenem, byl dále sledován vliv iontů typicky přítomných ve vodách na odstranění arseničnanů pomocí železanu draselného. Výsledky experimentů prokázali, že ze studovaných iontů (chloridy, dusičnany, sírany, uhličitany, fosforečnany a kyselina huminová) ovlivňuje odstranění arseničnanů pouze přítomnost fosforečnanů. Při nárůstu koncentrace fosforečnanů dochází nejdříve k zablokování vstupu iontů As do krystalové struktury nanočástic, dále dochází

ke kompetici arseničnanů a fosforečnanů o volná místa na povrchu nanočástic k adsorpci a na závěr ke komplexaci železitých iontů v roztoku. Všechny tyto děje snižují schopnost železnanu draselného odstranit arseničnany z vody v přítomnosti fosforečnanů.

Druhým testovaným materiálem v této disertační práci byly nanočástice nulamocného železa (nZVI). Tyto nanočástice využívají k odstranění polutantů z vod kombinaci redukčních vlastností s vysokou sorpční kapacitou nanočástic. Povrchově nestabilizované nZVI účinně odstranily arsenitany a arseničnany z vody a to jak za oxidických tak anoxických podmínek. Za anoxických podmínek byly tyto nanočástice navíc schopny zredukovat As(III) a As(V) až na kovový As(0) a pevně tak uzavřít arsen v komplexní Fe(0)-As(0)-Fe(III) struktuře.

Závěrem lze konstatovat, že se podařilo popsat nové možnosti aplikace materiálů na bázi železa v problematice odstranění anorganických polutantů. Všechny testované materiály vykazují vysokou účinnost, nové mechanismy odstranění polutantů a v neposlední řadě možnost separovat produkty reakce po vyčištění pomocí externího magnetu, neboť všechny produkty vykazují magnetické vlastnosti. Získané výsledky tedy přináší nové slibné možnosti v oblasti čištění široké škály vod, včetně vod podzemních, odpadních i povrchových.

10 SUMMARY

The aim of this study was to address the use of iron-based materials, primarily nanoscale zero-valent iron and alkali metal ferrates(VI), for water purification. It has been unequivocally proven that all of the studied materials bring new solutions to the problem of removing the selected inorganic pollutants. The dissertation objectives have been met through describing the removal mechanisms and kinetics of a number of toxic arsenic compounds, heavy metals and phosphates.

Potassium ferrate(VI) has been tested for the potential to remove arsenites and arsenates, heavy metal ions, and phosphates from water. The results summarized in the thesis show, compared to commonly used sorbents, that potassium ferrate(VI) is significantly more efficient because of the synergistic effect of high oxidation capacity, sorption on the surface of iron nanoparticles, and the incorporation of toxic ions into the structure of these nanoparticles. As the oxidation agent, it is able to oxidize As(III), the more toxic form of As, to As(V), which has been confirmed by the results of the experiments. Simultaneously, arsenates ions can be incorporated into the crystal structure of the produced nanoparticles. Potassium ferrate(VI) is also capable of effectively removing Cu(II), Co(II), Ni(II), and Al(III) ions where the combined effect of sorption, incorporation of ions into the structure of iron oxide nanoparticles or the formation of spinel ferrite phases (Cu, Co, Ni). It has also been demonstrated that potassium ferrate(VI) is highly effective in phosphate removal, where phosphate ions are only adsorbed on the surface of oxide/hydroxide iron(III) nanoparticles. Since phosphates and other natural ions often occur together with arsenic in contaminated water, the influence of these ions (typically present in the natural water) on removing arsenic by potassium ferrate(VI) was monitored. The results of the experiments show that among the studied ions (chlorides, nitrates, sulphates, carbonates, phosphates, and humic acid), only the phosphates influence the arsenate removal in both in situ and ex-situ processes. As the phosphate concentration increased, three different aspects were revealed. Initially, the entry of arsenate ions into the crystalline structure

was blocked, then the competition for occupying the free space on the surface of the nanoparticles between arsenate and phosphate occurred and finally, phosphate complexed iron(III) ions in the solution. All these aspects were found to decrease the efficiency of arsenate removal by potassium ferrate(VI) from the water in the presence of phosphates.

The second tested material in this dissertation was nanoparticles of zero-valent iron (nZVI). These nanoparticles combine reducing properties for removing pollutants from water with high sorption capacity. Non-surface-stabilized zero-valent iron nanoparticles effectively remove arsenites and arsenates from water under oxidic and anoxic conditions. Under anoxic conditions, these nanoparticles were able to reduce As(III) and As(V) to metal As(0) and strongly encapsulate the reduced forms of As into the complex Fe(0)-As(0)-Fe(III) architecture.

In conclusion, we have managed to describe new methods of applying iron-based materials resulting in the elimination of inorganic pollutants. All the tested materials show high efficiency, new mechanisms of pollutant removal and, last but not least, the possibility of separating reaction products after the purification with an external magnet. The results thus bring new auspicious technology in the treatment of a wide range of water, including groundwater, waste, and surface water.

11 SEZNAM PUBLIKACÍ

- (1) Kilianová, M.; Pucek, R.; Filip, J.; [Kolařík, J.](#); Kvítek, L.; Panáček, A.; Tuček, J.; Zbořil, R. Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment. *Chemosphere*. **2013**, 93, 2690–2697.
- (2) Pucek, 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. *Environmental Science Technology*. **2013**, 47, 3283–3292. *Příloha A*
- (3) Pucek, 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. *Environmental Science and Technology*. **2015**, 49, 2319–2327. *Příloha B*
- (4) Kralchevska, R.P.; Pucek, R.; [Kolařík, J.](#); Tuček, J.; Machala, L.; Filip, J.; Sharma, V.K.; Zbořil, R. Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate(VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water Research*. **2016**, 103, 83–91. *Příloha C*
- (5) Tuček, J.; Pucek, R.; [Kolařík, J.](#); Zoppellaro, G.; Petr, M.; Filip, J.; Sharma, V.K.; Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure – Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. **2017**, 5, 3027–3038. *Příloha D*
- (6) [Kolařík, J.](#); Pucek, R.; Tuček, J.; Filip, J.; Sharma, V.K.; Zbořil, R. Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): Understanding a complex effect of phosphates ions. *Water Research*. **2018**, 141, 357–365. *Příloha E*
- (7) Kašlík, J.; [Kolařík, J.](#); Medřík, I.; Tomanec, O.; Petr, M.; Malina, O.; Zbořil, R.; Tratnyek, P.G. Nanoarchitecture of Advanced Core-shell Zero-Valent Iron Particles with Controlled Reactivity for Contaminant Removal. *Chemical Engineering Journal*. **2018**, 354, 335–345.

- (8) Chupani, L.; Niksirat, H.; Velíšek, J.; Stará, A.; Hradilová, Š.; [Kolařík, J.](#); Panáček, A.; Zuzková, E. Chronic dietary toxicity of zink oxide nanoparticles in common carp (*Cyprinus carpio* L.): Tissue accumulation and physiological responses. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**, 147, 110-116.
- (9) Smékalová, M.; Panáček, A.; Jančula, D.; Maršálek, B.; [Kolařík, J.](#); Pucek, R.; Kvítek, L.; Zbořil, R. Culture medium mediated aggregation and recrystallization of silver nanoparticles reduce their toxicity. *Applied Materials Today*. **2018**, 12, 198-206.

12 SEZNAM ZKRATEK

nZVI	nanočástice nulamocného železa (z angl. zero-valent iron nanoparticles)
ZVI	nulamocné (kovové) železo
POP	perzistentní organická látka (z angl. persistent organic pollutant)
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan (dichlordifenyltrichlorethan)
WHO	Světová zdravotnická organizace (z angl. World Health Organization)
TOC	celkový organický uhlík (z angl. total organic carbon)
PCE	tetrachlorethylen (z angl. perchloroethene)
TCE	trichlorethylen (z angl. trichloroethylene)
NMH	nejvyšší mezní hodnota
MH	mezní hodnota
BPA	4,4'-(propan-2,2-diyl)difenol (Bisfeno A) (z angl. bisphenol A)
PVA	polyvinylalkohol
PAA	polyakrylamid
DI	deionizovaná voda
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (z angl. X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	rentgenová difrakce (z angl. X-ray diffraction)
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
STP	čistička odpadních vod (z angl. Sewage treatment plant)
NOM	přírodní organický materiál (z angl. Natural organic matter)
KH	kyselina huminová

13 SEZNAM LITERATURY

1. Bongaarts, J. & Programme, U. N. E. *Global Environment Outlook. Population and Development Review* 24, (1998).
2. Croce, N. *Oceanography and hydrology. (the Study of Sciency, 2017).*
3. WWC. Water Crisis. *Water.Org* 2010, np (2010).
4. Ma, J., Ding, Z., Wei, G., Zhao, H. & Huang, T. Sources of water pollution and evolution of water quality in the Wuwei basin of Shiyang river, Northwest China. *J. Environ. Manage.* 90, 1168–1177 (2009).
5. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. & Buxton, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211 (2002).
6. Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182 (2003).
7. the Maritime Executive. The World's Worst Oil Spills. Available at: <https://www.maritime-executive.com/article/worlds-worst-oil-spills#gs.5LE6HV0>. (Accessed: 27th August 2018)
8. Ellegren, H., Lindgren, G., Primmer, C. R. & Møller, A. P. Fitness loss and germline mutations in barn swallows breeding in Chernobyl. *Nature* 389, 593–596 (1997).
9. Blacconiere, W. G. & Patten, D. M. Environmental disclosures, regulatory costs, and changes in firm value. *J. Account. Econ.* 18, 357–377 (1994).
10. Savage, N. & Diallo, M. S. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *J. Nanoparticle Res.* 7, 331–342 (2005).
11. Crane, R. A. & Scott, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 112–125 (2012).
12. Pal, G. K., Kannan, N., Pal, P., Nanda, N. & Rao, B. N. Effect of injections of serotonin into nucleus caudatus on food and water intake and body weight in albino rats. *Biomedicine* 24, 1–8 (2004).
13. Nickson, R. T., Mearthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G. & Ahmed, K. M. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal.

- Appl. Geochemistry* 15, 403–413 (2000).
14. Azizullah, A., Khattak, M. N. K., Richter, P. & Häder, D. P. Water pollution in Pakistan and its impact on public health - A review. *Environ. Int.* 37, 479–497 (2011).
 15. Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. & Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216 (2010).
 16. Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F. & Monroy, M. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water. Air. Soil Pollut.* 152, 129–152 (2004).
 17. Karn, S. K. & Harada, H. Surface water pollution in three urban territories of Nepal, India, and Bangladesh. *Environ. Manage.* 28, 483–496 (2001).
 18. Fayiga, A. O., Ipinmoroti, M. O. & Chirenje, T. Environmental pollution in Africa. *Environ. Dev. Sustain.* 20, 41–73 (2018).
 19. World Health Organization. WHO | Mortality and burden of disease from water and sanitation. *Global Health Observatory (GHO) data* (2016). doi:10.1149/1.3071370
 20. Gagneten, A. M., Gervasio, S. & Paggi, J. C. Heavy metal pollution and eutrophication in the lower Salado River basin (Argentina). *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 335–349 (2007).
 21. Griffith, J., Duncan, R. C., Riggan, W. B. & Pellom, A. C. Cancer Mortality in U.S. Counties with Hazardous Waste Sites and Ground Water Pollution. *Arch. Environ. Heal. An Int. J.* 44, 69–74 (1989).
 22. Wang, Q. & Yang, Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environ. Pollut.* 218, 358–365 (2016).
 23. Rumyantsev, V. A., Izmailova, A. V, Drabkova, V. G. & Kondrat'ev, S. A. The Current Status and Problems of the Lake Fund of European Russia. *Her. Russ. Acad. Sci.* 88, 230–240 (2018).
 24. Kožíšek, M. F. *Pitná Voda*. (2007).
 25. TZB-info. 252/2004 Sb. VYHLÁŠKA. 33 (2014). Available at: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>. (Accessed: 3rd September 2018)
 26. Yang, W., Liu, Y., Wang, Q. & Pan, J. Removal of elemental mercury from flue gas using wheat straw chars modified by Mn-Ce mixed oxides with ultrasonic-assisted impregnation. *Chem. Eng. J.* 326, 169–181 (2017).
 27. Pollution Issues. Water Treatment - History of Water Treatment. (2016). Available at: <http://www.pollutionissues.com/Ve-Z/Water-Treatment.html>.

(Accessed: 27th August 2018)

28. Council, N. R. *Identifying Future Drinking Water Contaminants*. (National Academies Press, 1999). doi:10.17226/9595
29. Morris, R. D., Audet, A. M., Angelillo, I. F., Chalmers, T. C. & Mosteller, F. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: A meta-analysis. *Am. J. Public Health* 82, 955–963 (1992).
30. Masschelein, W. J. *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation*. (CRC Press, 2002). doi:10.1201/9781420032178
31. Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J. & Mayes, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452, 301–310 (2008).
32. Mura, S., Malfatti, L., Greppi, G. & Innocenzi, P. Ferrates for water remediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 16, 15–35 (2017).
33. Bauer, R. & Fallmann, H. *the Photo-Fenton Oxidation-a Cheap and Efficient Wastewater Treatment Method*. *Res. Chem. Intermed* 23, (1997).
34. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085 (2006).
35. Mohan, D. & Pittman, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53 (2007).
36. Ali, I. & Gupta, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat. Protoc.* 1, 2661–2667 (2007).
37. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater.* 97, 219–243 (2003).
38. Ali, I. New generation adsorbents for water treatment. *Chem. Rev.* 112, 5073–5091 (2012).
39. Querol, X., Moreno, N., Umaa, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A. & Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.* 50, 413–423 (2002).
40. Caro, J. & Noack, M. Zeolite membranes - Recent developments and progress. *Microporous Mesoporous Mater.* 115, 215–233 (2008).
41. Xiao, S., Ma, H., Shen, M., Wang, S., Huang, Q. & Shi, X. Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 381, 48–54 (2011).

42. Kilianová, M., Pucek, R., Filip, J., Kolařík, J., Kvítek, L., Panáček, A., Tuček, J. & Zbořil, R. Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment. *Chemosphere* 93, 2690–2697 (2013).
43. Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. & Wang, X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10454–10462 (2011).
44. Hosseinzadeh, H. & Ramin, S. Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* 113, 859–868 (2018).
45. Wang, X., Jialong, L. U. & Xing, B. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: Influence of adsorbed organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3207–3212 (2008).
46. Tuček, J., Pucek, R., Kolařík, J., Zoppellaro, G., Petr, M., Filip, J., Sharma, V. K. & Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 3027–3038 (2017).
47. Li, L., Hu, J., Shi, X., Fan, M., Luo, J. & Wei, X. Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 17880–17900 (2016).
48. Sharma, V. K. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coord. Chem. Rev.* 257, 495–510 (2013).
49. Pucek, 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.* 47, 3283–3292 (2013).
50. Pucek, 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.* 49, 2319–2327 (2015).
51. Sharma, V. K., Zboril, R. & Varma, R. S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Acc. Chem. Res.* 48, 182–191 (2015).
52. Chandler, W. D., Wang, Z. & Lee, D. G. Kinetics and mechanism of the oxidation of alcohols by tetrapropylammonium perruthenate. *Can. J. Chem.* 83, 1212–1221 (2005).

53. 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.* 18, 4415–4422 (2016).
54. Bouzek, K., Flower, L., Roušar, I. & Wragg, A. A. Electrochemical production of ferrate(VI) using sinusoidal alternating current superimposed on direct current. Pure iron electrode. *J. Appl. Electrochem.* 29, 569–576 (1999).
55. Máčová, Z., Bouzek, K., Híveš, J., Sharma, V. K., Terry, R. J. & Baum, J. C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI). *Electrochim. Acta* 54, 2673–2683 (2009).
56. Sharma, V. K. Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5148–5152 (2010).
57. Jiang, J. Q. & Lloyd, B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* 36, 1397–1408 (2002).
58. Wood, R. H. The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate(VI) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2038–2041 (1958).
59. Sharma, V. K., Mishra, S. K. & Nesnas, N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) [Fe(VI)]. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7222–7227 (2006).
60. Delaude, L. & Laszlo, P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI)¹. *J. Org. Chem.* 61, 6360–6370 (1996).
61. Delaude, L., Laszlo, P. & Lehance, P. Oxidation of organic substrates with potassium ferrate (VI) in the presence of the K10 montmorillonite. *Tetrahedron Lett.* 36, 8505–8508 (1995).
62. Rai, P. K., Lee, J., Kailasa, S. K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Ok, Y. S. & Kim, K. H. A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environ. Res.* 160, 420–448 (2018).
63. Sharma, V. K., Kazama, F., Hu, J. & Ray, A. K. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *J. Water Health* 3, 45–58 (2005).
64. Foster, W. XVI. - The action of alkaline hypobromite on oxamide, urea, and potassium ferrocyanide. Part II. *J. Chem. Soc.* 35, 119–124 (1879).
65. Ockerman, L. T. & Schreyer, J. M. Preparation of Sodium Ferrate(VI). *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5478 (1951).

66. Thompson, G. W., Ockerman, L. T. & Schreyer, J. M. Preparation and Purification of Potassium Ferrate. VI. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1379–1381 (1951).
67. Herber, R. H. & Johnson, D. Lattice Dynamics and Hyperfine Interactions in M_2FeO_4 ($M=K^+, Rb^+, Cs^+$) and $MFeO_4$ ($M'=Sr^{2+}, Ba^{2+}$). *Inorg. Chem.* 18, 2786–2790 (1979).
68. Licht, S., Tel-Vered, R. & Halperin, L. Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds. *Electrochem. commun.* 4, 933–937 (2002).
69. He, W., Wang, J., Fan, Y., Xu, Z., Zhang, J. & Cao, C. nan. Electrochemical preparation, characterization and discharge performance of solid $K_3Na(FeO_4)_2$. *Electrochem. commun.* 9, 275–278 (2007).
70. Del Vecchio, D. A. & Rubin, J. P. Fat grafting to the breasts: Plastic surgery's 'disruptive technology'? *Plast. Reconstr. Surg.* 127, 473–474 (2011).
71. Bouzek, K. & Roušar, I. Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part III: Current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.* 27, 679–684 (1997).
72. Licht, S., Wang, B. & Ghosh, S. Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery. *Science (80-.)*. 285, 1039–1042 (1999).
73. Licht, S., Naschitz, V., Liu, B., Ghosh, S., Halperin, N., Halperin, L. & Rozen, D. Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds. *J. Power Sources* 99, 7–14 (2001).
74. Licht, S., Naschitz, V. & Wang, B. Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe(VI) compound, $BaFeO_4$. *J. Power Sources* 109, 67–70 (2002).
75. Nasir Baig, R. B., Nadagouda, M. N. & Varma, R. S. Magnetically retrievable catalysts for asymmetric synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 287, 137–156 (2015).
76. Lim, M. & Kim, M. J. Effectiveness of Potassium ferrate (K_2FeO_4) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water. *Water. Air. Soil Pollut.* 211, 313–322 (2010).
77. Sharma, V. K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* 6, 143–156 (2002).
78. Murmann, R. K. & Robinson, P. R. Experiments utilizing FeO_4^{2-} for purifying water. *Water Res.* 8, 543–547 (1974).
79. Sharma, V. K., Chen, L., Marsalek, B., Zboril, R., O'Shea, K. E. & Dionysiou, D. D. Iron based sustainable greener technologies to treat cyanobacteria and microcystin-LR in water. *Water Sci. Technol. Water Supply* 17, 107–114 (2017).

80. Zhou, S., Shao, Y., Gao, N., Zhu, S., Li, L., Deng, J. & Zhu, M. Removal of *Microcystis aeruginosa* by potassium ferrate (VI): Impacts on cells integrity, intracellular organic matter release and disinfection by-products formation. *Chem. Eng. J.* 251, 304–309 (2014).
81. Hu, L., Page, M. A., Sigstam, T., Kohn, T., Mariñas, B. J. & Strathmann, T. J. Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate(VI). *Environ. Sci. Technol.* 46, 12079–12087 (2012).
82. Sedlak, D. L. & Von Gunten, U. The chlorine dilemma. *Science* (80-.). 331, 42–43 (2011).
83. 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.* 44, 555–566 (2010).
84. Read, J. F. & Wyand, A. E. H. The kinetics and mechanism of the oxidation of seleno-DL-methionine by potassium ferrate. *Transit. Met. Chem.* 23, 755–762 (1998).
85. Waldemer, R. H. & Tratnyek, P. G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1055–1061 (2006).
86. Graham, N., Jiang, C. C., Li, X. Z., Jiang, J. Q. & Ma, J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere* 56, 949–956 (2004).
87. Jain, A., Sharma, V. K. & Mbuya, O. S. Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: Effect of pH and anions. *J. Hazard. Mater.* 169, 339–344 (2009).
88. Dodgen, L. K. & Zheng, W. Effects of reclaimed water matrix on fate of pharmaceuticals and personal care products in soil. *Chemosphere* 156, 286–293 (2016).
89. 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.* 39, 8978–8984 (2005).
90. Lee, Y., Zimmermann, S. G., Kieu, A. T. & Von Gunten, U. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3831–3838 (2009).
91. Sharma, V. K., Liu, F., Tolan, S., Sohn, M., Kim, H. & Oturan, M. A. Oxidation of β -lactam antibiotics by ferrate(VI). *Chem. Eng. J.* 221, 446–451 (2013).

92. Anquandah, G. A. K., Sharma, V. K., Knight, D. A., Batchu, S. R. & Gardinali, P. R. Oxidation of trimethoprim by ferrate(VI): Kinetics, products, and antibacterial activity. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10575–10581 (2011).
93. Jiang, J. Q. & Zhou, Z. Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate(VI). *PLoS One* 8, e55729 (2013).
94. Sharma, V. K. & Mishra, S. K. Ferrate(VI) oxidation of ibuprofen: A kinetic study. *Environ. Chem. Lett.* 3, 182–185 (2006).
95. Sharma, V. K., Rivera, W., Joshi, V. N., Millero, F. J. & O'Connor, D. Ferrate(VI) oxidation of thiourea. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2645–2650 (1999).
96. Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J. P. & Legube, B. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disrupters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6086–6092 (2005).
97. Osathaphan, K., Tiyanont, P., Yngard, R. A. & Sharma, V. K. Removal of cyanide in Ni(II)-cyanide, Ni(II)-cyanide-EDTA, and electroplating rinse wastewater by ferrate(VI). *Water. Air. Soil Pollut.* 219, 527–534 (2011).
98. Sharma, V. K., Rivera, W., Smith, J. O. & O'Brien, B. Ferrate(VI) oxidation of aqueous cyanide. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2608–2613 (1998).
99. Jiang, J. Q., Yin, Q., Zhou, J. L. & Pearce, P. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere* 61, 544–550 (2005).
100. Johnson, M. D. & Read, J. F. Kinetics and Mechanism of the Ferrate Oxidation of Thiosulfate and Other Sulfur-Containing Species. *Inorg. Chem.* 35, 6795–6799 (1996).
101. Yngard, R. A., Sharma, V. K., Filip, J. & Zboril, R. Ferrate(VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3005–3010 (2008).
102. Filip, J., Yngard, R. A., Siskova, K., Marusak, Z., Ettler, V., Sajdl, P., Sharma, V. K. & Zboril, R. 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. - A Eur. J.* 17, 10097–10105 (2011).
103. Yu, M., Zhang, J. & Tian, Y. Change of heavy metal speciation, mobility, bioavailability, and ecological risk during potassium ferrate treatment of waste-activated sludge. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 13569–13578 (2018).
104. Lee, Y., Um, I. H. & Yoon, J. Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5750–5756 (2003).
105. Potts, M. E. & Churchwell, D. R. Removal of Radionuclides in Wastewaters

- Utilizing Potassium Ferrate(VI). *Water Environ. Res.* 66, 107–109 (1994).
106. Petrov, V. G., Perfiliev, Y. D., Dedushenko, S. K., Kuchinskaya, T. S. & Kalmykov, S. N. Radionuclide removal from aqueous solutions using potassium ferrate(VI). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 310, 347–352 (2016).
 107. Kralchevska, R. P., Prucek, R., Kolařík, J., Tuček, J., Machala, L., Filip, J., Sharma, V. K. & Zbořil, R. Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate(VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water Res.* 103, 83–91 (2016).
 108. Kralchevska, R. P., Sharma, V. K., Machala, L. & Zboril, R. Ferrates(FeVI, FeV, and FeIV) oxidation of iodide: Formation of triiodide. *Chemosphere* 144, 1156–1161 (2016).
 109. Lan, B., Wang, Y., Wang, X., Zhou, X., Kang, Y. & Li, L. Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate. *Chem. Eng. J.* 292, 389–397 (2016).
 110. Zhao, Y., Han, Y., Guo, T. & Ma, T. Simultaneous removal of SO₂, NO and HgO from flue gas by ferrate (VI) solution. *Energy* 67, 652–658 (2014).
 111. Sylvester, P., Rutherford, L. A., Gonzalez-Martin, A., Kim, J., Rapko, B. M. & Lumetta, G. J. Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste. *Environ. Sci. Technol.* 35, 216–221 (2001).
 112. Schreyer, J. M., Thompson, G. W. & Ockerman, L. T. Oxidation of Chromium(III) with Potassium Ferrate(VI). *Anal. Chem.* 22, 1426–1427 (1950).
 113. Ma, J., He, D., Collins, R. N., He, C. & Waite, T. D. The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants. *Water Res.* 105, 331–340 (2016).
 114. Macé, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R. & Zhang, W. X. Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediation* 16, 23–33 (2006).
 115. Lofrano, G., Libralato, G. & Brown, J. *Nanotechnologies for environmental remediation: Applications and implications. Nanotechnologies for Environmental Remediation: Applications and Implications* (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-53162-5
 116. Filip, J., Karlický, F., Marušák, Z., Lazar, P., Černík, M., Otyepka, M. & Zbořil, R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C* 118, 13817–13825 (2014).
 117. Lee, C. & Sedlak, D. L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-

- iron nanoparticles in the presence of oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8528–8533 (2008).
118. Pang, S. Y., Jiang, J. & Ma, J. Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: Evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 45, 307–312 (2011).
 119. Machado, S., Stawiński, W., Slonina, P., Pinto, A. R., Grosso, J. P., Nouws, H. P. A., Albergaria, J. T. & Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* 461–462, 323–329 (2013).
 120. Kašlík, J., Kolařík, J., Filip, J., Medřík, I., Tomanec, O., Petr, M., Malina, O., Zbořil, R. & Tratnyek, P. G. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* 354, 335–345 (2018).
 121. Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T. & Zhao, D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 100, 245–266 (2016).
 122. Yan, W., Ramos, M. A. V, Koel, B. E. & Zhang, W. X. Multi-tiered distributions of arsenic in iron nanoparticles: Observation of dual redox functionality enabled by a core-shell structure. *Chem. Commun.* 46, 6995–6997 (2010).
 123. Martin, J. E., Herzing, A. A., Yan, W., Li, X. Q., Koel, B. E., Kiely, C. J. & Zhang, W. X. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles. *Langmuir* 24, 4329–4334 (2008).
 124. Stefaniuk, M., Oleszczuk, P. & Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* 287, 618–632 (2016).
 125. Li, S., Yan, W. & Zhang, W. X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chem.* 11, 1618–1626 (2009).
 126. L Theil Kuhn^{1,4}, A Bojesen¹, L Timmermann¹, Mm. N. and & S Mørup. Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* 14, 13551–13567 (2002).
 127. O’Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. & Kocur, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* 51, 104–122 (2013).
 128. Yoo, B. Y., Hernandez, S. C., Koo, B., Rheem, Y. & Myung, N. V. Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications. *Water Sci. Technol.* 55, 149–156

- (2007).
129. Wang, C. B. & Zhang, W. X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154–2156 (1997).
 130. Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M. & Hadjipanayis, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders. *Inorg. Chem.* 34, 28–35 (1995).
 131. Corrias, A., Ennas, G., Licheri, G., Marongiu, G. & Paschina, G. Amorphous Metallic Powders Prepared by Chemical Reduction of Metal Ions with Potassium Borohydride in Aqueous Solution. *Chem. Mater.* 2, 363–366 (1990).
 132. Filip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P. & Otyepka, M. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4367–4374 (2007).
 133. Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 410, 67–73 (2013).
 134. Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyaci, E., Eroğlu, A. E., Scott, T. B. & Hallam, K. R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem. Eng. J.* 172, 258–266 (2011).
 135. Choi, H., Al-Abed, S. R., Agarwal, S. & Dionysiou, D. D. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chem. Mater.* 20, 3649–3655 (2008).
 136. Bystrzejewski, M. Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles via solid state reduction of iron oxide nanoparticles. *J. Solid State Chem.* 184, 1492–1498 (2011).
 137. Laumann, S., Micić, V. & Hofmann, T. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 50, 70–79 (2014).
 138. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X. & Wang, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 172, 1591–1596 (2009).
 139. Chen, W. F., Pan, L., Chen, L. F., Wang, Q. & Yan, C. C. Dechlorination of hexachlorobenzene by nano zero-valent iron/activated carbon composite: Iron loading, kinetics and pathway. *RSC Adv.* 4, 46689–46696 (2014).

140. Sun, Y., Ding, C., Cheng, W. & Wang, X. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron. *J. Hazard. Mater.* 280, 399–408 (2014).
141. Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J. & Chen, S. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *J. Hazard. Mater.* 268, 124–131 (2014).
142. Gupta, A., Yunus, M. & Sankararamakrishnan, N. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres - A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. *Chemosphere* 86, 150–155 (2012).
143. He, F. & Zhao, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3314–3320 (2005).
144. Gould, J. P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.* 16, 871–877 (1982).
145. Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045–2053 (1994).
146. Kim, J.-H., Tratnyek, P. G. & Chang, Y.-S. Rapid dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) by bimetallic and nano-sized zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4106–4112 (2008).
147. Bandstra, J. Z., Miehr, R., Johnson, R. L. & Tratnyek, P. G. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distributions in batch experiments. *Environ. Sci. Technol.* 39, 230–238 (2005).
148. Zhang, X., Lin, Y. man, Shan, X. quan & Chen, Z. liang. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 158, 566–570 (2010).
149. Xu, C., Zhang, B., Wang, Y., Shao, Q., Zhou, W., Fan, D., Bandstra, J. Z., Shi, Z. & Tratnyek, P. G. Effects of Sulfidation, Magnetization, and Oxygenation on Azo Dye Reduction by Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 50, 11879–11887 (2016).
150. Singh, R., Misra, V. & Singh, R. P. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles. *Environ. Monit. Assess.* 184, 3643–3651 (2012).
151. Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D. & Zboril, R. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* 82, 1178–1184 (2011).
152. Riba, O., Scott, T. B., Vala Ragnarsdottir, K. & Allen, G. C. Reaction mechanism of

- uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4047–4057 (2008).
153. Wang, W., Wang, J., Guo, Y., Zhu, C., Pan, F., Wu, R. & Wang, C. Removal of multiple nitrosamines from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon: Influencing factors and reaction mechanism. *Sci. Total Environ.* 639, 934–943 (2018).
 154. Fiedor, J. N., Bostick, W. D., Jarabek, R. J. & Farrell, J. Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1466–1473 (1998).
 155. Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Agathos, S. N. & Diels, L. Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8460–8465 (2005).
 156. Sleiman, N., Deluchat, V., Wazne, M., Mallet, M., Courtin-Nomade, A., Kazpard, V. & Baudu, M. Phosphate removal from aqueous solution using ZVI/sand bed reactor: Behavior and mechanism. *Water Res.* 99, 56–65 (2016).
 157. Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T. & Wang, X. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol.* 50, 7290–7304 (2016).
 158. Habuda-Stanić, M. & Nujić, M. Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8094–8123 (2015).
 159. Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 267, 194–205 (2014).
 160. Odziemkowski, M. S., Gui, L. & Gillham, R. W. Reduction of N-nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 2. Mechanistic studies. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3495–3500 (2000).
 161. Gui, L., Gillham, R. W. & Odziemkowski, M. S. Reduction of N - Nitrosodimethylamine with Granular Iron and Nickel-Enhanced Iron. 1. Pathways and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3489–3494 (2000).
 162. Marsalek, B., Jancula, D., Marsalkova, E., Mashlan, M., Safarova, K., Tucek, J. & Zboril, R. Multimodal action and selective toxicity of zerovalent iron nanoparticles against cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2316–2323 (2012).
 163. Shu, H. Y., Chang, M. C., Yu, H. H. & Chen, W. H. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid Interface Sci.* 314, 89–97 (2007).

164. Fan, J., Guo, Y., Wang, J. & Fan, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 166, 904–910 (2009).
165. Su, Y., Adeleye, A. S., Huang, Y., Sun, X., Dai, C., Zhou, X., Zhang, Y. & Keller, A. A. Simultaneous removal of cadmium and nitrate in aqueous media by nanoscale zerovalent iron (nZVI) and Au doped nZVI particles. *Water Res.* 63, 102–111 (2014).
166. Teng, H., Xu, S., Zhao, C., Lv, F. & Liu, H. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Sodium Dodecyl Sulfate Stabilized Nano Zero-Valent Iron: A Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics Study. *Sep. Sci. Technol.* 48, 1729–1737 (2013).
167. Tanboonchuy, V., Hsu, J. C., Grisdanurak, N. & Liao, C. H. Impact of selected solution factors on arsenate and arsenite removal by nanoiron particles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 857–864 (2011).
168. Han, W., Fu, F., Cheng, Z., Tang, B. & Wu, S. Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 302, 437–446 (2016).
169. Slovák, P., Malina, O., Kašlík, J., Tomanec, O., Tuček, J., Petr, M., Filip, J., Zoppellaro, G. & Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 2748–2753 (2016).
170. Li, Z. J., Wang, L., Yuan, L. Y., Xiao, C. L., Mei, L., Zheng, L. R., Zhang, J., Yang, J. H., Zhao, Y. L., Zhu, Z. T., Chai, Z. F. & Shi, W. Q. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite. *J. Hazard. Mater.* 290, 26–33 (2015).
171. Filella, M., Belzile, N. & Lett, M. C. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Rev.* 80, 195–217 (2007).
172. Dorjee, P., Amarasiriwardena, D. & Xing, B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study. *Microchem. J.* 116, 15–23 (2014).
173. Li, J., Bao, H., Xiong, X., Sun, Y. & Guan, X. Effective Sb(V) immobilization from water by zero-valent iron with weak magnetic field. *Sep. Purif. Technol.* 151, 276–283 (2015).
174. Liang, L., Yang, W., Guan, X., Li, J., Xu, Z., Wu, J., Huang, Y. & Zhang, X. Kinetics and mechanisms of pH-dependent selenite removal by zero valent iron. *Water Res.* 47, 5846–5855 (2013).

175. Tang, C., Huang, Y. H., Zeng, H. & Zhang, Z. Reductive removal of selenate by zero-valent iron: The roles of aqueous Fe²⁺ and corrosion products, and selenate removal mechanisms. *Water Res.* 67, 166–174 (2014).
176. Ponder, S. M., Darab, J. G. & Mallouk, T. E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564–2569 (2000).
177. Xi, Y., Mallavarapu, M. & Naidu, R. Reduction and adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by nano-zero-valent iron - A SEM, TEM and XPS study. *Mater. Res. Bull.* 45, 1361–1367 (2010).
178. Zhang, W. X. *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview.* *Journal of Nanoparticle Research* 5, (2003).
179. Tratnyek, P. G. & Johnson, R. L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 1, 44–48 (2006).
180. Li, X. Q., Elliott, D. W. & Zhang, W. X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31, 111–122 (2006).
181. Tratnyek, P. G., Salter-Blanc, A. J., Nurmi, J. T., Amonette, J. E., Liu, J., Wang, C., Dohnalkova, A. & Baer, D. R. Reactivity of zerovalent metals in aquatic media: Effects of organic surface coatings. in *ACS Symposium Series* 1071, 381–406 (2011).
182. Yan, W., Lien, H. L., Koel, B. E. & Zhang, W. X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: Recent developments and future outlook. *Environ. Sci. Process. Impacts* 15, 63–77 (2013).
183. Tosco, T., Petrangeli Papini, M., Cruz Viggi, C. & Sethi, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review. *J. Clean. Prod.* 77, 10–21 (2014).
184. Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I. M. C., He, D. & Dong, H. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). *Water Res.* 75, 224–248 (2015).
185. Liu, W., Tian, S., Zhao, X., Xie, W., Gong, Y. & Zhao, D. Application of Stabilized Nanoparticles for In Situ Remediation of Metal-Contaminated Soil and Groundwater: a Critical Review. *Curr. Pollut. Reports* 1, 280–291 (2015).
186. Louie, S. M., Tilton, R. D. & Lowry, G. V. Critical review: Impacts of macromolecular coatings on critical physicochemical processes controlling environmental fate of nanomaterials. *Environ. Sci. Nano* 3, 283–310 (2016).

187. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses. Techniques 39*, (Wiley-VCH, 2003).

14 PŘÍLOHY

Tabulka 9: Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele pro pitnou vodu.

Ukazatel	jednotka	Limit	Typ limitu
1,2-dichlorethan	µg/l	3	NMH
Akrylamid	µg/l	0,1	NMH
Amonné ionty NH ₄ ⁺	mg/l	0,5	MH
Antimon Sb	µg/l	5	NMH
Arsen As	µg/l	10	NMH
Barva	mg/l Pt	20	MH
Benzen	µg/l	1	NMH
Benzo[a]pyren BaP	µg/l	0,01	NMH
Beryllium Be	µg/l	2	NMH
Bor B	mg/l	1	NMH
Bromičnany BrO ₃	µg/l	10	NMH
Celkový organický uhlík TOC	mg/l	5	MH
Dusičnany NO ₃	mg/l	50	NMH
Dusitany NO ₂	mg/l	0,5	NMH
Epichlorhydrin	µg/l	0,1	NMH
Fluoridy F ⁻	mg/l	1,5	NMH
Hliník Al	mg/l	0,2	MH
Hořčík Mg	mg/l	10; 20-30	MH; MH
Chemická spotřeba kyslíku CHSK-Mn	mg/l	3	MH
Chlor volný	mg/l	0,3	MH
Chlorethen (vinylchlorid)	µg/l	0,5	NMH
Chloridy Cl ⁻	mg/l	100	MH
Chloritany ClO ₂	µg/l	200	MH
Chrom Cr	µg/l	50	NMH
Chuť	–	Přijatelná	MH
Kadmium Cd	µg/l	5	NMH
Konduktivita k	mS/m	125	MH
Kyanidy celkové CN-	mg/l	0,05	NMH

Mangan Mn	mg/l	0,05	MH
Měď Cu	µg/l	1000	NMH
Microcystin-LR	µg/l	1	NMH
Nikl Ni	µg/l	20	NMH
Olovo Pb	µg/l	10	NMH
Ozon O ₃	µg/l	50	MH
Pach	–	Přijatelný	MH
Pesticidní látky	µg/l	0,1	NMH
Pesticidní látky celkem	µg/l	0,5	NMH
pH	–	6,5 – 9,5	MH
Polycyklické aromatické uhlovodíky PAU	µg/l	0,1	NMH
Rtuť Hg	µg/l	1	NMH
Selen	µg/l	10	NMH
Sírany SO ₄ ²⁻	mg/l	250	MH
Sodík Na	mg/l	200	MH
Stříbro Ag	µg/l	50	NMH
Tetrachlorethen PCE	µg/l	10	NMH
Trihalomethany THM	µg/l	100	NMH
Trichlorethen TCE	µg/l	10	NMH
Trichlormethan (chloroform)	µg/l	30	MH
Vápník Ca	mg/l	30; 40-80	MH; DH
Vápník a hořčík Ca+Mg	mmol/l	2–3,5	DH
Zákal	ZF(t,n)	5	MH
Železo Fe	mg/l	0,2	MH

NMH - nejvyšší mezní hodnota. Koncentrace nad NMH přímo ohrožují zdraví člověka.

MH - mezní hodnota. Překročení MH nepředstavuje většinou akutní zdravotní rizika.

**A FERRATE(VI)-INDUCED ARSENITE AND
ARSENATE REMOVAL BY IN SITU**

Ferrate(VI)-Induced Arsenite and Arsenate Removal by In Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles

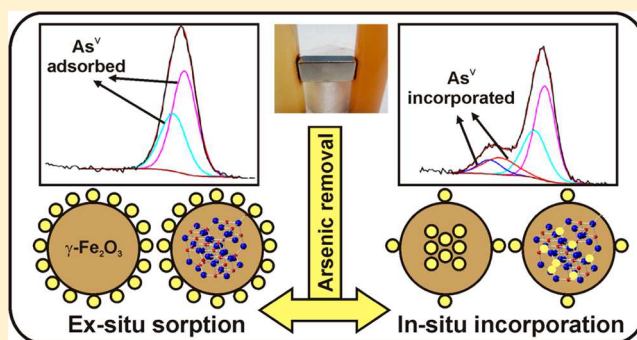
Robert Prucek,[†] Jiří Tuček,^{*,†} Jan Kolařík,[†] Jan Filip,[†] Zdeněk Marušák,[†] Virender K. Sharma,[‡] and Radek Zbořil^{*,†}

[†]Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

[‡]Chemistry Department and Center of Ferrate Excellence, Florida Institute of Technology, 150 West University Boulevard, Melbourne, Florida 32901, United States

S Supporting Information

ABSTRACT: We report the first example of arsenite and arsenate removal from water by incorporation of arsenic into the structure of nanocrystalline iron(III) oxide. Specifically, we show the capability to trap arsenic into the crystal structure of γ -Fe₂O₃ nanoparticles that are in situ formed during treatment of arsenic-bearing water with ferrate(VI). In water, decomposition of potassium ferrate(VI) yields nanoparticles having core-shell nanoarchitecture with a γ -Fe₂O₃ core and a γ -FeOOH shell. High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy give unambiguous evidence that a significant portion of arsenic is embedded in the tetrahedral sites of the γ -Fe₂O₃ spinel structure. Microscopic observations also demonstrate the principal effect of As doping on crystal growth as reflected by considerably reduced average particle size and narrower size distribution of the “in-situ” sample with the embedded arsenic compared to the “ex-situ” sample with arsenic exclusively sorbed on the iron oxide nanoparticle surface. Generally, presented results highlight ferrate(VI) as one of the most promising candidates for advanced technologies of arsenic treatment mainly due to its environmentally friendly character, in situ applicability for treatment of both arsenites and arsenates, and contrary to all known competitive technologies, firmly bound part of arsenic preventing its leaching back to the environment. Moreover, As-containing γ -Fe₂O₃ nanoparticles are strongly magnetic allowing their separation from the environment by application of an external magnet.



INTRODUCTION

Arsenite (As^{III}O₃³⁻) and arsenate (As^VO₄³⁻) contaminations of all water types represent a growing danger in many countries, due to the severe impact of such compounds on the population's health.¹⁻⁴ This phenomenon is clearly connected to intensification of some anthropogenic activities such as mining, use of arsenical pesticides, industrial effluents, and improper disposal of chemical wastes.⁵ Several recent reports highlight emergence of arsenic poisoning of the population in Argentina, Chile, Mexico, and Taiwan.⁶⁻¹⁰ Furthermore, Bangladesh, some parts of India, Nepal, and Vietnam are countries where arsenic contamination of surface and drinking water is particularly large, showing an upsurge of poisoning cases and overall an increased life-risk for a major fraction of human and animal populations.¹¹⁻²⁰ In these countries, the arsenic concentration may vary from ~50 μ g/L to more than 3000 μ g/L; the observed values are alarming when compared with the limit of 10 μ g/L in drinking water, being suggested as limiting safe-value by World Health Organization (WHO) guidelines.²¹ In the catastrophic event of natural origin and/or caused by human activity, arsenic concentrations may

significantly exceed 10 mg/L; removal of arsenic at such high concentrations has been covered by several studies.²²⁻²⁴ Recently, arsenic pollution has been reported to occur also in the United States, Canada, Poland, Hungary, Japan, and New Zealand.²⁵ Therefore, an efficient method of environmental rescue from arsenic pollution becomes of pivotal urgency not only in the developing countries but also in those already technologically and economically most advanced.

In aerobic surface water, arsenic predominantly exists as As(V), whereas As(III) forms are likely to occur in anaerobic environments, such as those where groundwater is being entrapped. In environments with pH ranging from 4 to 10, As(V)-containing compounds show a negative charge contrary to As(III) species, which are found to be mainly neutral, thus remarkably decreasing the removal efficiency for As(III)-containing compounds.²¹ Arsenite is easily oxidized to arsenate

Received: October 19, 2012

Revised: February 6, 2013

Accepted: March 2, 2013

Published: March 2, 2013

under aerobic conditions at pH values above 7.0. Current technologies of arsenic removal work more effectively on As(V). In the case of As(III)-containing compounds, conventional methods involve As(III)-to-As(V) oxidation prior to removal; this process can be induced by addition of oxygen, ozone, hydrogen peroxide, chlorine, ferric chloride, manganese compounds, TiO₂/UV systems, and iron(VI) compound.²¹ As(III), which typically prevails in strongly reducing environments,²⁵ is more mobile and therefore more toxic than As(V); thus, it is advantageous to oxidize arsenites to arsenates.²¹ Once oxidized, several As(V)-removing technologies can be employed with more or great success depending on conditions, including coagulation/filtration, lime softening, usage of activated alumina, ion exchange, reverse osmosis, membrane methods, nanofiltration, conventional iron/manganese removal processes, and so forth.²¹ Many materials have been investigated for arsenic removal by adsorption on a sorbent surface or into the pores of sorbent. Examples of such systems are ferric-impregnated volcanic ash,²⁶ clay minerals,²⁷ goethite,²⁸ surface-modified carbon black,^{29,30} mixed aluminum/iron hydroxides,³¹ nanostructured iron/chromium mixed oxides,³² polymetallic sea nodules,³³ iron oxide-coated sand,³⁴ ferrihydrite,^{35,36} and micro- and nanosized particles of various iron oxides.^{37–39} The limitation of all the above-mentioned materials lies in their inherently low sorption capacity for arsenic removal; the sorbent-to-arsenic ratios typically vary between 1000:1 and 100:1, occasionally also 10:1 (w/w). In addition to that, arsenic is not firmly bound onto the sorbent surface; thus, it can be released back to the environment due to leaching effects. Finally, sorbents are not generally applicable for arsenites treatment, because simultaneous use of oxidants is commonly required.

The ideal system for arsenic removal should combine the properties of an oxidant, being an efficient sorbent (with the low sorbent/As ratio), and it should also enable at least partial incorporation of arsenic into the structure of the technology products, thus preventing arsenic leaching from the final material. The environmentally friendly characters of oxidant/sorbent and products of their transformations are the last technological requirements. Unfortunately, there is no report available in the literature on the possibility of arsenic removal through covalent structural embedding into the environmentally friendly phase. The present paper demonstrates that ferrate(VI) (Fe^{VI}O₄²⁻) can meet all the mentioned criteria and can act as a highly efficient system in removing arsenic from water.

Ferrate(VI) represents an environmentally friendly oxidant; its redox potential ranges from 2.20 V in acidic environment to 0.72 V in basic environment.^{40,41} It has been reported to be effective for the treatment of various contaminants, for example, ibuprofen,⁴² sulfonamide,⁴³ carbamazepine,⁴⁴ cyanate,⁴⁵ sulfamethoxazole,⁴⁶ ethionine and thiourea,⁴⁷ phenol and aniline,⁴⁸ cyanides,^{49–52} organosulfur compounds,⁵³ and a variety of inorganic compounds.⁵⁴ The rate of ferrate(VI) reaction with various compounds mostly varies from several milliseconds to several minutes.^{40,42–44,46,47,51,53} The additional benefit of using ferrate(VI) lies in the fact that resulting secondary iron oxide nanoparticles can further serve as an efficient adsorbent for oxidized pollutants^{55–57} such as arsenic or heavy metals.⁵⁰

Unfortunately, the applicability of ferrate(VI) in relation to arsenic removal was mainly described in literature as an easy and environmentally friendly system for oxidation of arsenites and proved sorption of the formed As(V).²¹ In this work, we

report the complex role of ferrate(VI) in arsenite and arsenate treatment and provide detailed information of the subtle mechanism of arsenic removal. The process is based on in situ structural embedding into the tetrahedral sites of γ -Fe₂O₃ nanoparticles, enabling the removal of both arsenites and arsenates with the same efficiencies and preventing arsenic leaching back to the environment. Moreover, the disproportionation product with embedded arsenic can be easily removed from environment by an external magnet, due to the inherent magnetic nature of the emerging material. By taking into account the environmentally friendly character of ferrate(VI) and the possibility of its application for treatment of drinking waters as well as in situ treatment of surface and groundwater, our study opens a doorway to a complex ecologically friendly technology of remediation applicable also for treatment of other pollutants including heavy metals, selenium, or phosphorus.

■ MATERIALS AND METHODS

Chemicals. Na₂HAsO₄·7H₂O (99.995%, Sigma–Aldrich) and NaAsO₂ (≥99%, Sigma–Aldrich) were used as sources of As(V) and As(III), respectively. The calibration standards for atomic absorption spectroscopy (AAS) were prepared using As₂O₃ (99.995%, Sigma–Aldrich). Potassium ferrate (K₂FeO₄) was prepared by the wet oxidation method⁵⁸ with a purity of greater than 98%. Solutions were prepared with deionized water (18 MΩ·cm⁻¹, Millipore). All chemicals were used as received without any further purification.

Experimental Design of Arsenic Removal by K₂FeO₄

In this study, three types of samples were synthesized: (i) the sample labeled as “blank” formed after addition of ferrate(VI) only to deionized water; (ii) the “in-situ” sample formed after simultaneous addition of ferrate(VI) and an arsenic-containing compound to deionized water; and (iii) the “ex-situ” sample formed after addition of ferrate(VI) to deionized water and followed by addition of an arsenic-containing compound.

Initially, we investigated the influence of pH on the efficiency of arsenite and arsenate removal (pH between ~6 and ~10). The pH value of the solutions was adjusted by 2% solution of hydrochloric acid. In all experiments, the amounts of Na₂HAsO₄ or NaAsO₂ were adjusted so that the concentration of arsenic was 100 mg/L. The amounts of K₂FeO₄ were adjusted to the final concentration of iron equal to 0.5 g/L. Subsequently, the amounts of K₂FeO₄ were adjusted to 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, and 1 g/L of iron to evaluate the effect of Fe(VI) concentration on arsenites and arsenates removals (at pH = 6.6). Finally, the kinetics of arsenite and arsenate removal was monitored by time-dependent measuring of arsenic concentration in the solution for the K₂FeO₄ concentration equal to 0.5 g/L of iron at pH = 6.6 (labeled as the “in-situ” sample). In order to elucidate the mechanism of arsenate removal, we conducted the same set of experiments utilizing iron(III) oxide nanoparticles prepared from K₂FeO₄ decomposition in distilled water at the same concentration and pH conditions (i.e., instead of K₂FeO₄ itself) as sorbents (labeled as the “ex-situ” sample). Moreover, in one experimental run, K₂FeO₄ was let to react with pure deionized water (labeled as the “blank” sample). The reproducibility was confirmed in triplicate experimental runs.

All the above-mentioned experiments were also performed at lower As and Fe concentrations, that is, 10 and 50 mg/L, respectively. For study of the effect of Fe(VI) concentration on

arsenites and arsenates removals (at pH = 6.6), the amounts of K_2FeO_4 were adjusted to 10, 20, 50, 75, and 100 mg/L of iron.

The weighted amounts of K_2FeO_4 were dissolved in an aqueous solution containing arsenic species; the Erlenmeyer flasks containing reaction solutions (the final volumes of the solutions were 30 mL) were shaken on a conventional end-over-end shaker for a defined period of time and subsequently filtered through 100 nm syringe filters. Determinations of arsenic concentrations were carried out by AAS immediately after the separation of the formed solid precipitate from the solution. The solid samples of secondary iron(III) oxides resulting from K_2FeO_4 reaction with water ("blank" sample) and from the reactions with aqueous solutions containing arsenic species ("in-situ" and "ex-situ" samples) were dried overnight in an evacuated desiccator.

Experimental Techniques Employed for Solid Materials Characterization and Arsenic Determination. Arsenic concentrations were determined by the AAS technique with flame ionization using a ContrAA 300 (Analytik Jena AG, Germany) equipped with a high-resolution Echelle double monochromator (spectral bandwidth of 2 pm at 200 nm) and with a continuum radiation source (xenon lamp). The absorption line used for these analyses was 193.696 nm.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns of all solid samples were recorded on a PANalytical X'Pert PRO diffractometer in Bragg–Brentano geometry with iron-filtered $Co K_{\alpha}$ radiation (40 kV, 30 mA) equipped with an \dot{X} Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam antiscatter slits. The oxidation state and speciation of the treated arsenic in solid precipitates were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a Kratos AxisUltra DLD spectrometer with a monochromatic Al K_{α} X-ray source (1486.6 eV, 600 W, and 15 kV). Samples were prepared by spreading the dry powder on a carbon tape. The diameter of the analysis area of the sample was 800 μ m, the energy ranged from 1100 to 0 eV, the pass energy was 160 eV, the step size was 0.7 eV, the sweep time was 180 s, and the depth of the samples analyzed ranged from 8 to 10 nm. High-resolution XPS was performed with a 0.1 eV step at a pass energy of 23.5 eV.

Detailed particle size and morphological studies of solid samples were performed by transmission electron microscopy (TEM) on a JEOL JEM-2010 transmission electron microscope equipped by a LaB₆ cathode (accelerating voltage of 160 kV; point-to-point resolution of 0.194 nm). A drop of high-purity distilled water was placed onto a holey carbon film supported by a copper-mesh TEM grid (SPI Supplies, USA) and air-dried at room temperature. The dimensions of the nanoparticles were measured using ITEM software.

A superconducting quantum interference device (SQUID, MPMS XL-7 type, Quantum Design) was employed for the macroscopic magnetic measurements. The hysteresis loops were collected at a temperature of 5 K in external magnetic fields ranging from -7 to $+7$ T.

The low-temperature (5 K) transmission ^{57}Fe Mössbauer spectra were collected at a constant acceleration mode with a $^{57}Co(Rh)$ source (1.85 GBq) without and with an external magnetic field of 5 T (parallel to γ -ray beam propagation). The isomer shift values were calibrated against α -Fe foil at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetics of Arsenite and Arsenate Removal: Effect of pH and Fe/As Concentration. K_2FeO_4 material was tested

for the removal of arsenite as well as arsenate anions (Figure 1). Ferrate(VI) reacts with water leading to in situ formation of

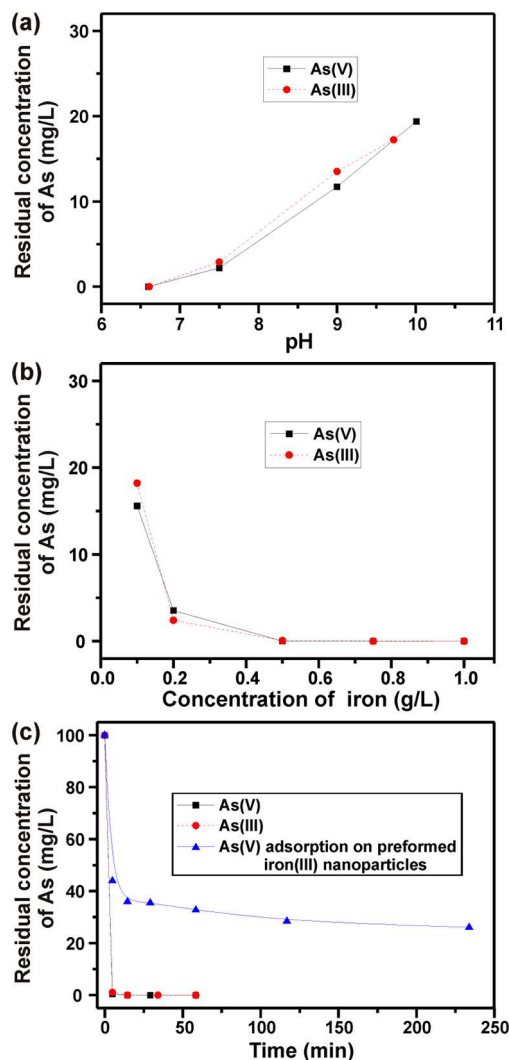


Figure 1. (a) Dependences of residual arsenic concentrations on the pH value of the reaction mixture (the starting As concentration: 0.1 g/L; the used $Fe(VI)$ concentration: 0.5 g/L); (b) dependences of residual arsenic concentrations on the concentration of iron (the starting As concentration: 0.1 g/L; the used pH = 6.6); and (c) kinetics of arsenites and arsenates removal by K_2FeO_4 (the starting As concentration: 0.1 g/L; the used $Fe(VI)$ concentration: 0.5 g/L; and pH = 6.6).

ferric oxides. The ability of iron oxide nanoassemblies to adsorb arsenic species is generally influenced by the pH value of the solution^{35,36,59,60} driving the isoelectric point of the solid phase surfaces. Therefore, we examined the influence of the pH value on the effectiveness of arsenic removal. Residual concentrations of arsenic determined 1 h after addition of K_2FeO_4 to the solutions containing As(III) or As(V) species at pH ranging from 6.0 to 10.5 are depicted in Figure 1a. Decreasing the pH value from 10.0 to 6.6 improved efficiency of arsenic removal from ~80 to 100% (i.e., residual arsenic concentration decreased from ~20 to 0 mg/L; Figure 1a). However, the efficiency of arsenic removal remains unchanged when the pH of the reaction mixture falls below 6.6. In the subsequent experiments, therefore, we adjusted the pH of the solutions to the value of 6.6. It is worthy to mention that the more

pronounced decrease of the pH is applied (e.g., pH = 1–2), the more effective removal of arsenite or arsenate could be reached.⁶⁰ In our case, 100% efficiency of As removal is already achieved at almost neutral pH.

Subsequent experiments were aimed to examine the connection between K_2FeO_4 concentration and effective arsenic removal. From Figure 1b, it is clear that ferrate(VI) removed almost all arsenic at an Fe/As weight ratio of 2:1. This quantitative information is crucial from the application viewpoint as all commonly applied sorbents have the comparable efficiencies at sorbent-to-arsenic ratios typically between 1000:1 and 10:1 (w/w). The second important conclusion reveals that ferrate(VI) has nearly the same efficiency for arsenite and arsenate removals, as clearly manifested by similar courses of the curves for As(III) and As(V) in Figure 1b. Then, the kinetics of arsenite and arsenate removal was monitored by time-dependent changes of arsenic concentration after addition of ferrate(VI) with iron concentration of 0.5 g/L into the arsenic-bearing solutions at pH = 6.6 (Figure 1c). For comparison with these experiments based on arsenic removal during in situ disproportionation of ferrate(VI) to iron(III) oxide in water, the same kinetic curve was evaluated also for sorption of As(V) on the surface of preformed iron(III) oxide nanoparticles. These nanoparticles were primarily prepared by K_2FeO_4 reduction in deionized water under similar conditions (iron concentration of 0.5 g/L; pH = 6.6) and consequently added as a sorbent to the solution containing arsenates with the same concentration used for in situ experiments. The in situ process of arsenic removal by K_2FeO_4 occurred very fast, and no arsenic was detected in the solution 2 min after addition of K_2FeO_4 . Such a rapid course of arsenic removal was observed even when the iron concentration was equal to 0.2 g/L leading to almost zero residual arsenic concentration. On the contrary, when preformed iron(III) oxide nanoparticles were applied as sorbents, the arsenic removal was significantly less efficient (Figure 1c) with a maximum efficiency of ~75% after 4 h of sorption. This comparison indicates that the mechanism of arsenic removal using ferrate(VI) is more complex and cannot be explained solely in terms of a simple sorption on the large surface of the formed iron(III) oxide nanoparticles. Thus, we performed advanced analyses of the reaction products with the aim to explore the mechanism of arsenic removal in view of its potential for environmental applications.

For the samples prepared at a reduced As concentration (10 mg/L) and correspondingly lowered ferrate(VI) concentration, we observed very similar dependences of arsenite and arsenate removals on pH and Fe/As ratio (Figure S1a,b; see the Supporting Information). Again, ferrate(VI) removed almost all arsenic already at an Fe/As weight ratio of 2:1. Generally, at lower As and Fe(VI) concentrations, the kinetics of arsenite and arsenate removals was similar as that for samples prepared at high As and Fe(VI) concentrations (Figure S1c; see the Supporting Information).

Mechanism of Arsenic Removal: Incorporation of Arsenic into the Crystal Structure of Secondary In Situ Formed Iron(III) Oxide Nanoparticles. On the basis of XRD measurements, all the studied solid samples, resulting from ferrate(VI) reaction with both deionized water and reaction solutions of As(V)-containing compound (i.e., “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” samples; Fe concentration of 0.5 g/L, As concentration of 0.1 g/L, and pH = 6.6), turned out to be X-ray amorphous with just two very broad humps at $d \sim 2.6$ and ~ 1.5

Å (Figure S2; see the Supporting Information). These humps appear in positions where the most intensive diffraction lines of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) are present. Since the correct identification of the iron oxide phase from the XRD pattern is very difficult for a system made up of very small nanoparticles (<5 nm), the presence of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase of stoichiometric nature was unambiguously confirmed by ^{57}Fe in-field Mössbauer spectroscopy (see below).

The same three solid samples were examined using high-resolution XPS to determine the oxidation state and speciation of iron and arsenic (Fe 2p and As 3d spectra; Figure 2). The

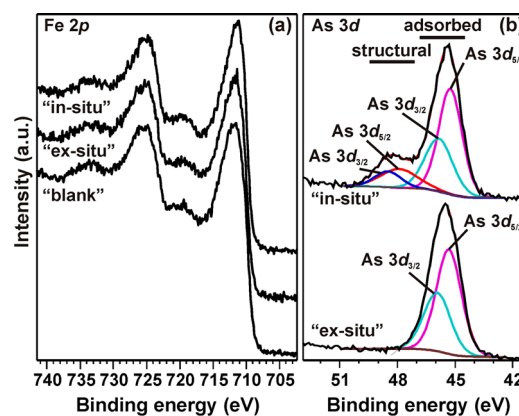


Figure 2. High-resolution (a) Fe 2p and (b) As 3d core level photoelectron spectra of the “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” samples. Note: “Blank” sample formed after addition of ferrate(VI) only to deionized water, “in-situ” sample formed after simultaneous addition of ferrate(VI) and an As(V)-containing compound to deionized water, and (iii) “ex-situ” sample formed after addition of ferrate(VI) to deionized water and followed by addition of an As(V)-containing compound.

high-resolution spectra of Fe 2p of all three samples consist of set of spectral lines with the most prominent one at a binding energy close to 711.5 eV (Figure 2a). This value is typical for Fe(III) in iron(III) oxide. Moreover, there are little changes in the chemistry of all three samples, as evidenced by the Fe 2p spectra. In both As-containing samples (i.e., “in-situ” and “ex-situ” samples), only As(V) was detected based on As 3d high-resolution spectra (Figure 2b). The bands centered at about 45.2–45.7 eV of both As-bearing samples indicate that As(V) may have been adsorbed onto the surface of iron(III) oxide nanoparticles and possibly forming inner sphere complexes. As the crucial conclusion, the “in-situ” sample of iron(III) oxide nanoparticles coprecipitating in the presence of arsenic contains additional As 3d spectral lines close to 48 eV (47.9 for $3d_{5/2}$ and 48.5 for $3d_{3/2}$). Presence of this additional form of arsenic strongly indicates, together with ^{57}Fe Mössbauer data discussed below, its partial incorporation into the crystal structure of solid precipitate (i.e., substituting Fe(III) by As(V) in iron(III) oxide). Significantly, these additional peaks are completely missing in the “ex-situ” sample. Taking into account that XPS analyzes just the very surface layer of the sample down to ~ 10 nm and the solid sample is formed by ~ 3 nm large nanoparticles (see below), we may consider the result of XPS being representative not only for the thin surface layer of the sample but also for the bulk sample. On the basis of the relative spectral areas, ~ 20 atomic % of arsenic enters the structure of

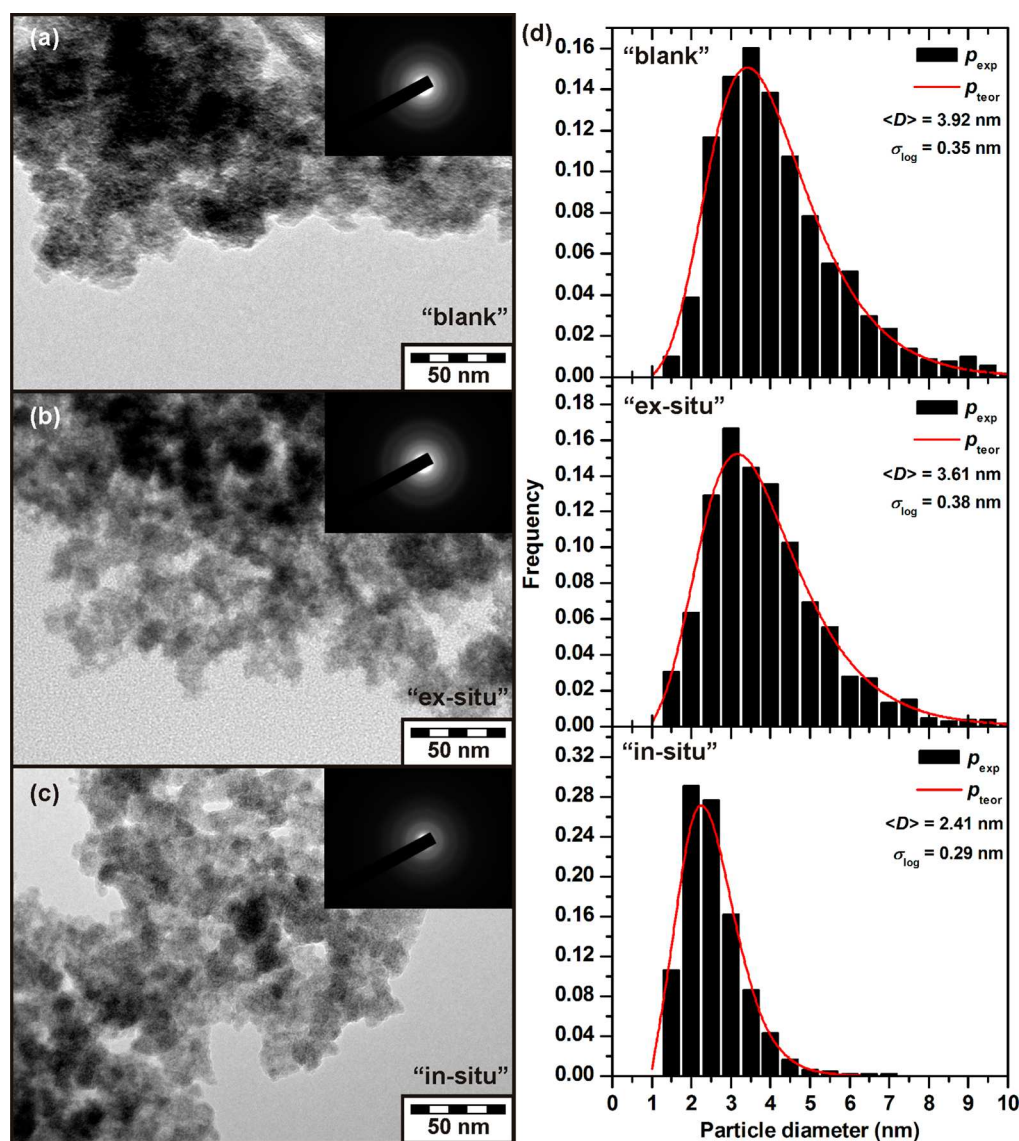


Figure 3. TEM images of the (a) “blank”, (b) “ex-situ”, and (c) “in-situ” samples with insets showing particular SAED patterns and (d) particle size distribution of all three studied systems derived from the statistical processing of TEM images. Here, $\langle D \rangle$ is the average particles size, and σ_{\log} represent log-normal standard deviation. Note: “Blank” sample formed after addition of ferrate(VI) only to deionized water, “in-situ” sample formed after simultaneous addition of ferrate(VI) and an As(V)-containing compound to deionized water, and (iii) “ex-situ” sample formed after addition of ferrate(VI) to deionized water and followed by an addition of As(V)-containing compound.

iron(III) oxide nanoparticles, and the rest is adsorbed on their surface.

TEM was employed to monitor the particle sizes in all three studied samples (Figure 3a–c). In all cases, we observe nanoparticles exhibiting a globular morphology and sizes below 10 nm. The selected area electron diffraction (SAED) patterns (see insets in Figure 3a–c) are spotless implying a poorly crystalline nature of the nanoparticles as already evidenced by XRD (Figure S2; see the Supporting Information). To get more information on particle size distribution in all three nanosystems, we constructed experimental histograms by image processing of TEM images (Figure 3d). For all three samples, the experimental histograms follow the log-normal distribution function differing in the value of the mean particle diameter (3.91, 3.62, and 2.41 nm for the “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” samples, respectively). Evidently, the “in-situ” sample is composed of smaller nanoparticles compared to those formed in the “blank” and “ex-situ” nanosystems. For γ -Fe₂O₃

nanoparticles, it is known that, if a foreign cation enters the crystal structure during the nanoparticle formation, it inhibits the nanoparticle growth resulting in smaller nanoparticle sizes.⁶¹ Thus, TEM results indirectly confirm that, in the case of the “in-situ” sample, a certain portion of As(V) is incorporated into the crystal structure thus affecting the crystal growth and resulting in a considerably lower average size of the formed γ -Fe₂O₃ nanoparticles.

To shed more light into the issue of As(V) incorporation into the crystal structure of the iron(III) oxide nanoparticles, we monitored the magnetic response of all three investigated samples by hysteresis loop measurements performed at 5 K (Figure S3; see the Supporting Information); the derived values of the hysteresis parameters are listed in Table S1 (see the Supporting Information). From the qualitative viewpoint, we observed almost the same profiles of the low-temperature hysteresis loops for all three studied samples. The measured hysteresis loops have the features typically exhibited by a

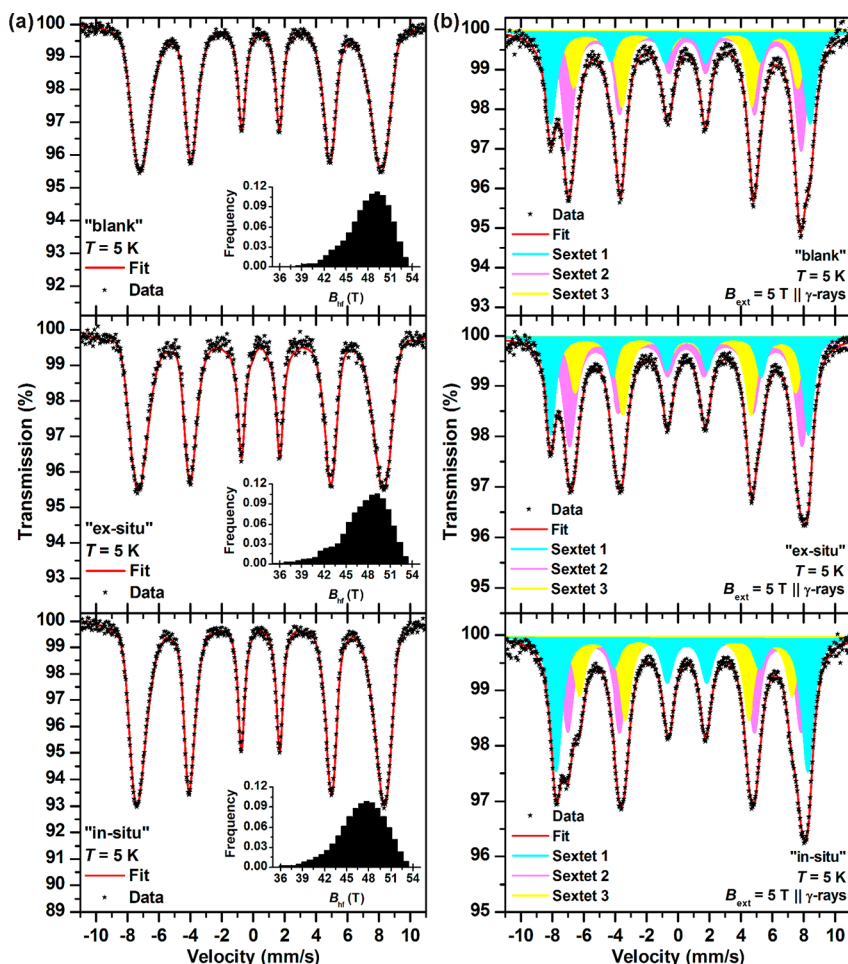


Figure 4. Low-temperature (5 K) (a) zero-field and (b) in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra of the “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” samples; the insets show the distribution of the hyperfine magnetic field. Note: “Blank” sample formed after addition of ferrate(VI) only to deionized water, “in-situ” sample formed after simultaneous addition of ferrate(VI) and an As(V)-containing compound to deionized water, and (iii) “ex-situ” sample formed after addition of ferrate(VI) to deionized water and followed by addition of an As(V)-containing compound.

ferromagnetic and/or ferrimagnetic nanoparticle assembly, the magnetic behavior of which is significantly governed by finite-size and surface effects. Beside this, magnetic disorder is further empowered by interparticle magnetic interactions that become significant when nanoparticles are in a close contact. These attributes are also expected for poorly crystalline magnetically interacting nanoparticles of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nature,⁶² the most probable phase that was identified when analyzing the XRD pattern of all three samples. Moreover, the appearance of asymmetry in the hysteresis loop suggests core–shell architecture of nanoparticles with different magnetic orderings in the nanoparticle core and surface layers. This implies that the ferrimagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core is covered with another phase having a different magnetic alignment. As proven by Mössbauer spectra (see below, Figure 4), the nanoparticle shell is of $\gamma\text{-FeOOH}$ origin behaving in an antiferromagnetic manner. The formation of $\gamma\text{-FeOOH}$ is expected⁶³ as the reaction takes place in water at pH = 6.6 and water molecules are built into the surface layers of the nanoparticle owing to its large specific area.

However, the measured hysteresis loops differ in a qualitative manner. Compared to the “blank” sample, both “ex-situ” and “in-situ” nanosystems show a smaller magnetization value due to presence of arsenic adsorbed on the surface and/or incorporated into the crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure S3 and Table S1; see the Supporting Information). The decrease

in the magnetization values is more pronounced for the “in-situ” sample, indicating that As(V) also enters the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal lattice substituting Fe(III) ions. It is known that, if a foreign nonmagnetic cation such as As(V) is incorporated into the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure, it may generally increase or decrease the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ net magnetization depending on two mutually interconnected aspects: (i) which site (i.e., tetrahedral and/or octahedral) is affected by a nonmagnetic substitution and (ii) emergence of vacancies to compensate the eventual charge increase, establishing thus a neutral charge within the crystal structure. A cation substitution may also influence the coercivity values due to a rise in the local magnetic anisotropy around the substituted site and/or modification of magneto-crystalline anisotropy. Both increases and decreases in coercivity were observed depending on the type of the substituted ion and the degree of substitution.⁶⁴ In our case, both the “blank” and “ex-situ” samples exhibit almost the same value of coercivity. For the “in-situ” sample, the coercivity values are reduced (Table S1, see the Supporting Information); this decrease can be ascribed to the cation substitution as well as to the reduction in the particle size of the formed $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. However, in comparison with the “ex-situ” sample, the “in-situ” sample shows considerably lower magnetization values (Figure S3 and Table S1; see the Supporting

Information), indicating that, besides the adsorption process, As(V) must have entered into the γ -Fe₂O₃ crystal lattice.

As magnetization measurements only give a global view on magnetic properties of a (nano)material, we cannot inspect substitution and its signs at the local level. Thus, zero-field and in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy was employed to unveil the substitution mechanism. In ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, the Fe nucleus acts as a probe that senses the physicochemical phenomena occurring in its surrounding via hyperfine interactions of electronic and magnetic nature. The Mössbauer spectra of all three studied samples were recorded at 5 K both in a zero applied magnetic field and in a field of 5 T, oriented longitudinally with respect to the propagation direction of γ -rays (Figure 4); the values of the Mössbauer hyperfine parameters, derived from the fitting of the collected Mössbauer spectra, are summarized in Table S2 (see the Supporting Information).

For all three studied samples, the zero-field low-temperature Mössbauer spectra look similar and can be fitted well using one high-spin Fe(III) sextet component with broadened resonant lines and values of the Mössbauer hyperfine parameters close to those reported for poorly crystalline γ -Fe₂O₃ nanoparticles.⁶⁵ Due to significant line broadening caused predominantly by finite-size and surface effects, the distribution of the hyperfine magnetic field was used to correctly describe the spectral profiles (inset in Figure 3). While the value of the most probable hyperfine magnetic field is nearly identical for the “blank” and “ex-situ” samples (~48.0 and ~47.8 T), it is reduced for the “in-situ” sample (~46.8 T) as a result of smaller particle size and arsenic-induced changes in the properties of the local environment surrounding the probed Fe nucleus. It is known that, if a nonmagnetic ion such as arsenic is substituted into the crystal structure of a magnetically ordered (nano)-material, it weakens the magnetic bonds between magnetically active ions and modifies the exchange pathways. The hyperfine magnetic field is then reduced as some Fe–O–Fe exchange paths are lost that causes a decrease in the average supertransferred hyperfine magnetic field. However, from the measured zero-field Mössbauer spectra, it is difficult to evaluate the effect of particle size and As substitution for such small nanoparticles, since both effects may contribute equally to reduce the value of the hyperfine magnetic field. Hence, in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectra measurements were conducted.

When placed to an external magnetic field, for all three studied samples, the resonant lines split giving rise to three sextet components: (i) two sextets (i.e., sextets 1 and 2 in Figure 4 and Table S2; see the Supporting Information) with the values of the Mössbauer hyperfine parameters corresponding to the tetrahedral (T) and octahedral (O) sites of the γ -Fe₂O₃ crystal structure and (ii) one sextet (i.e., sextet 3 in Figure 4 and Table S2; see the Supporting Information) with the values of the Mössbauer hyperfine parameters typical for the poorly crystalline oxyhydroxide phase of γ -FeOOH (lepidocrocite) origin.⁶⁶ Therefore, the detection of two iron-containing phases in in-field Mössbauer spectra of all three samples confirms core–shell structure of the formed nanoparticles with γ -Fe₂O₃ being the nanoparticle core and γ -FeOOH comprising the nanoparticle surface layers. For the ferrimagnetic γ -Fe₂O₃ phase, the nonvanishing intensities of the second and fifth sextet lines indicate misalignment of atomic magnetic moments in the γ -Fe₂O₃ crystal structure to the direction of the external magnetic field. This is frequently reported for such small γ -Fe₂O₃ nanoparticles and is well

described in terms of spin-canting phenomenon.⁶⁷ From the γ -FeOOH spectral component, a line ratio of 3:4:1:1:4:3 implies orientation of γ -FeOOH atomic magnetic moments in a direction perpendicular to the applied magnetic field, a feature typically observed for antiferromagnetic materials when the external magnetic field is higher than the value of the (nano)material's spin-flop field.⁵⁸ The interface between these two magnetically distinct phases evokes emergence of an exchange bias field manifested by a shift in the hysteresis loop as observed in the magnetization measurements.

The analysis of the in-field low-temperature Mössbauer spectra of the “blank” and “ex-situ” samples yields almost identical values of the Mössbauer hyperfine parameters (Table S2; see the Supporting Information). Note that, for the “blank” and “ex-situ” samples, the spectral ratios between the T- and O-sextet are close to 0.6, a ratio expected for perfectly stoichiometric γ -Fe₂O₃ with vacancies at the O sites (i.e., $T[Fe^{3+}]^O[Fe_{1/3}^{3+}\square_{1/3}]$ where \square stands for vacancies).⁶⁷ In the case of the “in-situ” sample, the γ -Fe₂O₃ stoichiometry is not preserved (i.e., T/O \approx 0.73) predicating of an increase in the number of the vacant positions at O sites. Since the ionic radius of As(V) is \sim 0.34, it preferentially enters T sites. The incorporation of As(V) into T sites increases the charge within the crystal structure. This rise in charge must be compensated by introduction of more vacancies at O sites, carrying a virtual negative charge. The As(V)-for-Fe(III) substitution taking place at T sites can be witnessed comparing the values of the effective hyperfine magnetic field (B_{eff}) at T sites and O sites for the “ex-situ” and “in-situ” samples. While the derived values of B_{eff} at O sites are almost identical for the “ex-situ” and “in-situ” samples (within the experimental error of the Mössbauer technique), the values of B_{eff} at T sites markedly differ for the “ex-situ” (~51.0 T) and “in-situ” (~49.0 T) samples. This unambiguously confirms that the As(V)-for-Fe(III) substitution occurs at T sites and affects the value of B_{eff} more significantly than the particle size that seems to have a small impact on B_{eff} . Also, for the γ -FeOOH component, we observe a reduced value of B_{eff} . If we take into account the same spectral ratio of γ -Fe₂O₃ components derived for the “ex-situ” and “in-situ” samples (Table S2; see the Supporting Information), we cannot exclude As(V) being partly incorporated into the crystal sites of the γ -FeOOH phase comprising the shell of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles. Thus, the in-field low-temperature Mössbauer spectrum of the “in-situ” sample shows that a certain portion of As(V) ions are built into the crystal structure of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles, confirming the results from the XPS measurements. In addition, since γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles are magnetic, they can be removed easily from the water by applying an external magnetic field (Figure S4; see the Supporting Information).

In order to check whether the incorporation of arsenic occurs at lower arsenic and ferrate(VI) concentrations, we recorded the low-temperature zero- and in-field Mössbauer spectra of the “in-situ” sample with starting As concentration of 10 mg/L and Fe(VI) concentration of 20 mg/L (i.e., Fe/As = 2/1, pH = 6.6; see Figure S5 in the Supporting Information). The analyses of these spectra (Table S3; see the Supporting Information) yield values of the Mössbauer hyperfine parameters very similar to those obtained in the case of the “in-situ” sample at higher As and Fe concentrations (compare Tables S2 and S3 in the Supporting Information). This, together with a spectral T/O ratio (\sim 0.75) higher than for the stoichiometric γ -Fe₂O₃ phase

(= 0.6), again indicates a part of arsenic substituting Fe ions at the tetrahedral sites of the γ -Fe₂O₃ crystal structure. Thus, we assume that the ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removals by a process of in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles will also effectively work for As concentrations frequently found in the polluted waters.

■ ASSOCIATED CONTENT

5 Supporting Information

Dependences of residual As concentrations on the pH value of the reaction mixture and the Fe concentrations, kinetics of arsenites and arsenates removal by K₂FeO₄, XRD patterns of the “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” samples, low-temperature hysteresis loops of the “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” samples, photographs showing dispersions of the “blank” and “in-situ” samples without and with application of external magnet, values of the hysteresis parameters, Mössbauer hyperfine parameters of the “blank”, “ex-situ”, and “in-situ” sample, and zero-field and in-field Mössbauer spectrum and Mössbauer hyperfine parameters of the “in-situ” sample at an As concentration of 10 mg/L and Fe/As = 2/1. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +420 585634947 (R.Z.); +420 585634950 (J.T.). Fax: +420 585634761 (R.Z.); +420 585634958 (J.T.). E-mail: radek.zboril@upol.cz (R.Z.); jiri.tucek@upol.cz (J.T.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations, European Regional Development Fund (CZ.1.05/2.1.00/03.0058), Operational Program Education for Competitiveness, European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0017, CZ.1.07/2.3.00/20.0170, CZ.1.07/2.3.00/20.0155, and CZ.1.07/2.3.00/20.0056) of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, the support by the Technology Agency of the Czech Republic “Competence Centres” (TE01010218), and by the Academy of Sciences of the Czech Republic (KAN115600801). We thank Dr. L. Kalina for XPS measurements.

■ REFERENCES

- (1) Nordstrom, D. K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science* **2002**, *296*, 2143–2145.
- (2) Smith, A. H.; Lopipero, P. A.; Bates, M. N.; Steinmaus, C. M. Arsenic epidemiology and drinking water standards. *Science* **2002**, *296*, 2145–2146.
- (3) Geen, A. Environmental science: arsenic meets dense populations. *Nat. Geosci.* **2008**, *1*, 494–496.
- (4) Amini, M.; Abbaspour, K. C.; Berg, M.; Winkel, L.; Hug, S. J.; Hoehn, E.; Yang, H.; Johnson, C. A. Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3669–3675.
- (5) Bang, S.; Korfiatis, G. P.; Meng, X. G. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *121*, 61–67.
- (6) Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G.; Macdonald, D. M. J.; Nicolli, H. B.; Barros, A. J.; Tullio, J. O.; Pearce, J. M.; Alonso, M. S. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* **2005**, *20*, 989–1016.

(7) Ferreccio, C.; Sancha, A. M. Arsenic exposure and its impact on health in Chile. *J. Health Popul. Nutr.* **2006**, *24*, 164–175.

(8) Borgono, J. M.; Vicent, P.; Venturino, H.; Infante, A. Arsenic in drinking water of city of Antofagasta—Epidemiological and clinical study before and after installation of a treatment plant. *Environ. Health Perspect.* **1977**, *19*, 103–105.

(9) Carrizales, L.; Razo, I.; Tellez-Hernandez, J. I.; Torres-Nerio, R.; Torres, A.; Batres, L. E.; Cubillas, A. C.; Diaz-Barriga, F. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *J. Environ. Manage.* **2006**, *101*, 1–10.

(10) Chen, S. L.; Dzung, S. R.; Yang, M. H.; Chiu, K. H.; Shieh, G. M.; Wai, C. M. Arsenic species in groundwaters of the Blackfoot Disease Area, Taiwan. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 877–881.

(11) Biswas, B. K.; Dhar, R. K.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chakraborti, D.; Faruk, I.; Islam, K. S.; Chowdhury, M. M.; Islam, A.; Roy, S. Detailed study report of Samta, one of the arsenic-affected villages of Jessore District, Bangladesh. *Curr. Sci.* **1998**, *74*, 134–145.

(12) Dhar, R. K.; Biswas, B. K.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chakraborti, D.; Roy, S.; Jafar, A.; Islam, A.; Ara, G.; Kabir, S.; Khan, A. W.; Ahmed, S. A.; Hadi, S. A. Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Curr. Sci.* **1997**, *73*, 48–59.

(13) Chowdhury, U. K.; Biswas, B. K.; Dhar, R. K.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chakraborti, D.; Kabir, S.; Roy, S. Groundwater arsenic contamination and suffering of people in Bangladesh. In *Arsenic Exposure and Health Effects*; Chappell, W. R., Abernathy, C. O., Chalderon, R. L., Eds.; Elsevier Science Ltd.: Oxford, U.K.; 1999; pp 165–182.

(14) Nickson, R.; McArthur, J.; Burgess, W.; Ahmed, K. M.; Ravenscroft, P.; Rahman, M. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* **1998**, *395*, 338.

(15) Chakraborti, D.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chanda, C. R.; Biswas, B. K.; Dhar, R. K.; Basu, G. K.; Saha, K. C. Calcutta's industrial pollution: Groundwater arsenic contamination in a residential area and sufferings of people due to industrial effluent discharge—An eight-year study report. *Curr. Sci.* **1998**, *74*, 346–355.

(16) Das, D.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chanda, C. R.; Chowdhury, P. P.; Basu, G. K.; Chakraborti, D. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environ. Geochem. Health* **1996**, *18*, 5–15.

(17) Samanta, G.; Chattopadhyay, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chowdhury, P. P.; Chanda, C. R.; Banerjee, P.; Lodh, D.; Das, D.; Chakraborti, D. Air pollution in Calcutta during winter—A three-year study. *Curr. Sci.* **1998**, *75*, 123–138.

(18) Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Mukherjee, D. P.; Chanda, C. R.; Saha, K. C.; Chakraborti, D. Impact of safe water for drinking and cooking on five arsenic-affected families for 2 years in West Bengal, India. *Sci. Total Environ.* **1998**, *218*, 185–201.

(19) Kanel, S. R.; Choi, H.; Kim, K. W.; Moon, S. H. Arsenic contamination in groundwater in Nepal: A new perspective and more health threat in South Asia. In *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*; Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Chandrasekharam, D., Eds.; Taylor & Francis Group: London; 2005; pp 103–108.

(20) Berg, M.; Tran, H. C.; Nguyen, T. C.; Pham, H. V.; Schertenleib, R.; Giger, W. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2621–2626.

(21) Mohan, D.; Pittman, C. U., Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1–53.

(22) Manning, B. A.; Hunt, M. L.; Amrhein, C.; Yarmoff, J. A. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5455–5461.

(23) Su, C.; Puls, R. W. In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: Laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2582–2587.

- (24) Catalano, J. G.; Luo, Y.; Otemuyiwa, B. Effect of aqueous Fe(II) on arsenate sorption on goethite and hematite. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8826–8833.
- (25) Sasaki, K.; Nakano, H.; Wilopo, W.; Miura, Y.; Hirajima, T. Sorption and speciation of arsenic by zero-valent iron. *Colloids Surf., A* **2009**, *347*, 8–17.
- (26) Chen, R. Z.; Zhang, Z. Y.; Yang, Y. N.; Lei, Z. F.; Chen, N.; Guo, X.; Zhao, C.; Sugiura, N. Use of ferric-impregnated volcanic ash for arsenate(V) adsorption from contaminated water with various mineralization degrees. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *353*, 542–548.
- (27) Lin, Z.; Puls, R. W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Geol.* **2000**, *39*, 753–759.
- (28) Zhang, J. S.; Stanforth, R. S.; Pehkonen, S. O. Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic(V) species adsorption on goethite (α -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *306*, 16–21.
- (29) Borah, D.; Satokawa, S.; Kato, S.; Kojima, T. Surface-modified carbon black for As(V) removal. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *319*, 53–62.
- (30) Borah, D.; Satokawa, S.; Kato, S.; Kojima, T. Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1269–1277.
- (31) Masue, Y.; Loeppert, R. H.; Kramer, T. A. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: Iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 837–842.
- (32) Basu, T.; Ghosh, U. C. Influence of groundwater occurring ions on the kinetics of As(III) adsorption reaction with synthetic nanostructured Fe(III)–Cr(III) mixed oxide. *Desalination* **2011**, *266*, 25–32.
- (33) Maity, S.; Chakravarty, S.; Bhattacharjee, S.; Roy, B. C. A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium. *Water Res.* **2005**, *39*, 2579–2590.
- (34) Gupta, V. K.; Saini, V. K.; Jain, N. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 55–60.
- (35) Raven, K. P.; Jain, A.; Loeppert, R. H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 344–349.
- (36) Jia, Y. F.; Demopoulos, G. P. Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: Influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9523–9527.
- (37) Wilkie, J. A.; Hering, J. G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids Surf., A* **1996**, *107*, 97–110.
- (38) Chowdhury, S. R.; Yanful, E. K.; Pratt, A. R. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles. *Environ. Earth Sci.* **2011**, *64*, 411–423.
- (39) Zeng, H.; Arashiro, M.; Giammar, D. E. Effects of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron oxide-based sorbent. *Water Res.* **2008**, *42*, 4629–4636.
- (40) Sharma, V. K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* **2002**, *6*, 143–156.
- (41) Wood, R. H. The heat, free energy and entropy of ferrate(VI) ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2038–2041.
- (42) Sharma, V. K.; Mishra, S. K. Ferrate(VI) oxidation of ibuprofen: A kinetic study. *Environ. Chem. Lett.* **2006**, *3*, 182–185.
- (43) Sharma, V. K.; Mishra, S. K.; Nesnas, N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) $[\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}]$. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7222–7227.
- (44) Hu, L.; Martin, H. M.; Arcs-Bulted, O.; Sugihara, M. N.; Keatling, K. A.; Strathmann, T. J. Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction kinetics and mechanism. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 509–515.
- (45) Winkelmann, K.; Sharma, V. K.; Lin, Y.; Shreve, K. A.; Winkelmann, C.; Hoisington, L. J.; Yngard, R. A. Reduction of ferrate(VI) and oxidation of cyanate in a Fe(VI)–TiO₂–UV–NCO[−] system. *Chemosphere* **2008**, *72*, 1694–1699.
- (46) Sharma, V. K.; Mishra, S. K.; Ray, A. K. Kinetic assessment of the potassium ferrate(VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole. *Chemosphere* **2006**, *62*, 128–134.
- (47) Read, J. F.; MacCormick, K. J.; McBain, A. M. The kinetics and mechanism of the oxidation of DL ethionine and thiourea by potassium ferrate. *Transition Met. Chem.* **2004**, *29*, 149–158.
- (48) Lee, Y.; von Gunten, U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate(VI), and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Res.* **2010**, *44*, 555–566.
- (49) Yngard, R. A.; Sharma, V. K.; Filip, J.; Zboril, R. Ferrate(VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 3005–3010.
- (50) Filip, J.; Yngard, R. A.; Siskova, K.; Marusak, Z.; Ettler, V.; Sajdl, P.; Sharma, V. K.; Zboril, R. 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.* **2011**, *17*, 10097–10105.
- (51) Yngard, R.; Damrongsiri, S.; Osathaphan, K.; Sharma, V. K. Ferrate(VI) oxidation of zinc–cyanide complex. *Chemosphere* **2007**, *69*, 729–735.
- (52) Sharma, V. K. Oxidation of inorganic compounds by ferrate(VI) and ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 5148–5152.
- (53) Sharma, V. K.; Luther, G. W.; Millero, F. J. Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI). *Chemosphere* **2011**, *82*, 1083–1089.
- (54) Sharma, V. K. Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: A review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 1051–1073.
- (55) Jiang, J. Q.; Lloyd, B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* **2002**, *36*, 1397–1408.
- (56) Murmann, R. K.; Robinson, P. R. Experiments utilizing FeO₄^{2−} for purifying water. *Water Res.* **1974**, *8*, 543–547.
- (57) Bartzatt, R.; Cano, M.; Johnson, L.; Nagel, D. Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water. *J. Toxicol. Environ. Health* **1992**, *35*, 205–210.
- (58) Luo, Z. Y.; Strouse, M.; Jiang, J. Q.; Sharma, V. K. Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): A review. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2011**, *46*, 453–460.
- (59) Chowdhury, S. R.; Yanful, E. K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 2238–2247.
- (60) Rau, I.; Gonzalo, A.; Valiente, M. Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation: Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. *React. Funct. Polym.* **2003**, *54*, 85–94.
- (61) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- (62) Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. In *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1997; Vol. 98; pp 283–494.
- (63) Schwertmann, U.; Thalmann, H. Influence of Fe(II), Si, and pH on formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl₂ solutions. *Clay Miner.* **1976**, *11*, 189–200.
- (64) Sudakar, C.; Subbanna, G. N.; Kutty, T. R. N. Effect of cationic substituents on particle morphology of goethite and the magnetic properties of maghemite derived from substituted goethite. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 4271–4286.
- (65) Hermanek, M.; Zboril, R. Polymorphous exhibitions of iron(III) oxide during isothermal oxidative decompositions of iron salts: A key role of the powder layer thickness. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284–5295.
- (66) Murad, E.; Schwertmann, U. The influence of crystallinity on the Mössbauer spectrum of lepidocrocite. *Mineral. Mag.* **1984**, *48*, 507–511.

(67) Tucek, J.; Zboril, R.; Petridis, D. Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 926–947.

B

**FERRATE(VI)-PROMPTED REMOVAL OF
METALS IN AQUEOUS MEDIA:
MECHANISTIC DELINEATION OF
ENHANCED EFFICIENCY VIA METAL
ENTRENCHMENT IN MAGNETIC OXIDES**

Ferrate(VI)-Prompted Removal of Metals in Aqueous Media: Mechanistic Delineation of Enhanced Efficiency via Metal Entrenchment in Magnetic Oxides

Robert Prucek,[†] Jiří Tuček,^{*,†} Jan Kolařík,[†] Ivana Hušková,[†] Jan Filip,[†] Rajender S. Varma,[‡] Virender K. Sharma,[§] and Radek Zbořil^{*,†}

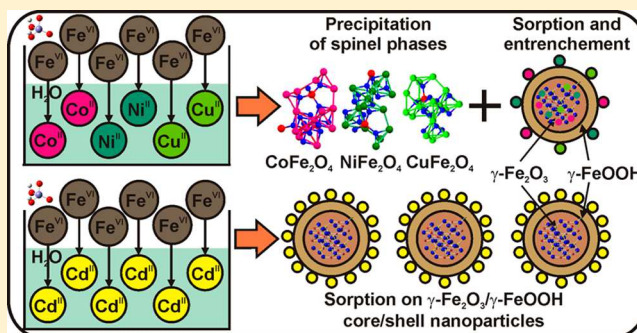
[†]Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Czech Republic

[‡]Sustainable Technology Division, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King Drive, MS 443, Cincinnati, Ohio 45268, United States

[§]Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Texas A&M University, 1266 TAMU, College Station, Texas 77843, United States

Supporting Information

ABSTRACT: The removal efficiency of heavy metal ions (cadmium(II), Cd(II); cobalt(II), Co(II); nickel(II), Ni(II); copper(II), Cu(II)) by potassium ferrate(VI) (K_2FeO_4 , Fe(VI)) was studied as a function of added amount of Fe(VI) (or Fe) and varying pH. At pH = 6.6, the effective removal of Co(II), Ni(II), and Cu(II) from water was observed at a low Fe-to-heavy metal ion ratio ($Fe/M(II) = 2:1$) while a removal efficiency of 70% was seen for Cd(II) ions at a high Fe/Cd(II) weight ratio of 15:1. The role of ionic radius and metal valence state was explored by conducting similar removal experiments using Al(III) ions. The unique combination of X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in-field Mössbauer spectroscopy, and magnetization measurements enabled the delineation of several distinct mechanisms for the Fe(VI)-prompted removal of metal ions. Under a Fe/M weight ratio of 5:1, Co(II), Ni(II), and Cu(II) were removed by the formation of MFe_2O_4 spinel phase and partially through their structural incorporation into octahedral positions of $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemite) nanoparticles. In comparison, smaller sized Al(III) ions got incorporated easily into the tetrahedral positions of $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparticles. In contrast, Cd(II) ions either did not form the spinel ferrite structure or were not incorporated into the lattice of iron(III) oxide phase due to the distinct electronic structure and ionic radius. Environmentally friendly removal of heavy metal ions at a much smaller dosage of Fe than those of commonly applied iron-containing coagulants and the formation of ferrimagnetic species preventing metal ions leaching back into the environment and allowing their magnetic separation are highlighted.



INTRODUCTION

Heavy metals are widely used in a range of materials including household appliances, paints, motor vehicles, and electrical components.¹ Industrial production and consumption of heavy metals generate waste which is usually discarded in landfills.² These metals are subsequently released into the environment and are toxic to plants, organisms, and humans.^{3,4} For example, cadmium (Cd) and nickel (Ni) can cause serious damage to the lungs, bones, and kidneys. Cobalt (Co) is another toxic element which can enter into the environment from alloys, batteries, pigments, and catalysts. Copper (Cu), as a micronutrient, is essential for the growth and reproduction of many plants, but an excess of Cu is toxic. Heavy metals are highly resistant to environmental degradation and tend to exhibit accumulative tendencies. In addition, metals are mobile, depending on the surrounding water chemistry. US Environmental Protection

Agency (EPA) regulates heavy metals and, therefore, many methods have been studied for their removal.² Adsorption, chemical precipitation, ion flotation, membrane filtration, and reverse osmosis have been used to remove metals from water. Among several methods, sorption/adsorption, based on iron containing compounds, has received greater attention because of the environmentally friendly nature and magnetically separable attributes of iron-containing compounds.^{5,6}

In recent years, potassium salt of tetraoxy iron(VI) (K_2FeO_4 , Fe(VI)) has emerged as an effective agent for the oxidation, disinfection, and coagulation/coprecipitation to remove a wide

Received: October 6, 2014

Revised: January 12, 2015

Accepted: January 21, 2015

Published: January 21, 2015

range of contaminants.^{7–9} Some prominent examples include the oxidative transformation of micropollutants (e.g., estrogens and antibiotics), disinfecting bacteria and viruses (e.g., *Escherichia coli* and bacteriophage MS2), and coprecipitating arsenic and phosphate.^{10–18} When Fe(VI) is applied as an oxidant/disinfectant, it usually decomposes into Fe(III) oxides/oxyhydroxides (eq 1), i.e.,^{19,20}



Iron(III), emanating from Fe(VI), has been implicated in the removal of metals, nonmetals, and radionuclides.^{21,22} However, very limited studies have been performed on understanding the mechanisms responsible for the unique prowess of Fe(VI) to eliminate contaminants via coagulation. Recently, a detailed mechanistic study conducted on arsenic in our laboratory showed that the phase and the lattice of Fe(III) oxides, originating from Fe(VI), played a crucial role in removal of arsenic from water.²³ This promoted us to understand if this mechanism is also applicable to other toxic metals. The present paper demonstrates, for the first time, that the other variables such as size of the metal ions can particularly influence the elimination of toxic metals (Cd(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II)) in water by Fe(VI).

The objectives of the present paper are (i) to determine removal efficiency of metals ions (M(II)) as a function of Fe(VI)-to-metal ratio and varying pH, (ii) to delineate various removal mechanisms by combining techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in-field Mössbauer spectroscopy, and magnetization measurements, and (iii) to understand the role of metal ions size in such a removal mechanism by performing similar experiments using Al(III) ion, which has a smaller ionic size than the selected heavy metal ions (0.50 Å versus 0.72–0.97 Å).

■ EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. The solutions containing Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Al(III) ions were prepared from their salts, CdCl₂, CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CuCl₂, and AlCl₃·6H₂O, respectively. In addition, FeCl₂·4H₂O and FeCl₃ salts were used as an Fe(II) and Fe(III) source, respectively. All these salts were obtained from Sigma-Aldrich with purities higher than 99% and were used without further purification. Potassium ferrate (K₂FeO₄, >90%, Sigma-Aldrich) was used as a source of Fe(VI) for all the experiments. Solutions were prepared using deionized water (18 MΩ·cm⁻¹, Millipore). Calibration standards of Cd, Co, Ni, Cu, and Al for performing atomic absorption spectroscopy (AAS) were of TraceCERT (1 g L⁻¹) type, purchased from Fluka.

Metal Ion Removal. Similar experiments, based on our previous work on arsenic removal by Fe(VI),²³ were designed in the present study. The initial concentrations of metal ions were 100, 10, and 1 mg L⁻¹. The experiments were conducted by adding solid K₂FeO₄ directly into the aqueous solution of the selected metal ions. The amount of Fe in K₂FeO₄ was determined by the AAS method. The concentrations of Fe(VI) were varied from 10 to 500 mg L⁻¹, from 1 to 10 mg L⁻¹, and from 1 to 20 mg L⁻¹ (all expressed as Fe) for experiments with an initial concentration of metal ions equal to 100, 10, and 1 mg L⁻¹, respectively. In the experiments with Cd(II) ions and initial Cd(II) concentration of 100 mg L⁻¹, the concentration range of Fe(VI) was 0.1–1.5 g L⁻¹ (expressed as Fe). Most of the experiments were performed at pH ≈ 6.6; the pH of the

solution was adjusted by adding 2% solution of hydrochloric acid. In the removal study with pH variance, pH was varied from 5.0 to 10.0 by adding 2% solution of either hydrochloric acid or sodium hydroxide.

In typical experiments, the weighted amounts of K₂FeO₄ were dissolved in an aqueous solution containing given metal ions in the Erlenmeyer flasks and the final volume was adjusted to 30 mL. The mixed solution was shaken on a conventional end-over-end shaker for 30 min and subsequently filtered through 0.45 μm syringe filters before metal ions in the filtered solution were analyzed. The filtrates were dried overnight in an evacuated desiccator. The samples obtained in such a way are denoted as Fe(VI)-Cu(II), Fe(VI)-Co(II), Fe(VI)-Ni(II), Fe(VI)-Cd(II), and Fe(VI)-Al(III) “in situ” samples. In order to elucidate the mechanism of metal removal, we conducted the same set of experiments utilizing iron(III) oxide nanoparticles prepared from K₂FeO₄ decomposition in deionized water at the same concentration and pH conditions (i.e., instead of K₂FeO₄ itself) as sorbents (labeled as the “ex situ” samples). A blank sample solution containing no metal ions was also prepared similarly for comparison and was labeled as Fe(VI)_Blank. The reproducibility of the experiments was confirmed by conducting experiments in triplicates.

A set of experiments utilizing both iron(II) and iron(III) salts were performed in order to compare the efficiency of metal removal by Fe(VI) with that by Fe(II) and Fe(III). The pH was kept at ~6.6, and the concentrations of the Fe(II) and Fe(III) were 0.05 and 0.2 mg L⁻¹ (the initial metal ion concentration was 100 mg L⁻¹). The weighted amounts of either FeCl₂·4H₂O or FeCl₃ were dissolved in an aqueous solution containing given metal ions in the Erlenmeyer flasks, and the final volume was again adjusted to 200 mL. Analogously to “in situ” samples with Fe(VI) and a particular metal ion, the mixed solution was shaken on a conventional end-over-end shaker for 30 min and subsequently filtered through 0.45 μm syringe filters before analyzing metal ions in the filtered solution; the reproducibility of experiments was again confirmed by conducting experiments in triplicates.

Concentrations of metal ions were determined by the AAS technique using flame ionization employing a ContraAA 300 (Analytik Jena AG, Germany), equipped with a high-resolution Echelle double monochromator (spectral bandwidth of 2 pm at 200 nm) and a continuum radiation source (xenon lamp). The absorption lines used for the analyses were 228.8018, 232.0030, 240.7254, 324.7540, and 396.1520 nm for Cd, Ni, Co, Cu, and Al, respectively.

Solid Materials Characterization. X-ray powder diffraction (XRD) patterns for all the solid samples were recorded on a PANalytical X'Pert PRO diffractometer in the Bragg–Brentano geometry with iron-filtered Co Kα radiation (40 kV, 30 mA), equipped with an X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam anticatter slits. The oxidation state and speciation of the treated metals in solid precipitates were determined by a high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a KratosAxisUltra DLD spectrometer with a monochromatic Al Kα X-ray source (1486.6 eV, 600 W, and 15 kV). Samples were prepared by spreading the dry powder on a carbon tape. The diameter of the analysis area of the samples was 800 μm; the energy ranged from 1100 to 0 eV, and the pass energy was 160 eV. The step size was 0.7 eV, the sweep time was 180 s, and the depth of the samples analyzed ranged from 8 to 10 nm. High-resolution XPS was performed with a 0.1 eV step at a pass energy of 23.5 eV. A

superconducting quantum interference device magnetometer (SQUID, MPMS XL-7 type, Quantum Design, U.S.A.) was employed in measuring magnetization of the solid samples. The hysteresis loops of all the studied samples were measured at a temperature of 5 K under an external magnetic field ranging from -5 to $+5$ T. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization curves were recorded on warming in the temperature range from 5 to 300 K and in an external magnetic field of 0.01 T after cooling in a zero magnetic field and a field of 0.01 T, respectively. A similar measuring protocol was used for acquiring ZFC and FC magnetization curves in a field of 0.1 T.

The transmission ^{57}Fe Mössbauer spectra were measured by employing a Mössbauer spectrometer operating at a constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ^{57}Co (Rh) source. For low-temperature (5 K) and in-field (5 T) measurements, the studied samples were placed inside the chamber of a cryomagnetic system (Oxford Instruments). The in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra were collected in a parallel measuring geometry; the external magnetic field was oriented in the parallel direction with respect to the propagation of γ -rays. The Mössbauer spectra were fitted using the MossWinn software program;²⁴ prior to fitting, the signal-to-noise ratio was enhanced by a statistical approach combining routines within the MossWinn software program and the procedure developed by Prochazka et al.²⁵ Isomer shift values are referred to α -Fe foil at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Removal of Metal Ions. In the case of “in situ” samples, removal of metal ions by Fe(VI) occurred rapidly, and except Cd(II) ion, metal ions were almost completely removed from the solution within 2 min of the addition of K_2FeO_4 . The removal of Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions was observed even at a Fe(VI) (expressed as Fe)/metal ion (M) weight ratio of 1.0. In the experiments investigating effects of Fe(VI)/M weight ratio and pH variance on removals of metal ions, the contact time of 30 min was applied to ensure a complete removal of metal ions. The results obtained for metal ions elimination at different amounts of Fe(VI) and $\text{pH} \approx 6.6$ are shown in Figure 1. Significantly, at an Fe-to-metal ion weight ratio of 1.0 or less, complete removal of Co(II) and Cu(II) ions was observed (Figure 1a). The ratio of 2.0 was required to remove Ni(II) ions completely from water (Figure 1a). In the case of Cd(II) ions, the removal was $\sim 70\%$ even at an Fe-to-Cd(II) weight ratio of 15:1 (Figure 1b). Nevertheless, the results shown in Figure 1 are of utmost significance in view of the fact that commonly applied sorbents need sorbent-to-metals ratios typically between 100:1 and 10:1 (w/w) for complete removal of metal ions. Al(III) ion could be removed completely at all the studied weight ratios of Fe to Al(III) ranging from 0.5 to 10.0 (Figure 1b).

Next, the influence of pH on removal of metal ions was investigated (Figure 2). An increase in pH enhanced the removal efficiency of heavy metal ions. At $\text{pH} = 5.0$ and weight ratio of Fe-to-metal ion of 2.0, removal percentages of Co(II), Ni(II), and Cu(II) were 62%, 72%, and 55%, respectively (Figure 2a). With increasing pH, the gradual increase in removal efficiency was seen with nearly complete removal at $\text{pH} \geq 6.6$ (Figure 2a). Removal efficiency for Cd(II) was much lower than those for other heavy metal ions at an Fe-to-Cd(II) weight ratio of 15 (Figure 2b). Furthermore, the pH at which the complete Cd(II) removal from water occurred was shifted

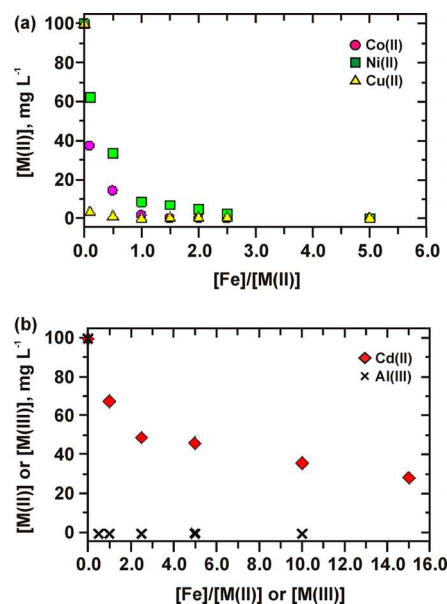


Figure 1. Residual concentrations of metals as a function of added amount of Fe(VI): (a) Co(II), Ni(II), and Cu(II) and (b) Cd(II) and Al(III) (Experimental conditions: initial concentration of metals, 100 mg L⁻¹; $\text{pH} \approx 6.6$).

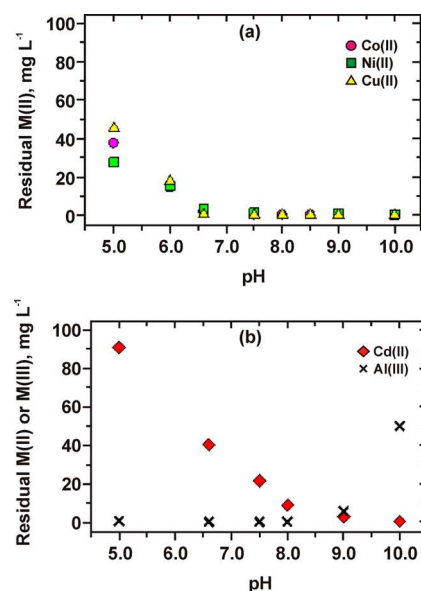


Figure 2. pH effect of metal ion removal by Fe(VI): (a) Co(II), Ni(II), and Cu(II) and (b) Cd(II) and Al(III) (Experimental conditions: initial concentration of metals, 100 mg L⁻¹; Fe/M = 2/1 for Co(II), Ni(II), Cu(II), and Al(III); Fe/Cd(II) = 15/1).

to 10.0 (Figure 2b). In the case of Al(III) ions, however, complete removal was observed in the pH range of 5.5–9.0 and the removal efficiency decreased to $\sim 50\%$ at $\text{pH} = 10.0$. The decrease in the removal efficiency of Al(III) with increasing pH can be possibly explained in terms of more pronounced transformation of Al(III) ions to soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, which decreases the ability of trapping Al(III) into the crystal structure of iron(III) oxide nanoparticles formed upon K_2FeO_4 decomposition in water.

The removal efficiency dependent on the Fe(VI)/M weight ratio was also assessed for lower final concentrations of studied metal ions (i.e., 10 and 1 mg L⁻¹). Such concentrations of metal

ions are still far from those found in nature; however, a high abundance of these metal ions in the environment is expected in the case of a catastrophic event of natural origin or environmentally unfriendly human activities (e.g., heavy industry). As clearly seen from Figures S1 and S2, Supporting Information, the removal effectiveness is comparable to that found in the experiments performed at a higher metal ion concentration (i.e., 100 mg L⁻¹). For an initial metal ion concentration of 10 mg L⁻¹, a complete removal of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Al(III) ions was achieved already at an Fe(VI)/M weight ratio of 1:1; Cd(II) was poorly removed at Fe(VI)/Cd(II) = 1/1. In the case of an initial metal ion concentration of 1 mg L⁻¹, the removal effectiveness was approximately about 10–20% lower, most probably due to a higher dilution of ferrate(VI)/metal ion mixture. Nevertheless, an Fe(VI)/M weight ratio of 5:1 was sufficiently enough to remove all the Co(II), Ni(II), Cu(II), and Al(III) ions from the aqueous solution. Again, a significant portion of Cd(II) ions remained in the solution even at an Fe(VI)/Cd(II) ratio of 20:1. Thus, it is believed that the studied metal ions are removed in an identical way as in the case of an initial metal concentration of 100 mg L⁻¹; the significance of particular mechanisms and their share in removal are supposed to be only slightly dependent on a metal ion concentration.

In order to compare removal efficiency of Fe(VI) with that of Fe(II) and Fe(III) for the studied metal ions, residual concentration of metal ions in the aqueous solution was examined as a function of Fe(II)/M or Fe(III)/M ratio (at an initial metal ion concentration of 100 mg L⁻¹ and pH ≈ 6.6; see Figures S3 and S4, Supporting Information). The removal efficiency was found to be approximately 40–60% in comparison to ferrate(VI); none of the studied metal ions were completely removed at Fe(II)/M or Fe(III)/M = 2/1. It is known that, by employing iron oxides or oxyhydroxides, pollutants can be removed mainly by sorption or coagulation; the removal efficiency depends on a particle size, degree of particle agglomeration, and particle arrangement.^{23,26} Let us here stress again that the optimal sorbent-to-metal ion ratios typically vary between 1000:1 and 100:1, occasionally also being 10:1 (w/w),²⁷ much higher than in the case of Fe(VI) reported here. In addition, with Fe(II) and Fe(III), we observed a continuous leaching of the metal ions and the efficiency of metal ion removal fell to ~20% within 1 h of monitoring the metal ion concentration. No leaching of metal ions back to the solution was observed when ferrate(VI) was used.

To comprehend the results pertaining to the removal of different metals ions and identify particular mechanisms by which these metal ions are removed by Fe(VI) from an aqueous environment, surface and analytical techniques of the precipitates (solid samples) were employed. In these experiments, solid K₂FeO₄ was directly added to metal ion solutions at pH ≈ 6.6 and a weight ratio of Fe-to-metal ion of 5.0 ([Fe] = 0.5 g L⁻¹ and [M] = 0.1 g L⁻¹), in concert with the earlier conducted experiments for Fe(VI)-induced removal of arsenic.²³ These solids were classified as “in situ” samples. The “ex situ” solid samples were also prepared for the comparison purposes. Fe(VI) solutions at pH ≈ 6.6 were first allowed to decompose to Fe(III) oxide/oxyhydroxides before adding metal ions to the solutions, maintaining the same Fe/M weight ratio. The filtration of solutions after 30 min afforded “ex situ” solid samples.

XRD and XPS Studies. XRD measurements of the solid “in situ” samples had X-ray amorphous character having only two very broad humps (Figure S5, Supporting Information). These humps appear in proximity to the positions where the most intensive diffraction lines of γ -Fe₂O₃ (maghemite) were present. The slight deviations from the γ -Fe₂O₃ diffraction lines may be related to presence of metals ions in solid Fe(III) oxide samples. However, the correct identification of the iron(III) oxide phase from the XRD pattern is very difficult because of a very small size of nanoparticles comprising the solid samples (~5 nm).²³ The presence of the γ -Fe₂O₃ phase of stoichiometric nature was, therefore, confirmed by ⁵⁷Fe in-field Mössbauer spectroscopy (see below).

The high-resolution XPS spectra of “in situ” and “ex situ” samples are shown in Figure 3. Cd 3d had no significant difference between “in situ” and “ex situ” samples (Figure 3a,b). Cd(II) ions in “ex situ” samples were most likely adsorbed on the surface of Fe(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles and, hence, a similar adsorption process also occurred in the “in situ” samples. However, XPS spectra of Co 2p, Ni 2p, and Cu 2p for “in situ” and “ex situ” had clearly distinguishable spectral features (Figure 3c–h). This indicates that the mechanism of Fe(VI)-induced removal of Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions from water (i.e., “in situ” samples) was different from the “ex situ” samples, which had predominately adsorbed metal ions on the surfaces of Fe(III) oxides/oxyhydroxides particles. The different mechanism in an Fe(VI)-induced removal process for metal ions may be either incorporation of metal ions into the crystal structure of Fe(III) oxides/oxyhydroxides or alternatively the formation of a distinctive kind of Fe/M-containing oxide phase(s). These possibilities were explored using SQUID magnetometry and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy measurements (see below). In the case of Al(III) ions, Al 2p XPS spectra precluded the identification of the mode of Al(III) removal (Figure 3i,j).

Magnetization Measurements. Hysteresis loops and ZFC and FC magnetization curves were measured in order to monitor macroscopic magnetic properties of the “in situ” samples. ZFC and FC magnetization curves, collected under an external magnetic field of both 0.01 and 0.1 T, are depicted in Figure S6, Supporting Information. Hysteresis loops of the “in situ” samples, recorded at 5 K, are shown in Figure S7, Supporting Information, and the derived hysteresis parameters are listed in Table S1, Supporting Information. As evident from Figure S6, Supporting Information, ZFC and FC magnetization curves displayed common features: (i) a broad maximum in the ZFC magnetization curve, denoted as the average blocking temperature ($T_{B,av}$); (ii) separation of the ZFC and FC magnetization curve occurring at the so-called irreversibility temperature (T_{irr}), determined when the separation between the ZFC and FC magnetization curve was higher than 1% in a magnitude; and (iii) inflection point in the FC magnetization curve. These three characteristics are fingerprints of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH core–shell nanoparticles. At room temperature, all samples behaved in a superparamagnetic manner with respect to the time window of the SQUID measurements (i.e., 10 s).

The Fe(VI)-induced metal ion (or “in situ”) samples had lower reduced values of $T_{B,av}$ and T_{irr} than those observed in the Fe(VI)_Blank (or no metal ion) and Fe(VI)-induced Cd(II) “in situ” samples (Figure S6, Supporting Information). The lower values of $T_{B,av}$ suggest smaller nanoparticles. It is recognized that if a foreign cation enters into a crystal lattice and substitutes other cations intrinsic to a particular compound,

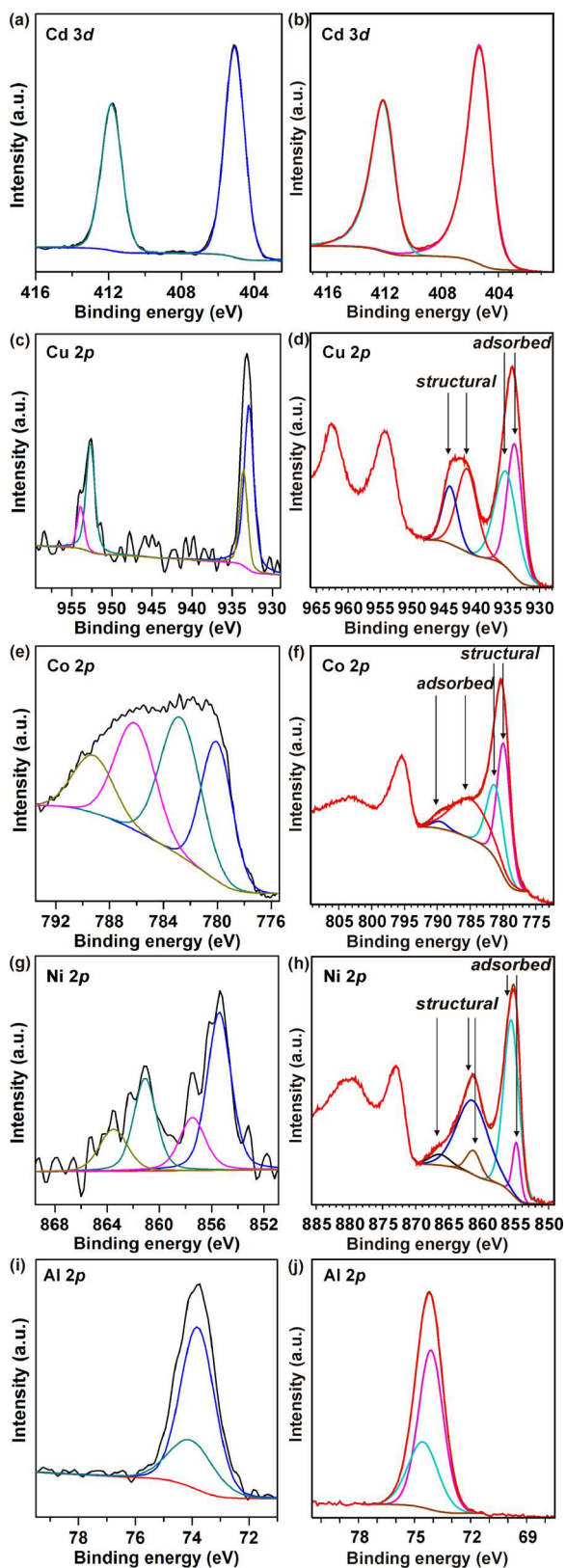


Figure 3. XPS spectra of the “in situ” and “ex situ” samples ($\text{Fe}/\text{M} = 5/1$). The arrows show peaks corresponding to sorption and structural incorporation.

it affects, among others, the nucleation and growth of nanoparticles.²⁸ Therefore, decreased values of $T_{\text{B,av}}$ and T_{irr} indirectly confirmed that Al(III), Cu(II), Co(II), and Ni(II)

ions have replaced some iron cations in the crystal structure of the formed $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle core. On the contrary, the “in situ” Cd(II) sample had no changes in $T_{\text{B,av}}$ and T_{irr} values (Figure S6, Supporting Information), implying that Cd(II) ions apparently did not enter into the crystal lattice of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles core during its removal. In addition, ZFC magnetization curves of the “in situ” samples, recorded particularly in a field of 0.01 T, showed a sign of maximum at low temperatures (Figure S6, Supporting Information). These extra maxima could be assigned to other magnetic phases present in the systems such as CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4 as identified by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (see below). The minor maxima corresponded to $T_{\text{B,av}}$ of CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4 nanoparticles. Furthermore, the sharpness of the maxima suggests very narrow particle size distribution of these additional phases. In the Fe(VI)-induced Al(III) “in situ” sample, except the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ phase, any other magnetic phase was not discernible.

At 5 K, the profile of the isothermal magnetization curves for all the “in situ” samples showed hysteresis (Figure S7, Supporting Information), suggesting that magnetic nanoparticles in the studied systems were in a magnetically blocked state. The magnetic behavior of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles was predominately driven by the ferrimagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core. The tetrahedral and octahedral positions establish the two magnetic sublattices with magnetization oriented in an antiparallel direction. The octahedral magnetic sublattice is magnetically stronger and governs the net $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetization. Among the studied systems, “in situ” Fe(VI)-Al(III) sample displayed the highest magnetization values (Figure S7 and Table S1, Supporting Information). This was expected assuming that Al(III) replaced Fe(III) in the tetrahedral sites (see ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy section below). Al(III) has a nonmagnetic property and, thus, the octahedral magnetic sublattice became magnetically stronger at the expense of the tetrahedral magnetic sublattice (compared with the magnetization values for the Fe(VI)_Blank sample). In the case of other “in situ” samples, smaller magnetization values were observed regarding those measured for the Fe(VI)_Blank sample (Figure S7 and Table S1, Supporting Information). If we assume that the magnetic contributions of CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4 were much smaller than that of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (with respect to its dominance in the systems), decreased magnetization values could be explained in terms of incorporation of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} into the octahedral sites of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure (again shown by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, see below). Cu^{2+} ($\sim 1.9 \mu_{\text{B}}$), Co^{2+} ($\sim 4.8 \mu_{\text{B}}$), and Ni^{2+} ($\sim 3.2 \mu_{\text{B}}$) carry a smaller magnetic moment than Fe^{3+} ($\sim 5.9 \mu_{\text{B}}$, where μ_{B} is the Bohr magneton), thus weakening the magnetic superiority of the octahedral magnetic sublattice. For the Fe(VI)-Cd(II) sample (“in situ”), the profile of the hysteresis loop appeared nearly identical to that of the Fe(VI)_Blank sample (Figure S7 and Table S1, Supporting Information). This further suggests that, in contrast to other heavy metal ions studied, Cd(II) ions were not involved during the formation of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles and were simply adsorbed on their surfaces.

Mössbauer Spectroscopy Study. In order to get a deeper insight in the removal mechanism of Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Al(III) ions, low-temperature zero-field and in-field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was employed, allowing one to monitor the insertion of metal ions in the ensuing phases. The measured 5 K Mössbauer spectra of the Fe(VI)_Blank and “in

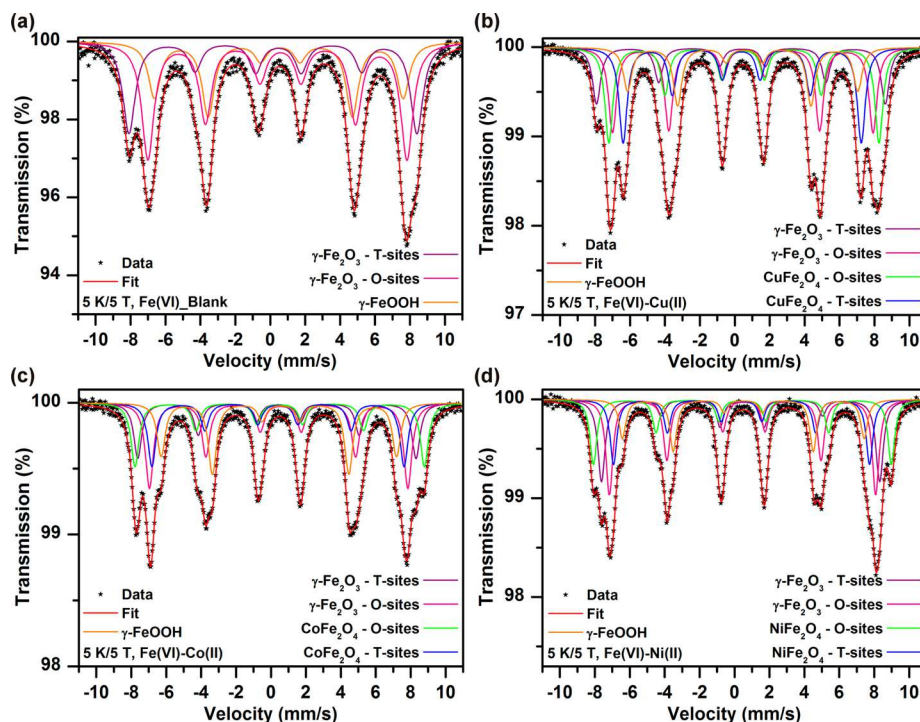


Figure 4. In-field (5 T) and low-temperature (5 K) ^{57}Fe Mössbauer spectra of the (a) Fe(VI)_{Blank}, (b) Fe(VI)–Cu(II), (c) Fe(VI)–Co(II), and (d) Fe(VI)–Ni(II) “in situ” sample (Fe/M = 5/1).

situ” samples of metal ions under zero-field (0 T) and in-field (5 T) conditions are depicted in Figure S8, Supporting Information, and Figures 4 and 5. The values of the Mössbauer hyperfine parameters, obtained from the spectra fitting, are listed in Table S2, Supporting Information. At 5 K and zero

applied magnetic field, the Mössbauer spectrum of the Fe(VI)_{Blank} sample showed only one sextet component, employing the distribution of the hyperfine magnetic field due to significant surface and finite-size effects governing the magnetic behavior of such small nanoparticles (Figure S8a and Table S2, Supporting Information).^{23,29,30} Once placed into an external magnetic field, the Mössbauer resonant lines split with emergence of three sextet components, i.e., the two sextets with the values of the Mössbauer hyperfine parameters identifying with the tetrahedral (T) and octahedral (O) cation sites in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spinel crystal structure and one sextet assigned to $\gamma\text{-FeOOH}$ phase (Figure 4a and Table S2, Supporting Information).^{23,30} Moreover, the spectral area ratio between the tetrahedral and octahedral sextet is very close to 3:5 (i.e., T/O = 0.60) as expected for ideal stoichiometric $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with all the tetrahedral sites filled with Fe^{3+} ions and Fe^{3+} ions occupying only 5/3 of the octahedral sites leaving the rest vacant, thus securing the neutral charge within the crystal structure (i.e., $(\text{Fe}^{3+})^T(\text{Fe}^{3+}_{5/3}\text{O}_{1/3})^O$, where o in the formula is the vacancy). If the spectral area ratio changed in favor of one or another spectral component, it usually implied introduction of foreign cations of noniron origin into the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure and formation of vacant places in the case of unbalanced charge.

In the case of Cu(II), Co(II), and Ni(II) “in situ” samples, the low-temperature zero-field Mössbauer spectra showed similar features (Figure S8b–d and Table S2, Supporting Information), being well fitted with three sextet components. The average B_{hf} values (~ 42.1 , ~ 43.6 , and ~ 43.1 T), derived from the Mössbauer spectra of the samples, were somewhat smaller than that of B_{hf} of the blank sample (~ 48.0 T), implying possible incorporation of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} ions into the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure. In addition, the two sextets, appearing in the 5 K/0 T Mössbauer spectra of Cu(II), Co(II), and Ni(II) “in situ” samples, could be assigned to CuFe_2O_4 ,

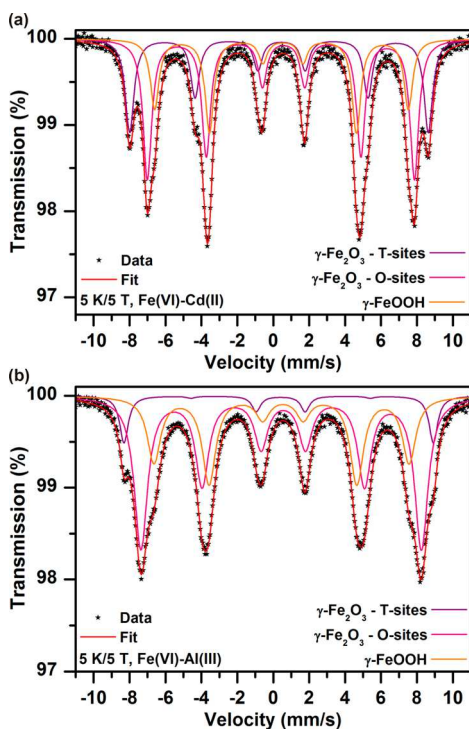


Figure 5. In-field (5 T) and low-temperature (5 K) ^{57}Fe Mössbauer spectra of the (a) Fe(VI)–Cd(II) and (b) Fe(VI)–Al(III) “in situ” sample (Fe/M = 5/1).

CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4 spinel phase, respectively. One sextet with the lower B_{hf} and isomer shift (δ) value belonged to the T-sites of the respective spinel crystal structure while the other one with the high B_{hf} and δ value corresponded to the O-sites. Notably, the spectral area between the tetrahedral and octahedral sextet was very close to 1:1 for CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4 ; these phases can be thus regarded as fully stoichiometric and inverse spinels fulfilling the $(\text{A})^{\text{T}}(\text{MA})^{\text{O}}\text{O}_4$ formula, where A is Fe^{3+} and M is Cu^{2+} , Co^{2+} , or Ni^{2+} . While the inverse spinel structure is often encountered in the case of NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and CuFe_2O_4 frequently show distribution of Co^{2+} and Cu^{2+} ions, respectively, over both the tetrahedral and octahedral sites (for CuFe_2O_4 , the inverse spinel structure has been identified only if it crystallizes within the tetragonal crystal family). It is hypothesized that the inverse spinel formation may possibly be promoted by extreme and rapid changes within the decomposition of K_2FeO_4 . When placed into an external magnetic field, the spectral profile of “in situ” samples had resolved more, featuring additional spectral components (Figure 4b–d and Table S2, Supporting Information).

In order to fit the low-temperature in-field Mössbauer spectra correctly, four conditions related to CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4 were imposed: (i) the intensities of the first and sixth sextet line for the spinel phases (CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4) were set identical to those observed in the respective zero-field Mössbauer spectra; (ii) the spectral area ratio between the tetrahedral and octahedral sextet of the spinel phases was fixed to 1:1; (iii) the intensities of the second and the fifth line of the respective tetrahedral and octahedral sextet of spinel phases were set to be identical (i.e., manifesting the same degree of the spin-canting phenomenon at the two crystallographically nonequivalent sites); and (iv) line width of Mössbauer resonant lines for the tetrahedral and octahedral sextet was adjusted to match. When this fitting model was adopted, one was able to clearly identify three other spectral components, i.e., the two sextets belonging to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ T-sites and O-sites and one sextet with the values of the Mössbauer hyperfine parameters resembling those of the $\gamma\text{-FeOOH}$ phase. However, the spectral area ratios between the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tetrahedral and octahedral sextet observed for the Fe(VI)–Cu(II), Fe(VI)–Co(II), and Fe(VI)–Ni(II) sample (~ 0.74 , ~ 0.76 , and ~ 0.84) were far from that reported for stoichiometric $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In other words, the intensity of the octahedral sextet decreased due to the presence of noniron foreign cations. As the ionic radius of Cu^{2+} (~ 0.73 Å), Co^{2+} (~ 0.74 Å), and Ni^{2+} (~ 0.69 Å) in the octahedral coordination fits well into the acceptable interval of sizes of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ octahedral position (from ~ 0.54 to ~ 0.95 Å), these ions could substitute octahedral Fe^{3+} ions during the nanoparticle formation. It is noteworthy that the substitution was more promoted in the case of Ni^{2+} ions probably due to the smaller ionic radius and better substituting proclivity.

In the case of the Fe(VI)–Cd(II) “in situ” sample, its zero-field Mössbauer spectrum (at 5 K) seems nearly the same as that observed for the blank sample (compare spectra in Figure S8a,e, Supporting Information) with the values of all the Mössbauer hyperfine parameters being almost identical (Table S2, Supporting Information). This suggests that Cd^{2+} ions could not enter into the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal lattice. The reluctance of Cd^{2+} ions to replace Fe^{3+} ions in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure was further evident from the low-temperature in-field Mössbauer spectrum of the sample, demonstrating only three

sextet components (Figure 5a), two from the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase and one from the $\gamma\text{-FeOOH}$ phase. In addition, the spectral area ratio between tetrahedral and octahedral sextet equals, within the experimental error of the Mössbauer technique, to 0.60, as expected for the ideal stoichiometric $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The inability of Cd^{2+} ions to be incorporated into the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure could be explained in terms of Cd^{2+} ionic radius in the octahedral coordination (~ 0.96 Å), slightly exceeding the limiting size of the octahedral position (~ 0.95 Å) in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure. Thus, in the case of Cd^{2+} ions, the Fe(VI)-induced removal occurs solely by their adsorption on the surface of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles. As the available surface was restricted, a part of Cd(II) ions remained in the solution (Figure 1).

The low-temperature (5 K) Mössbauer spectra of the Fe(VI)–Al(III) “in situ” sample resembled features of those of the blank sample (Figure S8f and Table S2, Supporting Information). The average value of the hyperfine magnetic field (B_{hf}) was reduced (~ 44.3 T) compared to that (~ 48.0 T) derived for the blank sample (Table S2, Supporting Information), suggesting incorporation of Al(III) ions in the crystal structure of the formed $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. In an external magnetic field, the Mössbauer spectrum of the Fe(VI)–Al(III) “in situ” sample showed three sextets (Figure 5b), two of which belonged to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (T-sites and O-sites) and one sextet from $\gamma\text{-FeOOH}$. However, contrary to the blank sample, the spectral area of the tetrahedral $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sextet was much less intense, and the stoichiometric spectral area ratio between the tetrahedral and octahedral sextet ($\text{T/O} \approx 0.14$) was no longer preserved. This indicates that Al(III) ions must have entered into the T-sites of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure substituting Fe(III) ions since the Al(III) radius in the tetrahedral coordination (~ 0.39 Å) was smaller than the limiting size of the tetrahedral position in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~ 0.53 Å).

Environmental Significance. The deployment of solid K_2FeO_4 for the removal of metal ions proved very effective. The dosages of Fe(VI) as Fe were several times less than that commonly applied in known sorption/adsorption processes using other iron-containing materials to achieve similar levels of metal ions removal. This is advantageous because less disposable sludge would be generated in eliminating metal ions using solid K_2FeO_4 . Various metal ions (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Al(III)) were removed by different processes depending on ionic radius, valence state, and electronic structure of the given metal ion. Thus, copper, cobalt, and nickel are readily removed predominantly through the simultaneous formation of particular metal ferrite and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles embedding a part of heavy metals in their crystal lattice (i.e., octahedral sites); only a tiny part of these elements is sorbed on surfaces of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles. Aluminum is partially incorporated in the tetrahedral positions of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lattice with some contribution of the sorption phenomena. Finally, cadmium would be treated with ferrate(VI) just at high Fe dosages with the predominant sorption mechanism of removal. In summary, there are three crucial aspects of the application of ferrate(VI) in heavy metals removal including: (i) The formation of metal ferrites (CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and NiFe_2O_4) and structural incorporation of heavy metal ions into the crystal lattice of iron(III) oxide nanoparticles prevent their leaching back to the environment, representing a key advantage of the Fe(VI) treatment. (ii) Additionally, most of the formed phases are magnetically active; they can be

separated easily from the medium by the application of an external magnetic field. (iii) The removal of studied heavy metals occurs very fast even at very low ferrate(VI) dosages, which is a big difference compared to common sorption technologies. Thus, the utility of Fe(VI) for removal of various metal ions opens up new avenues for the efficient and environmentally friendly water treatment technologies.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Residual concentrations of metals as a function of added amount of Fe(VI) for an initial metal concentration of 1 and 10 mg L⁻¹, residual concentrations of metals as a function of added amount of Fe(II) and Fe(III), XRD patterns of the studied “in situ” samples, ZFC/FC magnetization curves and low-temperature hysteresis loops of the studied “in situ” samples, hysteresis parameters values, low-temperature ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of the studied samples, and values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from the recorded ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of the studied “in situ” samples. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

■ Corresponding Authors

*Phone: +420 585634337; fax: +420 585634761; e-mail: radek.zboril@upol.cz.

*Phone: +420 585634950; fax: +420 585634958; e-mail: jiri.tucek@upol.cz.

■ Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all the authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

■ Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305), Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155, CZ.1.07/2.3.00/20.0058, and CZ.1.07/2.4.00/31.0130) of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, and the Technology Agency of the Czech Republic under “Competence Centres” (TE01020218).

■ REFERENCES

- (1) Reck, B. K.; Graedel, T. E. Challenges in metal recycling. *Science* **2012**, *337*, 690–695.
- (2) Zhou, Y. F.; Haynes, R. J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2010**, *40*, 909–977.
- (3) Muehe, E. M.; Obst, M.; Hitchcock, A.; Tyliczszak, T.; Behrens, S.; Schröder, C.; Byrne, J. M.; Michel, F. M.; Krämer, U.; Kappler, A. Fate of Cd during microbial Fe(III) mineral reduction by a novel and Cd-tolerant geobacter species. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 14099–14109.
- (4) Fu, J.; Wang, H.; Billah, S. M. R.; Yu, H.; Zhang, X. Heavy metals in seawater, sediments, and biota from the coastal area of Yancheng City, China. *Environ. Toxicol. Chem.* **2014**, *33*, 1697–1704.
- (5) Sun, Y.; Guan, X.; Wang, J.; Meng, X.; Xu, C.; Zhou, G. Effect of weak magnetic field on arsenate and arsenite removal from water by zerovalent iron: An XAFS investigation. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 6850–6858.
- (6) Cui, H. J.; Cai, J. K.; Zhao, H.; Yuan, B. L.; Ai, C. L.; Fu, M. L. One step solvothermal synthesis of functional hybrid γ -Fe₂O₃/carbon hollow spheres with superior capacities for heavy metal removal. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *425*, 131–135.
- (7) Jiang, J. Q. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 165–177.
- (8) Filip, J.; Yngard, R. A.; Siskova, K.; Marusak, Z.; Ettler, V.; Sajdl, P.; Sharma, V. K.; Zboril, R. 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.* **2011**, *17*, 10097–10105.
- (9) Sharma, V. K. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 495–510.
- (10) Karlesa, A.; De Vera, G. A. D.; Dodd, M. C.; Park, J.; Espino, M. P. B.; Lee, Y. Ferrate(VI) oxidation of β -lactam antibiotics: Reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 10380–10389.
- (11) 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*, 4572–4580.
- (12) Lee, Y.; Escher, B. I.; von Gunten, U. Efficient removal of estrogenic activity during oxidative treatment of waters containing steroid estrogens. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 6333–6339.
- (13) Hu, L.; Martin, H. M.; Arcs-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*, 509–515.
- (14) Hu, L. H.; Page, M. A.; Sigstam, T.; Kohn, T.; Marinas, B. J.; Strathmann, T. J. Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate(VI). *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 12079–12087.
- (15) Anquandah, G. A. K.; Sharma, V. K.; Panditi, V. R.; Gardinali, P. R.; Kim, H.; Oturan, M. A. Ferrate(VI) oxidation of propranolol: Kinetics and products. *Chemosphere* **2013**, *91*, 105–109.
- (16) Jiang, J. Q.; Zhou, Z.; Sharma, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water – A review from global views. *Microchem. J.* **2013**, *110*, 292–300.
- (17) Lee, Y.; Zimmermann, S. G.; Kieu, A. T.; von Gunten, U. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 3831–3838.
- (18) Jain, A.; Sharma, V. K.; Mbuya, M. S. Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: Effect of pH and anions. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 339–344.
- (19) Lee, Y.; Kissner, Y.; von Gunten, U. Reaction of ferrate(VI) with ABTS and self-decay of ferrate(VI): Kinetics and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 5154–5162.
- (20) Machala, L.; Zboril, R.; Sharma, V. K.; Filip, J.; Jancik, D.; Homonnay, Z. Transformation of solid potassium ferrate(VI) (K₂FeO₄): Mechanism and kinetic effect of air humidity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1060–1067.
- (21) Sylvester, P.; Rutherford, L. A., Jr.; Gonzalez-Martin, A.; Kim, J.; Rapko, B. M.; Lumetta, G. J. Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 216–221.
- (22) Joshi, U. M.; Balasubramanian, R.; Sharma, V. K. Potential of ferrate(VI) in enhancing urban runoff water quality. *ACS Symp. Ser.* **2008**, *985*, 466–476.
- (23) 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*, 3283–3292.
- (24) Klencsar, Z.; Kuzmann, E.; Vertes, A. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 105–118.
- (25) Prochazka, R.; Tuček, P.; Tuček, J.; Marek, J.; Mashlan, M.; Pechousek, J. Statistical analysis and digital processing of the Mössbauer spectra. *Meas. Sci. Technol.* **2010**, *21*, 025107.

(26) Kilianova, M.; Prucek, R.; Filip, J.; Kolarik, J.; Kvitek, L.; Panacek, A.; Tucek, J.; Zboril, R. Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment. *Chemosphere* **2013**, *93*, 2690–2697.

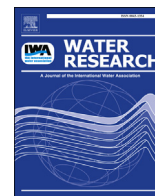
(27) Mohan, D.; Pittman, C. U., Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1–53.

(28) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.

(29) Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. In *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1997; Vol. 98, pp 283–494.

(30) Tucek, J.; Zboril, R.; Petridis, D. Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 926–947.

C **REMARKABLE EFFICIENCY OF PHOSPHATE
REMOVAL: FERRATE(VI)-INDUCED IN SITU
SORPTION ON CORE-SHELL NANOPARTICLES**



Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate(VI)-induced *in situ* sorption on core-shell nanoparticles



Radina P. Kralchevska^a, Robert Pucek^a, Jan Kolařík^a, Jiří Tuček^a, Libor Machala^a,
Jan Filip^a, Virender K. Sharma^{a, b}, Radek Zbořil^{a, *}

^a Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 27, 783 71, Olomouc, Czech Republic

^b Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Texas A&M University, 1266 TAMU, College Station, TX, 77843, United States

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2016

Received in revised form

4 July 2016

Accepted 10 July 2016

Available online 11 July 2016

Keywords:

K₂FeO₄

Phosphates

Removal

Leaching

Magnetic separation

Water treatment

ABSTRACT

Despite the importance of phosphorus as a nutrient for humans and its role in ecological sustainability, its high abundance, resulting in large part from human activities, causes eutrophication that negatively affects the environment and public health. Here, we present the use of ferrate(VI) as an alternative agent for removing phosphorus from aqueous media. We address the mechanism of phosphate removal as a function of the Fe/P mass ratio and the pH value of the solution. The isoelectric point of γ -Fe₂O₃ nanoparticles, formed as dominant Fe(VI) decomposition products, was identified to play a crucial role in predicting their efficiency in removing of phosphates. Importantly, it was found that the removal efficiency dramatically changes if Fe(VI) is added before (*ex-situ* conditions) or after (*in-situ* conditions) the introduction of phosphates into water. Removal under *in-situ* conditions showed remarkable sorption capacity of 143.4 mg P per gram of ferric precipitates due to better accessibility of active surface sites on *in-situ* formed ferric oxides/oxyhydroxides. At pH = 6.0–7.0, complete removal of phosphates was observed at a relatively low Fe/P mass ratio (5:1). The results show that phosphates are removed from water solely by sorption on the surface of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH core/shell nanoparticles. The advantages of Fe(VI) utilization include its environmentally friendly nature, the possibility of easy separation of the final product from water by a magnetic field or by natural settling, and the capacity for successful phosphate elimination at pH values near the neutral range and at low Fe/P mass ratios.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Phosphorus is an important micronutrient for humans and ecosystems, but its excessive release to the environment causes serious environmental issues (Jiang and Yuan, 2015). Phosphorus enters into the water cycle through human activities such as mining, industrial and agricultural uses, and municipal sources (mainly from detergents) (Darch et al., 2014; Kundu et al., 2015). The presence of high levels of phosphorus input into water bodies causes eutrophication that adversely affects aquatic ecosystems and water quality. The specific effects of excess phosphorus include blooms of harmful algae that can release toxins, dead zones (or hypoxia in water), fish death, and foul taste and odor of drinking

water (Faridmarandi and Naja, 2014; Chen et al., 2016). For example, in August 2014, the toxic cyanobacterial blooms released toxins into the Western Lake Erie (Ohio, U.S.A.) (Davis et al., 2015; Stow et al., 2015). This resulted in a tap water ban for nearly half a million of people in Toledo, Ohio, U.S.A., who were advised not to use the tap water for drinking, cooking, or bathing (Davis et al., 2015; Stow et al., 2015). Another example is the industrial input of 2 million tons of phosphorus into the Baltic Sea over the past 50 years which prompted algal blooms in the sea and produced the world's largest human-induced dead zone (Conley, 2012). It is thus imperative to prevent eutrophication in order to protect the ecosystem and public health.

Several governmental agencies in the world have recommended concentration limits for phosphorus in water bodies to control eutrophication. The United States Environmental Protection Agency (US EPA) has recommended values for total phosphorus as high as 0.05 mg P L⁻¹ in streams at the point where they enter a

* Corresponding author.

E-mail address: radek.zboril@upol.cz (R. Zboril).

reservoir, and 0.01 mg P L^{-1} in streams that do not discharge directly into reservoirs (Loganathan et al., 2014). The European Union defines the cut-off concentrations of total phosphorus between non-risk and risk conditions of eutrophication, which are from less than $10 \text{ } \mu\text{g P L}^{-1}$ (non-risky) to more than $100 \text{ } \mu\text{g P L}^{-1}$ (risky) for lakes and from less than $0.01 \text{ } \mu\text{g P L}^{-1}$ (non-risky) to more than $0.07 \text{ } \mu\text{g P L}^{-1}$ (risky) for rivers, depending on the actual water geochemistry (European Commission Guidance Document No. 2000/60/EC, 2009). It is therefore important to eliminate phosphorus in waste water sources before releasing effluents to lakes and rivers in order to prevent eutrophication.

Several methods have been suggested to remove phosphorus from water (Loganathan et al., 2014). These include chemical precipitation, biological methods, use of constructed wetlands, sorption, ion exchange, electrodialysis, reverse osmosis, and nanofiltration. Among these methods, sorption is considered as a preferable approach because of the simple design and operation simplicity, overall expediency, and low cost (Loganathan et al., 2014). Many inorganic and organic sorbents as well as industrial by-products (e.g., red mud, slags, and fly ash), and biological wastes have been tested in order to remove phosphorus efficiently (Johansson Westholm, 2006; Loganathan et al., 2014; Wilfert et al., 2015; Lalley et al., 2015, 2016; Keeley et al., 2016). The main disadvantage of sorbents is their limited sorption capacity for phosphates; the sorbent-to-phosphorus ratios typically vary between 1000:1 and 100:1, and occasionally are as low as 10:1 (w/w) (Loganathan et al., 2014; Wilfert et al., 2015). This may not be cost-effective and could result in large volumes of sludge that require disposal. Another drawback of using sorption approach is the possible desorption (or leaching) of sorbed phosphates back into the environment after a certain period of time. Hence, the present study focuses on the use of ferrate(VI) ($\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$, Fe(VI)) to remove phosphates that could address the drawbacks associated with most of the sorbents used in phosphate treatment. The application of Fe(VI) has additional advantages, such as the ability of Fe(VI) to sorb contaminants including arsenic and toxic metals, and simultaneously disinfect the water and oxidize waterborne pollutants (Hu et al., 2012; Jiang, 2014; Karlesa et al., 2014; Sharma et al., 2015; Pucek et al., 2015; Goodwill et al., 2015).

There are only a handful studies reported in the literature on the use of Fe(VI) to remove phosphates from water (Lee et al., 2009; Gombos et al., 2013). These studies are typically restricted to one pH without any generalization regarding the mechanism that removes the phosphates. Additionally, the iron(III) oxide phase(s), formed based on the Fe(VI) reduction when in contact with phosphates, have never been characterized in detail. Therefore, the objectives of the present work are to: (i) investigate the effect of pH (6.0–9.5) on the removal of phosphates by Fe(VI); (ii) demonstrate the removal of phosphates at a low Fe-to-P mass ratio (5:1) with a better sorption capacity than other sorbents; (iii) understand the mechanism of phosphate removal through the characterization of the solid phases, generated under various conditions, by combination of various experimental techniques such as X-ray powder diffraction (XRD), low-temperature (5 K) and in-field (5 T) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), and high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); and (iv) demonstrate high environmental significance through very limited phosphate desorption over a long period of time.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , >99.0%, Penta Chemicals, Prague, Czech Republic) was used as a source of

phosphate. Solid potassium ferrate (K_2FeO_4) was synthesized using a wet chemical method (Luo et al., 2011), and the purity obtained was ~98%. Potassium antimonyl tartrate ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, >99.0%), ammonium molybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, >99.0%), and ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, >99.0%) were purchased from Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, U.S.A. All the chemicals were used as received without any additional purification. The solutions were prepared with deionized water, which was previously passed through $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ Millipore water purification system (Waters Alliance, Milford, Massachusetts, U.S.A.).

2.2. Waste water

In order to assess the capacity of Fe(VI) towards phosphates removal in the presence of natural organic matter, a sample of waste water was taken from the outlet of the sewage treatment plant (STP) operating for a town with more than 100 000 inhabitants in the Czech Republic. The chemical analysis of the sample gave the presence of calcium (78 mg L^{-1}), iron (0.05 mg L^{-1}), magnesium (12.7 mg L^{-1}), manganese (0.013 mg L^{-1}), nitrates (30 mg L^{-1}), nitrites (6.6 mg L^{-1}), phosphates (2.25 mg L^{-1}), natural organic matter compounds (7.8 mg L^{-1}), chlorides (120 mg L^{-1}), and sulphates (100 mg L^{-1}). The electrical conductivity (at $25 \text{ }^\circ\text{C}$) and pH of the real water sample were 109.0 mS m^{-1} and 7.3, respectively.

2.3. Phosphate removal

Two sets of experiments were performed to determine the removal of phosphate by Fe(VI). In the first set, 43.9 mg of phosphate (KH_2PO_4) was added into 1 L deionized water followed by 108.6 mg (Fe/P = 3:1), 144.7 mg (Fe/P = 4:1), and 180.9 mg (Fe/P = 5:1) of Fe(VI) salt, and pH of the solutions were adjusted to values of 6.0, 7.0, 8.0, and 9.5 using 2% HCl (Sigma-Aldrich, ACS reagent, 37%). Samples were withdrawn periodically and filtered using $0.2 \text{ } \mu\text{m}$ filter of polyether sulfone (PES, Macherey-Nagel, GmbH & Co. KG, Düren, Germany). It turned out that after filtration and at different pH and Fe/P mass ratio, the detected amount of iron did not exceed 0.5% of amount of iron in K_2FeO_4 used. Concentrations of the phosphate in the filtrates were determined spectrophotometrically. The solid Fe(III) species on the filter, dried in the vacuum drier overnight, were then subjected to solid state characterizations. In the second set of experiments, a salt of Fe(VI) (K_2FeO_4 , 180.9 mg) was first added into 1 L water. After 30 min, pH of the solution was adjusted to a value of 7.0 using 2% HCl acid solution, immediately followed by addition of 43.9 mg of the phosphate salt (KH_2PO_4 ; Fe/P = 5:1). Similar to the previous set of experiments, the levels of phosphate were analyzed in the filtered solution. Samples from the first and second sets of experiments were termed *in-situ* and *ex-situ*, respectively, to differentiate between the two removal studies. The initial concentration of phosphorus in all the experimental solutions was 10 mg L^{-1} . The reproducibility was confirmed by conducting experiments in triplicates.

In the case of removal experiments with water from STP, two samples were treated with Fe(VI), i.e., an original STP effluent water (defined as the STP Sample 1) and STP effluent water, diluted with deionized water in a ratio of 1:1 (v/v) (defined as the STP Sample 2). The STP Sample 2 was spiked with phosphate to obtain the same level of phosphate as was present in the STP Sample 1. Different amounts of Fe(VI) were added to both samples. The Fe/P mass ratios in these experiments were varied from 5 to 20 at pH = 7.3. The reproducibility of the results was confirmed by conducting experiments in triplicates.

2.4. Long-term leaching experiment

In-situ samples containing amounts of K_2FeO_4 and KH_2PO_4 , adjusted to obtain mass ratios of Fe/P as 3:1, 4:1, and 5:1 in 1 L deionized water were prepared at room temperature. The pH values of the solutions were adjusted to 6.0 and 7.0. All the samples were kept in tightly sealed laboratory glass bottles in order to avoid evaporation or spills. The samples were left for 1 week on a shaker (Heidolph Unimax 2010, Heidolph Instruments Labor Technik, Schwabach, Germany) at 200 rpm. Aliquots of samples were taken at 24, 48, 72, 144, and 168 h time periods, and subsequently filtered. Similar to the previous set of experiments, the concentrations of phosphate in the filtrates were determined spectrophotometrically. The reproducibility was confirmed by conducting experiments in triplicates.

2.5. Phosphate analysis

The standard molybdenum blue was applied to quantify the concentration of phosphate in water samples. Briefly, 25 mL mixed solution was prepared, which contained 12.5 mL of 2.5 M H_2SO_4 , 7.5 mL of 100 mmol L^{-1} ascorbic acid, 3.75 mL of 32.37 mmol L^{-1} $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, and 1.25 mL of 4.882 mmol L^{-1} potassium antimony(III) tartrate hydrate. An 0.650 mL of this solution was added to 0.410 mL of each water sample and the volume was adjusted to 5.0 mL with deionized water. After 30 min, the absorbance of the resulting solution was measured at 880 nm. The absorbance measurements were carried out using a double beam spectrophotometer/visible UV-190-1100 nm CE, WPA Lightwave II (Harvard Bioscience Inc., Holliston, Massachusetts, U.S.A.).

To monitor the residual concentration of phosphate in the STP effluent water, electrothermal atomic absorption spectrometry (AAS) technique was used employing a ContrAA 600 (Analytik Jena AG, Germany) device, equipped with a high-resolution Echelle double monochromator (spectral bandwidth of 2 pm at 200 nm) and a continuum radiation source (xenon lamp). The absorption line used for the analysis was 213.618 nm (for phosphorus).

2.6. Solid materials characterization

X-ray powder diffraction (XRD) patterns of the solid samples were recorded at room temperature on a PANalytical X'Pert PRO diffractometer (PANalytical, Almelo, The Netherlands) in Bragg–Brentano geometry with iron-filtered CoK_{α} radiation (40 kV, 30 mA), equipped with an X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam anti-scatter slits. Detailed particle size and morphological studies of solid samples were performed by a JEOL JEM-2010 transmission electron microscope (TEM; JEOL Ltd., Tokyo, Japan) equipped with a LaB_6 cathode (accelerating voltage of 160 kV; point-to-point resolution of 0.194 nm). A drop of high-purity distilled water was placed onto a holey carbon film supported by a copper-mesh TEM grid (SPI Supplies, West Chester, Pennsylvania, U.S.A.) and air-dried at room temperature. The transmission ^{57}Fe Mössbauer spectra were measured employing a Mössbauer spectrometer operating at a constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ^{57}Co (Rh) source. For low-temperature (5 K) and in-field (5 T) measurements, the studied samples were placed inside the chamber of a cryomagnetic system (Oxford Instruments, U.K.). The in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra were collected in the parallel measuring geometry, i.e., the external magnetic field was oriented in the parallel direction with respect to the propagation of γ -rays. The ^{57}Fe Mössbauer spectra were fitted using the MossWinn software program; prior to fitting, the signal-to-noise ratio was enhanced by statistical routines incorporated within the MossWinn software program. Isomer shift values are referred to α -

Fe foil at room temperature. The atomic percentage of Fe and P and their valence states were assessed by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) employing a VersaProbe II XPS system (Physical Electronics, Inc., Chanhassen, Minnesota, U.S.A.) using a monochromatic Al K_{α} source (15 kV, 50 W) with a photon energy of 1486.7 eV. Dual beam charge compensation was used for all the measurements. For the high-resolution XPS patterns, a pass energy of 23.500 eV and a step size of 0.200 eV were used. The XPS patterns were evaluated with the MultiPak (Ulvac – PHI, Inc., Shizuoka, Japan) software program. All binding energy values were referenced to the adventitious C 1s peak at 284.80 eV.

3. Results and discussion

3.1. Removal study

The results of phosphate removal under *in-situ* experimental conditions at different Fe/P mass ratios and different pH (6.0–9.5) are presented in Fig. 1a–c. Removal measurements were monitored for up to 240 min. Phosphate removal under various conditions was completed within 30 min. This suggests that equilibrium of phosphate under the studied conditions was established within 30 min. At pH = 9.5, no removal of phosphate could be observed at all the studied Fe/P mass ratios. Decreasing the pH to 8.0 improved the phosphate removal with approximate efficiencies of 18, 55, and 65% at Fe/P mass ratios of 3:1, 4:1, and 5:1, respectively. A further decrease in pH to 7.0 resulted in enhanced removal (Fig. 1a–c). Complete removal of phosphate at pH = 7.0 was obtained at a Fe/P mass ratio of 5:1 (Fig. 1c). Significantly, at pH = 6.0, almost complete removal of phosphate could be seen at Fe/P mass ratios of 3:1 and 4:1 (Fig. 1a,b). An *ex-situ* experiment showed much lower phosphate removal than the elimination seen in *in-situ* study at a neutral pH under the same conditions (Fig. 1c).

The influence of pH on the removal of phosphate through sorption on iron(III) oxide/oxyhydroxide may be well understood by considering the chemical form and ionic charge of the phosphate species involved in the process. Orthophosphate has three pK_a values ($H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$, $pK_{a1} = 2.15$; $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$, $pK_{a2} = 7.20$; $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$, $pK_{a3} = 12.33$) (Loganathan et al., 2014). This suggests that the phosphate species present in this study were negatively charged ($H_2PO_4^-$ and HPO_4^{2-}). The point-of-zero charge (pH_{pzc}) of γ - Fe_2O_3 (maghemite) nanoparticles has been reported in the range from 6.6 to 7.8 (Park et al., 2009). The isoelectric point of γ - $FeOOH$ (lepidocrocite) was found to be in the range from 7.2 to 8.4 with most values close to 7.4 (Boily and Kozin, 2014). The values of pH_{pzc} and isoelectric points indicate that the surfaces of iron(III) oxides were largely negative at pH = 9.0, and mostly positive at pH = 6.0. The negatively charged phosphate species could not interact with negatively charged surfaces of iron(III) oxides at pH = 9.0, thus limiting phosphate sorption. However, phosphate sorption onto ferric oxides/oxyhydroxides at pH = 6.0 was possible because of the interaction between the negatively charged dissolved phosphate species and positively charged solid surfaces. Because the speciation of the charged species generally depends on pH, a variation in phosphate sorption was seen in the pH range from 6.0 to 9.5 (Fig. 1a–c).

At pH = 7 and Fe/P = 5:1, the sorption capacity under *in-situ* conditions was calculated as 143.4 mg P per gram of the sorbent (Fe_2O_3 ; 200 mg P per gram of Fe). This is the highest sorption capacity of any sorbent reported so far in the literature for phosphate removal. Moreover, the sorption capacity of the *in-situ* sample is greater than that found for the *ex-situ* sample with Fe/P = 5:1 (28 mg P per gram of Fe_2O_3 ; 39 mg P per gram of Fe). This indicates that different removal mechanisms occurred under *ex-situ* and *in-situ* conditions.

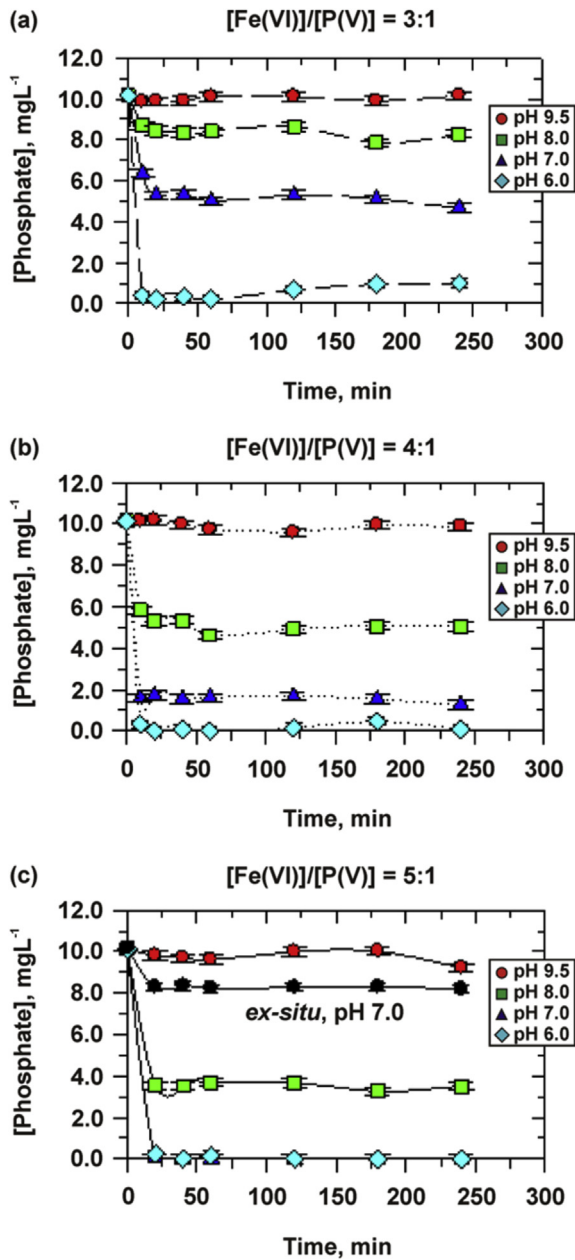


Fig. 1. Residual phosphate concentrations as a function of the reaction time and pH of the reaction mixture at Fe/P mass ratio of (a) 3:1, (b) 4:1, and (c) 5:1.

We also tested the removal efficiency of ferrate(VI) using STP effluent water. It is clearly shown in Fig. 2 that the presence of other constituents in STP water samples significantly influenced the removal capacity of phosphates by Fe(VI). In the case of the STP Sample 1, the Fe/P mass ratio of more than 20:1 was needed to achieve a complete removal of phosphates (Fig. 2). If the concentration of calcium, magnesium, nitrates, nitrites, chlorides, sulphates, and natural organic matter decreased by keeping the same levels of phosphates (i.e., the STP Sample 2), the removal efficiency of Fe(VI) increased. A complete removal of phosphates in the STP Sample 2 was observed at an Fe/P mass ratio of 5:1. Overall, the presence of inorganic and organic species in STP effluent water affected the removal efficiency of Fe(VI).

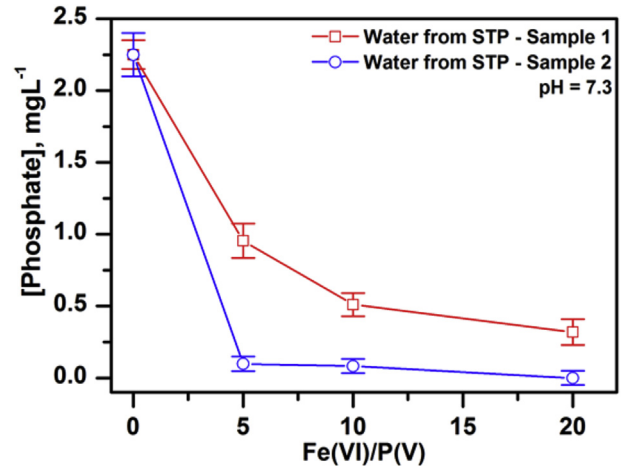


Fig. 2. The residual concentration of phosphates on the amount of added Fe(VI) to the samples of water taken from the effluent of STP at pH = 7.3.

3.2. Mechanism of phosphate removal

To identify the mechanistic processes by which Fe(VI) removed phosphate from water, three solid samples, i.e., *in-situ* 3:1, *in-situ* 5:1, and *ex-situ* 5:1 ([Fe]/[P]), obtained at pH = 7.0, were analyzed by XRD, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, and XPS techniques.

The difference in phosphate removal under *ex-situ* and *in-situ* conditions was firstly evaluated by determining the particle size and their phase/chemical composition. Fig. S1 shows the representative TEM images of the *in-situ* and *ex-situ* samples. As can be seen in Fig. S1, the formed iron(III) oxide nanoparticles are very small and have a strong tendency to form aggregates with porous structures (Fig. S1a,c). A series of TEM images were evaluated statistically to determine the average particle size and particle size distribution. Profiles of histograms derived for *in-situ* and *ex-situ* samples obey the log-normal distribution curve (Fig. S1b,d). The *in-situ* samples had nanoparticles with an average particle size of ~2.4 nm and a log-normal standard deviation of ~0.32. In contrast, the *ex-situ* sample contained larger nanoparticles with an average size of ~3.6 nm and a log-normal standard deviation of ~0.41. Therefore, the nanoparticles formed under *in-situ* conditions had a

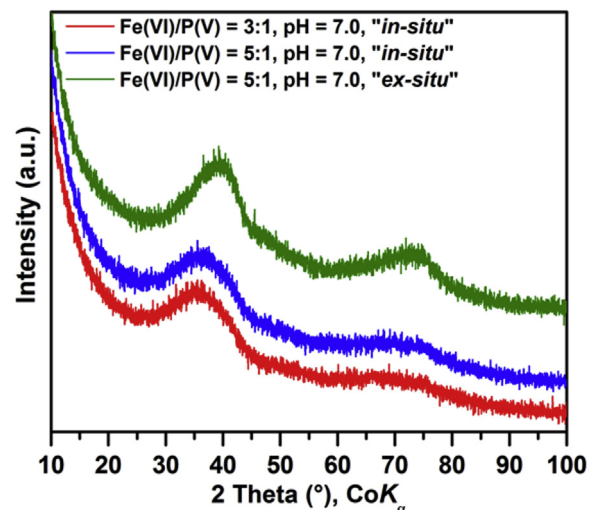


Fig. 3. XRD patterns of the *in-situ* Fe/P = 3:1 (pH = 7.0), *in-situ* Fe/P = 5:1 (pH = 7.0), and *ex-situ* Fe/P = 5:1 (pH = 7.0) sample.

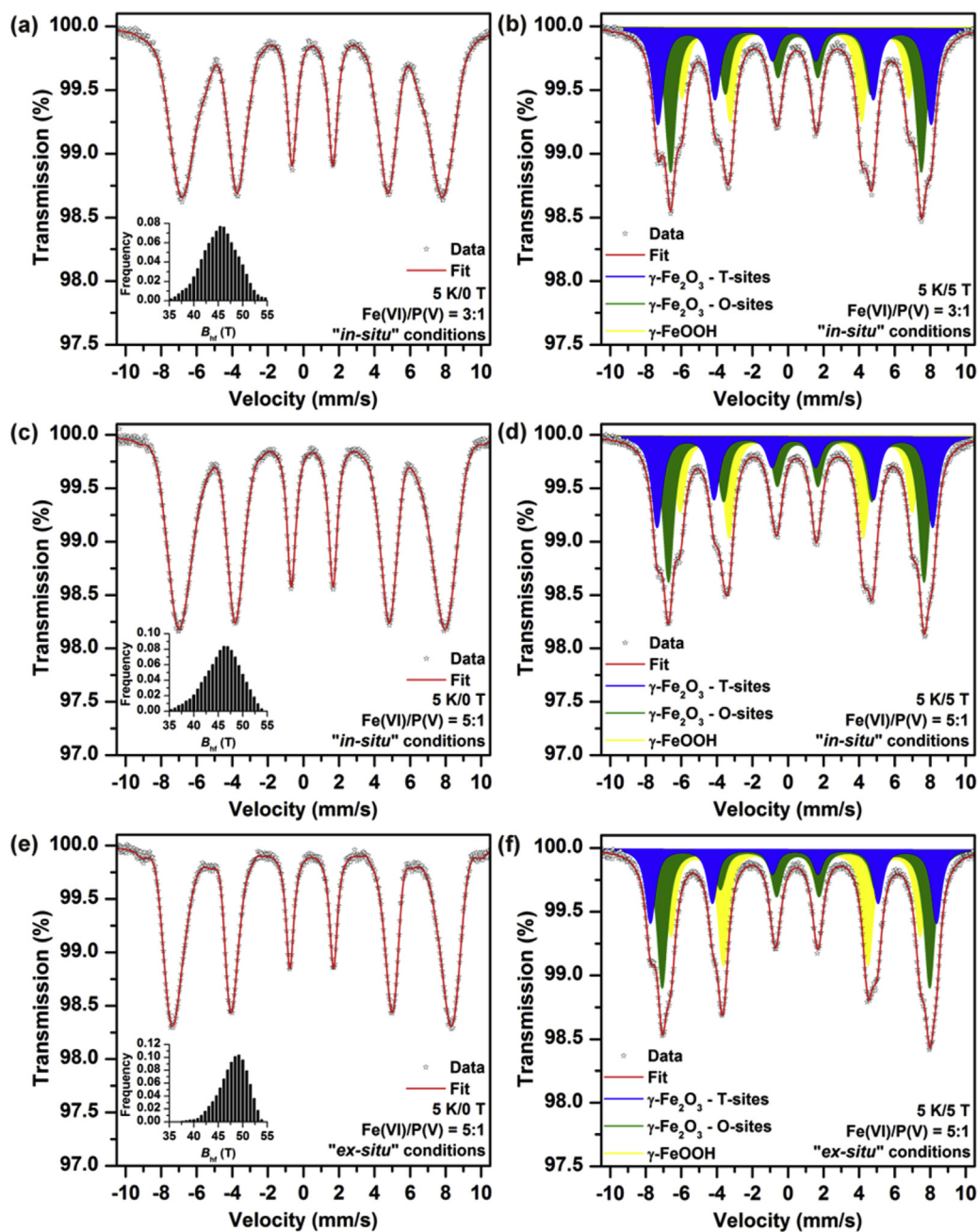


Fig. 4. (a) Zero-field and (b) in-field (5 T) low-temperature (5 K) ^{57}Fe Mössbauer spectra of the *in-situ* $\text{Fe/P} = 3:1$ (pH = 7.0) sample. (c) Zero-field and (d) in-field (5 T) low-temperature (5 K) ^{57}Fe Mössbauer spectra of the *in-situ* $\text{Fe/P} = 5:1$ (pH = 7.0) sample. (e) Zero-field and (f) in-field (5 T) low-temperature (5 K) ^{57}Fe Mössbauer spectra of the *ex-situ* $\text{Fe/P} = 5:1$ (pH = 7.0) sample. The insets in panels (a), (c), and (e) show the distribution of the hyperfine magnetic field (B_{hf}) used for fitting the individual zero-field low-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra.

much higher active surface area, which underlies their higher sorption capability compared to that exhibited by the nanoparticles formed under *ex-situ* conditions, as observed already experimentally in Fig. 1c.

The formation of nanoparticles with a smaller diameter under *in-situ* conditions compared to *ex-situ* conditions was confirmed based on the analysis of the XRD patterns (Fig. 3). All the three solid samples were X-ray amorphous with just slight differences among them. The *in-situ* samples showed much broader diffraction peaks (or maxima) and pronounced amorphous-like features in the XRD profile than those observed for the *ex-situ* sample. Significantly, the XRD patterns of all the three solid samples had diffraction maxima

at the positions where the most intensive diffraction lines of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are expected. Therefore, deeper XRD-based phase and structural analyses are not feasible due to amorphous-like character of the collected XRD patterns (Fig. 3).

Next, the in-depth structural features and phase compositions of *in-situ* and *ex-situ* samples were examined by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. In ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, the Fe nucleus (i.e., its nuclear levels) acts as a probe for sensing and monitoring the properties of its surrounding via hyperfine interactions of electro-magnetic nature, which thus, among others, allows obtaining information regarding the incorporation of phosphorus into the formed nanoparticles, which has been seen with arsenic and other

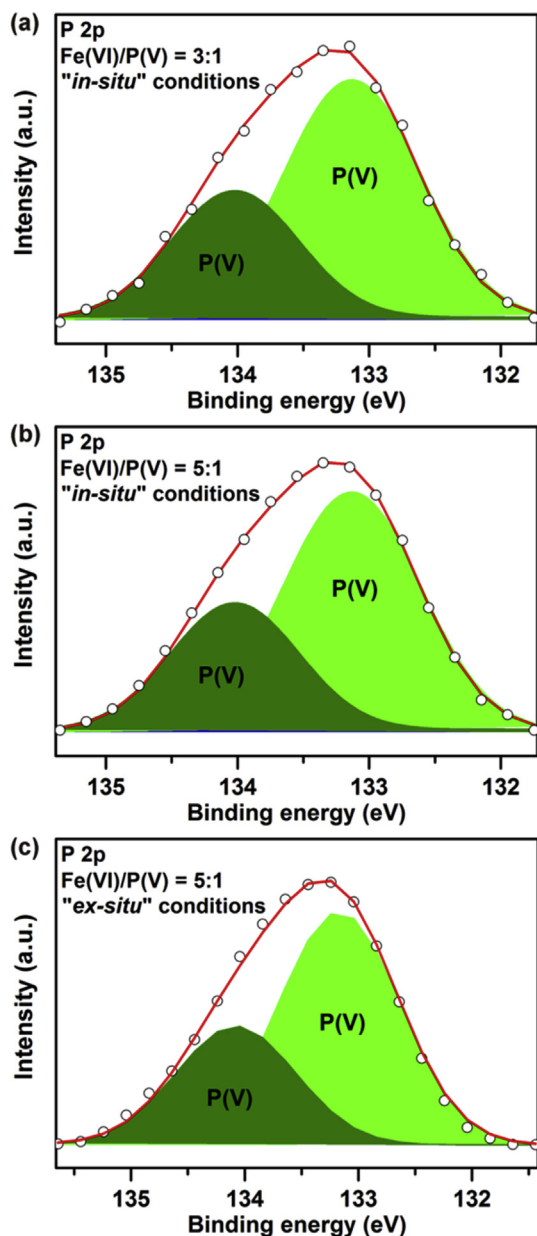


Fig. 5. High resolution P 2p XPS spectra of (a) the *in-situ* Fe/P = 3:1 sample, (b) *in-situ* Fe/P = 5:1 sample, and (c) *ex-situ* Fe/P = 5:1 sample (all prepared at pH = 7.0).

heavy metals (Prucek et al., 2013, 2015). The ^{57}Fe Mössbauer spectra, collected at 5 K with and without an external magnetic field, are displayed in Fig. 4. They show only one broad sextet

(Fig. 4a,c,e). This is due to the non-Lorentzian profile of the resonant lines resulting from the finite-size and surface effects. The spectral profiles were therefore fitted employing the distribution of the hyperfine magnetic field (B_{hf} , see insets in Fig. 4a,c,e). Table S1 lists the values of the Mössbauer hyperfine parameters, which are typical for ultrafine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles (Tucek et al., 2006). The only significant difference between the *in-situ* and *ex-situ* samples could be seen in the average value of B_{hf} , which was smaller in the case of the *in-situ* samples. This implies that there were smaller particle sizes in the *in-situ* samples compared to the *ex-situ* sample. This is consistent with the findings of the XRD and TEM analyses (see Fig. S1 and pronounced amorphous-like features in XRD patterns in Fig. 3).

Deeper insight into the structure of the nanoparticles was provided by detailed inspection of ^{57}Fe Mössbauer spectra collected under an external magnetic field of 5 T, which showed splitting of the spectral profile into three sextet components (Fig. 4b,d,f and Table S1). Two of these sextets were assigned to the tetrahedral (T) and octahedral (O) nonequivalent cation sites of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inverse spinel-type cubic crystal structure. The values of the Mössbauer hyperfine parameters of the third sextet were typical for $\gamma\text{-FeOOH}$ (Prucek et al., 2013). A core-shell architecture of the nanoparticles with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a core and $\gamma\text{-FeOOH}$ as a shell (surface layer) is thus proposed and is consistent with the work of Prucek et al. (Prucek et al., 2013, 2015). The *ex-situ* sample exhibited a T/O ratio of 0.63, which is close to the theoretical T/O ratio of 0.6 for perfectly stoichiometric $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with vacant positions exclusively at the O sites (Tucek et al., 2006). The *in-situ* sample had the T/O ratio equal to ~ 0.80 , typical for non-stoichiometric $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with an elevated content of vacancies at the octahedral sites. This is common for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with sizes below 3 nm, for which non-stoichiometry becomes favored (Tucek et al., 2006). In addition, reduced values of the effective hyperfine magnetic field (B_{eff}) were seen with the *in-situ* samples. This again indicates that $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles had a smaller particle size, and there was possible entrance of phosphorus (showing diamagnetic nature and thus decreasing a local hyperfine magnetic field) in the structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles (Prucek et al., 2013).

The speciation of phosphorus and clear identification of its mode of entrapment by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles were thus further examined by high-resolution XPS on all the three samples (Fig. 5). The P 2p XPS spectra of all samples were nearly identical with phosphorus in the 5+ valence state (Fig. 5). Unlike the case of arsenic, copper, nickel, and cobalt treated by ferrate(VI) (Prucek et al., 2013, 2015), phosphorus did not appear to be incorporated into the structure of iron(III) oxide nanoparticles under any of the tested conditions, as no spectral features suggesting structural bonding were observed. Therefore, phosphate was most probably removed solely by sorption. The comparison between *in-situ* and *ex-situ* samples at the Fe/P mass ratio of 5:1 at pH = 7.0 confirmed

Table 1
Phases of iron(III) oxides/oxyhydroxides obtained during the *in-situ* removal of cations and phosphate by Fe(VI).

Cation	Oxides/oxyhydroxides	Sorption	Incorporation/structural embedding
P(V) ^a	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles	Yes	No
Cd(II) ^b	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles	Yes	No
Cu(II) ^b	Cu_2FeO_4 nanoparticles + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles	Yes	Yes
Co(II) ^b	Co_2FeO_4 nanoparticles + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles	Yes	Yes
Ni(II) ^b	Ni_2FeO_4 nanoparticles + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles	Yes	Yes
As(V) ^c	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ core/shell nanoparticles	Yes	Yes

^a This study.

^b From Prucek et al., 2015.

^c From Prucek et al., 2013.

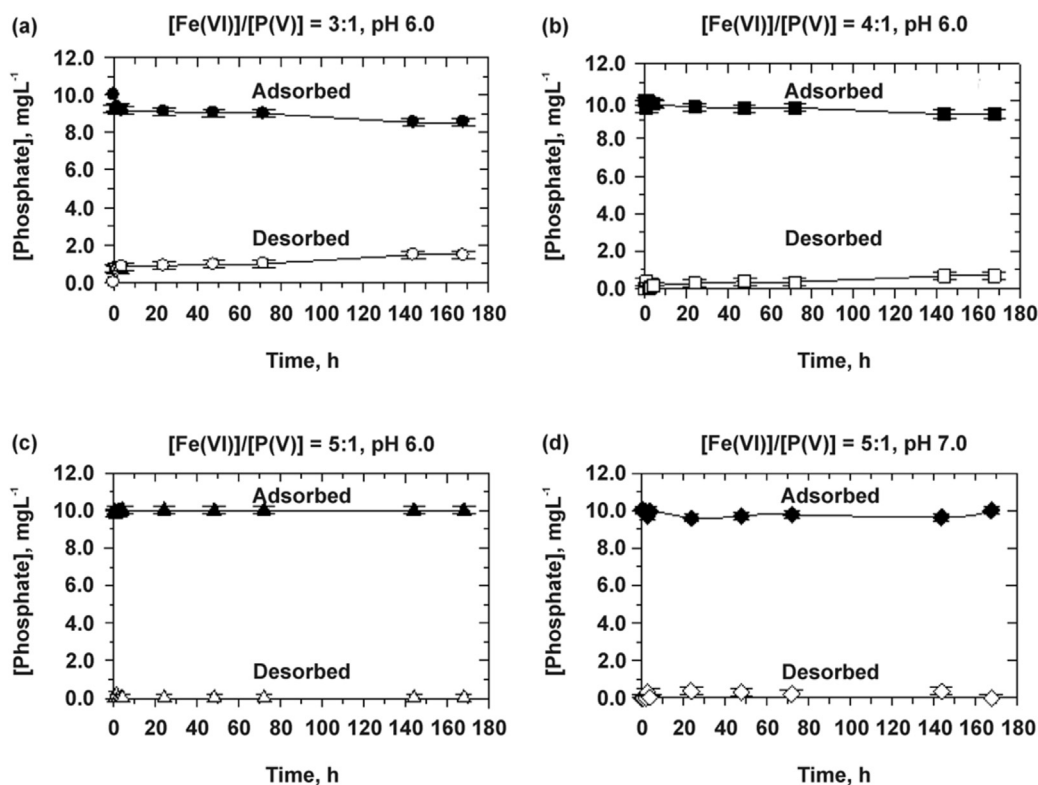


Fig. 6. Monitoring of phosphate concentration over 168 h illustrating low or insignificant leaching of phosphates from the surface of the iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles in deionized water.

that *in-situ* samples had a significantly higher content of phosphorus (7.9 at.%) than the *ex-situ* sample (2.3 at.%). The higher efficiency of phosphate removal under the *in-situ* conditions, compared to the extent of phosphate removal by the pre-formed γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles under *ex-situ* conditions, suggests a different sorption mechanism between the two cases. In the case of the nanoparticles formed under *in-situ* conditions, the phosphate was sorbed on their surfaces in the course of the formation of the sorbent. In other words, during the *in-situ* process, when ferrate(VI) decomposed, the formation of iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles was heavily affected by concurrently proceeding process of sorption of phosphates that restricts the growth of the nanoparticles and subsequent aggregation. Thus, under *in-situ* conditions, the iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles had much larger surface area than pre-formed iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles under *ex-situ* conditions. This suggests that the nanoparticles under *ex-situ* conditions tend to aggregate to reduce their surface energy, which decreased the surface available on the nanoparticles and significantly reduced the available surface onto nanoparticles for sorption of phosphate.

3.3. Comparison with modes of removal of other pollutants by ferrate(VI)

Table 1 summarizes active removal species and removal modes for As(V), Cd(II), Cu(II), Co(II), and Ni(II) by Fe(VI). The previously reported iron oxide phases (i.e., γ -Fe₂O₃ and γ -FeOOH) also formed during interaction of Fe(VI) with phosphate under *in-situ* experimental conditions (Prucek et al., 2013, 2015). The results of the present study clearly suggest no structural incorporation of phosphate into the iron(III) oxide phases. In contrast to the case of arsenic removal by Fe(VI), where a significant portion of As(V) was found to

be incorporated in the γ -Fe₂O₃ crystal structure (Prucek et al., 2013), P(V) ions are not embedded in the γ -Fe₂O₃ crystal structure under *in-situ* treatment conditions, most probably due to their ionic radius. The P(V) ionic radius in the tetrahedral coordination is ~ 0.17 Å, which is almost two times smaller in comparison with the ionic radius of As(V) in the tetrahedral coordination (~ 0.34 Å) (Prucek et al., 2013). Following simple crystal structure modeling, for the γ -Fe₂O₃ crystal lattice to remain thermodynamically stable, the ionic radius must not be smaller than 0.22 Å. For P(V) ions, it is not thermodynamically favorable to substitute P(V) ions for Fe(III) ions in the tetrahedral positions of the γ -Fe₂O₃ crystal structure in contrast to As(V) ions treated *in-situ* by Fe(VI) (Prucek et al., 2013), when structural embedding was observed. Similarly, Cd²⁺ ions were not found to incorporate into the γ -Fe₂O₃ crystal structure (Prucek et al., 2015). The ionic radius of Cd(II) in the octahedral coordination is ~ 0.96 Å, which is slightly larger than the limiting size of the octahedral position (~ 0.95 Å) in the γ -Fe₂O₃ crystal structure (Prucek et al., 2015). Therefore, removal of Cd(II) ions occurred exclusively through sorption on the surface of the γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles (Prucek et al., 2015). In the case of other Fe(VI)-treated heavy metal ions, i.e., Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions, the ionic radii are ~ 0.73 Å, ~ 0.74 Å, and ~ 0.69 Å in the octahedral coordination, respectively. These ions could fit well into the acceptable interval of sizes of the γ -Fe₂O₃ octahedral position (from ~ 0.54 to ~ 0.95 Å) and substitute octahedral Fe(III) during the *in-situ* γ -Fe₂O₃ formation. Interestingly, Cu(II), Co(II), and Ni(II) in amounts exceeding the incorporation capability of the γ -Fe₂O₃ crystal lattice also form separate phases identified as spinel ferrites (Table 1). Thus, it appears that the ionic radius of a cation is a crucial parameter governing the way in which ions are removed by Fe(VI) from the aqueous medium. If the ionic radius falls in a suitable range, structural embedding/incorporation occurs preferentially over sorption.

4. Conclusions

This study showed that removal of phosphates by Fe(VI) from water can be achieved efficiently at a low Fe/P mass ratio of 5:1 at pH = 7.0. However, if water contains other components besides phosphates, which can react with or consume Fe(VI), the Fe/P mass ratio would need to be higher than 5:1 as documented here by treating STP effluent water with Fe(VI). This was also the case in studies that sought to remove phosphates in water that contained not only 3.5 mg L⁻¹ of phosphates (or 1.14 mg L⁻¹ of phosphorus), but also 0.5–1 μM of micropollutants, and 5 mg L⁻¹ of C as DOC at pH = 7.0 (Lee et al., 2009). Such water required an Fe(VI) dose of 12.5 mg L⁻¹ (expressed as total Fe) for complete phosphate removal. The calculated necessary Fe/P mass ratio was approximately 12.5:1.1.

The data clearly show that phosphates, treated with Fe(VI), solely adsorb onto the surface of iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles that are spontaneously formed from Fe(VI) with a low extent of phosphate leaching (or desorption) from the solid phase(s) (Fig. 6). A small amount of leaching of phosphates from the solid nanoparticles formed at pH = 6.0 at Fe/P mass ratios of 3:1 and 4:1 was detected within 7 days (Fig. 6a,b). An increase of the Fe/P mass ratio from 3:1 to 4:1 at pH = 6.0 led to a slight decrease in the desorption of phosphates (Fig. 6a,b). However, when the Fe/P mass ratio at pH = 6.0 was increased to 5:1, no phosphate leaching was observed in the solution (Fig. 6c). In contrast, a pH change from 6.0 to 7.0 at Fe/P = 5:1 showed a very slight increase in the phosphate concentration in the reaction solution (Fig. 6d). Long-term leaching experiments, performed at basic pH (= 9.5), demonstrated that no significant change in the initial concentration of phosphates took place within 1 week. Thus, all these experiments demonstrate that there are two tendencies related to the adsorption/desorption processes. The influence of the Fe/P mass ratio and the influence of the pH value in the reaction solution have opposite effects on phosphate desorption. A decrease in pH from 7.0 to 6.0 and an increase in the Fe/P mass ratio to 5:1 provided the best phosphate sorption. In future, if Fe(VI) is used for water decontamination at a water treatment plant (where the pH value of the treated water is often fixed), a careful increase in the Fe/P mass ratio could be used in order to achieve optimal phosphate removal.

Finally, despite the differences in the removal capability of phosphates under the *in-situ* and *ex-situ* treatment conditions, the P-bearing γ-Fe₂O₃/γ-FeOOH nanoparticles could be extracted under both conditions from the treated medium by an external magnetic field (see Fig. S2). In addition, as ferrate(VI) is a strong oxidizing agent, phosphorus in lower valence states in the compounds can be extracted by oxidation. Thus, a low sorbent-to-pollutant ratio, an efficiency at neutral pH and a relatively fast removal rate, oxidizing capability of ferrate(VI), an environmentally friendly nature of γ-Fe₂O₃/γ-FeOOH nanoparticles and reaction by-products, and a magnetic separation of the as-formed sorbents are viewed as significant advantages of ferrate(VI) employed as a highly functional compound for removal of various organic and inorganic elements/compounds.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305), the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (POST-UP project, number CZ.1.07/2.3.00/30.0004), and the support by the Technology Agency of the Czech Republic “Competence Centres” (TE01020218). The authors also acknowledge the assistance provided by the Research Infrastructure NanoEnviCz, supported by the Ministry of

Education, Youth and Sports of the Czech Republic under Project No. LM2015073. The authors thank Dr. Claudia Aparicio, Mrs. Jana Straska, and Mr. Martin Petr (all from the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Czech Republic) for the XRD, TEM, and XPS measurements of the solid samples, respectively.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.021>.

References

- Boily, J.F., Kozin, P.A., 2014. Particle morphological and roughness controls on mineral surface charge development. *Geochim. Cosmochim. Acta* 141, 567–578.
- Chen, D., Szostak, P., Wei, Z., Xiao, R., 2016. Reduction of orthophosphates loss in agricultural soil by nano calcium sulfate. *Sci. Total Environ.* 539, 381–387.
- Conley, D.J., 2012. Ecology: save the Baltic sea. *Nature* 486 (7404), 463–464.
- Darch, T., Blackwell, M.S.A., Hawkins, J.M.B., Haygarth, P.M., Chadwick, D., 2014. A meta-analysis of organic and inorganic phosphorus in organic fertilizers, soils, and water: implications for water quality. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (19), 2172–2202.
- Davis, T.W., Bullerjahn, G.S., Tuttle, T., McKay, R.M., Watson, S.B., 2015. Effects of increasing nitrogen and phosphorus concentrations on phytoplankton community growth and toxicity during planktothrix blooms in Sandusky Bay, Lake Erie. *Environ. Sci. Technol.* 49 (12), 7197–7207.
- European Commission Guidance Document on Eutrophication Assessment in the Context of European Water Policies: common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), 2009. Guidance Document No. 23, Technical Report 2009-030.
- Faridmarandi, S., Naja, G.M., 2014. Phosphorus and water budgets in an agricultural basin. *Environ. Sci. Technol.* 48 (15), 8481–8490.
- Gombos, E., Barkács, K., Felföldi, T., Vértés, C., Makó, M., Palkó, G., Záray, G., 2013. Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI) technology. *Microchem. J.* 107, 115–120.
- Goodwill, J.E., Jiang, Y., Reckhow, D.A., Gikonyo, J., Tobiason, J.E., 2015. Characterization of particles from ferrate preoxidation. *Environ. Sci. Technol.* 49 (8), 4955–4962.
- Hu, L., Page, M.A., Sigstam, T., Kohn, T., Mariñas, B.J., Strathmann, T.J., 2012. Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate(VI). *Environ. Sci. Technol.* 46 (21), 12079–12087.
- Jiang, J.Q., 2014. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2), 165–177.
- Jiang, S., Yuan, Z., 2015. Phosphorus flow pattern in the Chaohu Watershed from 1978 to 2012. *Environ. Sci. Technol.* 49 (24), 13973–13982.
- Johansson Westholm, L., 2006. Substrates for phosphorus removal – Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Res.* 40 (1), 23–36.
- Karlesla, A., De Vera, G.A.D., Dodd, M.C., Park, J., Espino, M.P.B., Lee, Y., 2014. Ferrate(VI) oxidation of β-lactam antibiotics: reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products. *Environ. Sci. Technol.* 48 (17), 10380–10389.
- Keeley, J., Smith, A.D., Judd, S.J., Jarvis, P., 2016. Acidified and ultrafiltered recovered coagulants from water treatment works sludge for removal of phosphorus from wastewater. *Water Res.* 88, 380–388.
- Kundu, S., Vassanda Coumar, M., Rajendiran, S.A., Rao, A. Subba, 2015. Phosphates from detergents and eutrophication of surface water ecosystem in India. *Curr. Sci.* 108 (7), 1320–1325.
- Lalley, J., Han, C., Mohan, G.R., Dionysiou, D.D., Speth, T.F., Garland, J., Nadagouda, M.N., 2015. Phosphate removal using modified Bayoxide® E33 adsorption media. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1 (1), 96–107.
- Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D.D., Nadagouda, M.N., 2016. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. *Chem. Eng. J.* 284, 1386–1396.
- Lee, Y., Zimmermann, S.G., Kieu, A.T., von Gunten, U., 2009. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environ. Sci. Technol.* 43 (10), 3831–3838.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Bolan, N.S., 2014. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (8), 847–907.
- Luo, Z., Strouse, M., Jiang, J.Q., Sharma, V.K., 2011. Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): a review. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subs. Environ. Eng.* 46 (5), 453–460.
- Park, H., Myung, N.V., Jung, H., Choi, H., 2009. As(V) remediation using electrochemically synthesized maghemite nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 11 (8), 1981–1989.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Filip, J., Marušík, Z., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2013. Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 47

- (7), 3283–3292.
- Prucek, R., Tucek, J., Kolarik, J., Huskova, I., Filip, J., Varma, R.S., Sharma, V.K., Zboril, R., 2015. Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environ. Sci. Technol.* 49 (4), 2319–2327.
- Sharma, V.K., Zboril, R., Varma, R.S., 2015. Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Acc. Chem. Res.* 48 (2), 182–191.
- Stow, C.A., Cha, Y., Johnson, L.T., Confesor, R., Richards, R.P., 2015. Long-term and seasonal trend decomposition of Maumee river nutrient inputs to Western Lake Erie. *Environ. Sci. Technol.* 49 (6), 3392–3400.
- Tucek, J., Zboril, R., Petridis, D., 2006. Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (4), 926–947.
- Wilfert, P., Kumar, P.S., Korving, L., Witkamp, G.J., Van Loosdrecht, M.C.M., 2015. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: a review. *Environ. Sci. Technol.* 49 (16), 9400–9414.

**D ZERO-VALENT IRON NANOPARTICLES
REDUCE ARSENITES AND ARSENATES TO
As(0) FIRMLY EMBEDDED IN CORE-SHELL
SUPERSTRUCTURE: CHALLENGING STRATEGY
OF ARSENIC TREATMENT UNDER ANOXIC
CONDITIONS**

Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core–Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions

Jiří Tuček,^{*,†} Robert Prucek,[†] Jan Kolařík,[†] Giorgio Zoppellaro,[†] Martin Petr,[†] Jan Filip,[†] Virender K. Sharma,^{†,‡} and Radek Zbořil^{*,†}

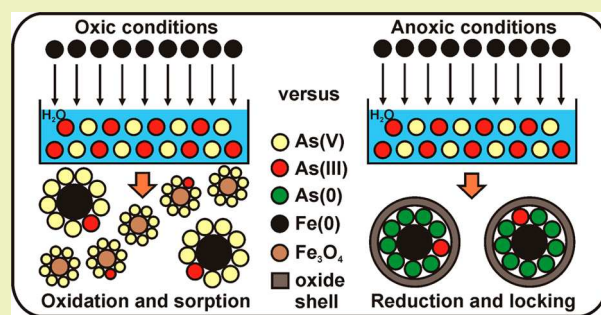
[†]Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic

[‡]Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Texas A&M University, 1266 TAMU, College Station, Texas 77843, United States

Supporting Information

ABSTRACT: Arsenites and arsenates are carcinogenic to humans and are typically removed from contaminated water using various sorbents. However, these treatment methods result in the secondary release of weakly bound As species and require large amounts of sorbents. Here, we introduce a groundbreaking method involving the use of oxidic-shell-free nanoscale zero-valent iron (OSF-nZVI) to treat arsenite/arsenate-polluted underground water. Under anoxic conditions, OSF-nZVI is capable to reduce As(III)/As(V) species to As(0) (up to 65% of total arsenic content). Thus, reduction synergistically contributes to sorption tuning suitably the chemical nature and isoelectric points of As species, thereby enhancing arsenic removal from an anoxic aqueous environment. More importantly, As species are locked between the Fe(0) core and iron(III) oxide outer shell. For comparison, the removal capability of OSF-nZVI is 2 times lower under oxic conditions, due to the complex redox mechanism resulting in exclusive sorption of As(III)/As(V) species onto the surface of oxidized OSF-nZVI particles. The unique strategy to treat arsenites/arsenates by their reduction to zero-valent arsenic with OSF-nZVI was also demonstrated in experiments with real polluted water. Results suggest that “green” reduction and firm immobilization of toxic As species through OSF-nZVI could provide environmentally friendly tool to treat arsenic-polluted underground water, a main source of highly contaminated drinking water worldwide.

KEYWORDS: Arsenite, Arsenate, Zero-valent iron nanoparticles, Reduction, Oxic and anoxic conditions, Groundwater, Water remediation



INTRODUCTION

Arsenic is classified as a carcinogenic element to humans and usually enters the human body via drinking water.^{1–4} It is released into water sources in the form of both As(III) species (i.e., arsenites such as H₃AsO₃, H₂AsO₃[−], HAsO₃^{2−}) and As(V) species (i.e., arsenates such as H₃AsO₄, H₂AsO₄[−], HAsO₄^{2−}) by natural processes such as weathering of rocks. However, anthropogenic activities such as mining, use of arsenical pesticides, herbicides, and fertilizers, industrial effluents from metallurgy, electronics, pharmaceuticals, and glass processing, and improper disposal of chemical wastes significantly raise levels of arsenic in natural waters in many countries.⁵ Consequently, recent reports have highlighted the emergence of arsenic poisoning of populations in Argentina, Chile, Mexico, and Taiwan.^{6–10} Furthermore, high levels of arsenic contamination of surface and drinking waters have been reported in Bangladesh, and regions of India, Nepal, and Vietnam, accompanied by increasing frequencies of arsenic poisoning

and hazardous conditions for both human and animal populations.^{11–19} In waters in these countries, arsenic concentrations may vary from ~50 to >3000 μg/L, far higher than the World Health Organization's recommended limit for drinking water (10 μg/L).²⁰

Unsurprisingly, given the health problems arsenic contamination of water causes, diverse approaches for removing arsenic have been explored including various techniques such as adsorption, coagulation/filtration, ion exchange, photo-oxidation, reverse osmosis, membrane, nanofiltration, and conventional iron/manganese removal processes; here, adsorption is viewed as one of the most affordable, cheap, and effective methods.²⁰ Within these technologies, many (nano)materials of various chemical nature have been investigated/tested for

Received: November 8, 2016

Revised: February 16, 2017

Published: February 21, 2017

arsenic removal. These (nano)materials include surface-modified carbon black,²¹ mixed aluminum/iron hydroxides,²² nanostructured iron/chromium mixed oxides,²³ polymetallic sea nodules,²⁴ iron oxide-coated sand,²⁵ ferrihydrite,²⁶ granular iron,²⁷ and micro- and nanosized particles of various iron oxide phases.^{28–31} To enhance the efficiency of arsenic removal from environment, specifically tailored materials^{32,33} have been designed, prepared, and tested including, for example, monodispersed Fe₃O₄ nanocrystals,³⁴ mesoporous alumina,³⁵ hybrids composed of Fe₃O₄ and reduced graphene oxide sheets,³⁶ thiol functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles,³⁷ graphene oxide/ferric hydroxide composites,³⁸ superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles,³⁹ hierarchical zeolitic imidazolate frameworks,⁴⁰ Prussian blue nanocubes,⁴¹ mesoporous MnO₂,⁴² graphene-based macrostructures,⁴³ and ferrate(VI).⁴⁴ Among all (nano)materials designed for treatment technologies, sorbents based on iron oxide platform hold a paramount position and are heavily explored in environmental applications due to a high abundance, environmentally friendly character, and low cost of iron oxides. In general, it is known that arsenic removal depends on the oxidation state of As species and the adsorption capacity of the adsorbent toward As species. Hence, tuning the size, structural, and physicochemical features of the sorbent and altering the oxidation state of As species during their removal are viewed as potential strategies to increase the removal efficiency. However, the effect of simultaneous reduction and sorption on removal efficiency of toxic compounds has not been addressed in literature in a sophisticated manner.

Nanoscale zero-valent iron (nZVI; Fe(0)) is widely recognized as a material with a high potential utility for environmentally friendly treatment of groundwater. In tests with various waters, nZVI has successfully removed toxic organic and inorganic elements and compounds including azo dyes, chlorinated hydrocarbons, nitroaromatics, nitroamines, alkaline earth metals (such as barium and beryllium), transition metals (such as chromium, cobalt, copper, lead, nickel, zinc, and cadmium), metalloids (such as selenium and arsenic), and also cyanobacteria.^{32,45–48} nZVI is a powerful reductant with a reduction potential of -0.447 V (Fe/Fe(II)).⁴⁹ Because the potential of the As(V)-to-As(0) reaction is 0.499 V, the reduction of As(V) by Fe(0) is thermodynamically possible.^{49,50} Indeed, some studies experimentally reported the reduction of As(V) to As(III) or even to As(0);^{51–57} in most cases, the reduction of As(V) by nZVI proceeded very slowly over a long period of time (30 days and more). Thus, As species are typically removed through adsorption on iron-oxide (hydroxide) particles, which are formed after Fe(0) oxidation to Fe(II) and Fe(III) species as it occurs far more favorable than reduction especially in environments with presence of dissolved oxygen. However, to remove As(III) or As(V) species by nZVI completely, high nZVI-to-As mass ratios have been reported ranging from 50 to 2000.^{52,53,57–59} Despite the excess of nZVI, the time needed for arsenic removal varied from several hours to several days. Those results indicated that the removal capability of nZVI depends strongly on the particle size, degree of surface oxidation (i.e., the thickness of the surface oxidic shell, which decreases the reduction capability of nZVI), charge, and radius of sorbate, solvation, and complexation.

In this work, we focused on identification and chemical description of mechanisms governing removal of arsenites and arsenates by nZVI particles under oxic and anoxic conditions.

The reaction pathways were studied employing ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Here, it should be stressed that it is the first report when nZVI particles without a compact oxidic shell were used for the study of arsenic removal. Under anoxic conditions, removal of As species proceeded with an enhanced efficiency with one of the highest sorption capacities of nZVI particles reported so far in the literature. Two pathways have been suggested via which As species are reduced even to As(0) and removed from the aqueous medium under anoxic conditions. The results confirm the unique capability of nZVI particles without oxidic shell to treat arsenic-polluted underground water, a source of drinking water via which arsenic frequently enters human bodies.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals. For removal experiments, NaAsO₂ ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) and Na₂HAsO₄·7H₂O (99.995%, Sigma-Aldrich) were used as As(III)- and As(V)-containing compounds, respectively. Calibration standards for atomic absorption spectroscopy (AAS) were formulated using As₂O₃ (99.995%, Sigma-Aldrich). Two types of nZVI were used. One (referred to as oxidic-shell-free nZVI: OSF-nZVI) was the commercial Nanofer 2SP product from NANO IRON, Ltd. (Rajhrad, Czech Republic), prepared by thermal reduction of iron oxide powder under hydrogen gas.⁶⁰ The Fe(0) nanopowder, without surface modification, was kept in a steel container under a dry inert-nitrogen atmosphere. The other type of nZVI was surface-passivated Nanofer Star (also from NANO IRON company), consisting of Fe(0) particles encapsulated in a thin (4 nm) iron oxide shell composed of Fe₂O₃, referred to as Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles, prepared as previously described elsewhere.⁶¹ The solutions were prepared with deionized water (18 M Ω -cm, Millipore). All chemicals were used without further purification.

Real Water Sample. The real contaminated water sample was provided by Aecom CZ, Ltd. (Prague, Czech Republic), from an underground water source in the Czech Republic. Chemical analysis of the sample revealed the presence of various cations (88.2 mg/L in total) and anions (265 mg/L in total), including chlorides (24.9 mg/L), nitrates (94.4 mg/L), phosphates (131 μ g/L), sulfates (50 mg/L), and arsenites (110 μ g/L) as main contaminants and Ca(II) (59 mg/L), Mg(II) (13 mg/L), and Na(I) (13 mg/L) as background electrolytes, just to name a few. The electrical conductivity (at 25 °C) and pH of the real water sample were 50.1 mS/m and 7.58, respectively.

Tests of Arsenic Removal Ability of OSF-nZVI and Fe(0)/Fe(III) Core/Shell Nanoparticles. The ability of OSF-nZVI to remove arsenite and arsenate species was investigated under oxic and anoxic conditions (the latter obtained by bubbling nitrogen through aqueous solutions maintained throughout the experiments in a nitrogen-saturated glovebox) designed to simulate surface water and groundwater environments, respectively. OSF-nZVI was kept under anoxic conditions in a glovebox prior to the experiments. For experiments under oxic conditions, suitable amounts of OSF-nZVI were added to reaction solutions, containing As species, immediately after removal from the glovebox, whereas those under anoxic conditions were performed under nitrogen atmosphere in the glovebox. The experiments were all performed at room temperature. Na₂HAsO₄ or NaAsO₂ was added to obtain solutions containing 10 mg/L of As, then OSF-nZVI or Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles were dispersed, by shaking, in Erlenmeyer flasks containing 200 mL portions (final volume) of the solutions. After 24 h of shaking (or some other duration when determining As removal kinetics), the mixtures were filtered through 0.45- μ m syringe filters. The residual arsenic concentration was determined, using the AAS method, immediately after separating the formed precipitate from each solution. The reproducibility of data was confirmed via triplicate experimental runs. After separation, samples of OSF-nZVI or Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles with aqueous solutions of As species

were dried overnight, under a N₂ gas flow, in an evacuated desiccator at laboratory temperature.

In all the experiments determining the residual arsenic concentration in the As(III)- and As(V)-containing solutions treated with OSF-nZVI or Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles, AAS technique was employed. In a first experimental series, the influence of Fe/As mass ratio on arsenic removal was investigated (under both oxic and anoxic conditions), with a fixed arsenic concentration (10 mg/L) by adjusting the amounts of OSF-nZVI added to the solutions to obtain iron concentrations ranging from 10 to 300 mg/L at pH ≈ 7. Subsequently, the kinetics of arsenic removal, under both oxic and anoxic conditions, was determined at a fixed concentration (100 mg/L) of OSF-nZVI. These experiments were performed at pH ≈ 7. When necessary, in the concentration and kinetics study, pH was controlled and maintained by 2% HCl solution during the whole period of the experiment. The effect of pH on the removal efficiency of arsenites and arsenates (10 mg/L) by OSF-nZVI was then determined using test solutions with pH ranging from ~5 to ~9.5, obtained by adding 2% HCl or NaOH solutions, and a fixed concentration (200 mg/L) of OSF-nZVI under both oxic and anoxic conditions. In concentration and pH experiments, the residual arsenic concentration, after separation of precipitates, was determined 24 h after OSF-nZVI was added to the As(III)- or As(V)-containing solutions. For kinetics study, the residual arsenic concentration in the As(III)- or As(V)-containing solutions treated with OSF-nZVI was evaluated at a given time within a time span of 0 to 24 h and 0 to 166 h for oxic and anoxic conditions, respectively.

The same setup was used in experiments with Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles to assess the effects of varying Fe/As concentration and monitor the kinetics of arsenite and arsenate removal under anoxic conditions. Specifically, amounts of Fe(0)/Fe(III) added were adjusted to obtain iron concentrations ranging from 12.5 to 300 mg/L at 10 mg/L of As (pH ≈ 7) and an Fe/As mass ratio of 10:1 (pH ≈ 7), respectively; the residual arsenic concentration in the solutions was again measured after 24 h in the concentration study and at a given time within a time span of 0 to 24 h in kinetics experiments. The results were compared with those obtained in the experiments with OSF-nZVI.

To evaluate the effects of the Fe/As mass ratio in real polluted water on the removal efficiency of OSF-nZVI under anoxic conditions, varied amounts of OSF-nZVI were added to a solution of the real water sample containing a fixed As content (~110 μg/L). The Fe/As mass ratio was varied from 1.25 to 30 and pH adjusted to ~7 by 2% HCl solution; the residual arsenic concentration in the solutions was again measured after 24 h. The kinetics of arsenic removal from the real water sample was, under anoxic conditions, determined at an Fe/As mass ratio of 10:1, pH ≈ 7, and at a given time within a time span of 0 to 24 h.

Characterization Techniques. The arsenic concentration was determined by the electrothermal atomization (ETA)-AAS technique, using a graphite furnace (ContrAA 600; Analytik Jena AG, Germany), equipped with a high-resolution Echelle double monochromator (spectral bandwidth of 2 pm at 200 nm). A xenon lamp was used as a continuum radiation source and an absorption line corresponding to a wavelength of 193.696 nm was used for the analysis. The detection limit of ETA-AAS technique was 10 ppb.

The oxidation state and speciation of arsenic adsorbed on solid precipitates as well as purity of OSF-nZVI were determined by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using a PHI VersaProbe II spectrometer (Physical Electronics), equipped with an Al K_α source (15 kV, 50 W). All XPS patterns were acquired at room temperature (22 °C) under a partial vacuum (1.4 × 10⁻⁷ Pa). High-resolution XPS patterns were collected by setting the pass energy to 23.5 eV and the step size to 0.2 eV. These spectra were analyzed using the MultiPak (Ulvac-PHI, Inc.) program. The binding energy values were all referenced to the C 1s peak at 284.8 eV.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were collected on a PANalytical X'Pert PRO diffractometer in the Bragg-Brentano geometry with iron-filtered Co K_α radiation (40 kV, 30 mA), equipped with an X'Celerator detector and programmable divergence

and diffracted beam antiscatter slits. Samples were spread on a zero-background Si slides and step-scanned in the 2θ range of 10–110° in steps of 0.017° for 720 s per step. Commercially available SRM640 (Si) and SRM660 (LaB₆) standards from NIST (National Institute of Standard and Technologies) were used to evaluate the line positions and instrumental line broadening, respectively. The crystalline phase identification and Rietveld refinement was performed employing the High Score Plus (PANalytical) software in conjunction with the PDF-4+ and ICSD databases.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at 77 K up to the saturation pressure of nitrogen (molecular cross-sectional area of 0.162 nm²) with the static volumetric technique on an Autosorb-iQ-C analyzer (Quantachrome). Prior to the measurements, degassing was applied at room temperature for 12 h to reach a pressure below 0.001 Torr. Specific surface areas were calculated using the multipoint BET (Brunauer-Emmet-Teller) model. The best fits were obtained using adsorption data in the relative pressures (*p/p*₀) of 0.08–0.25.

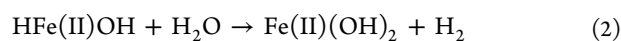
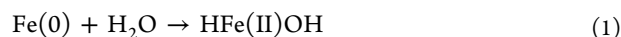
Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained on a Hitachi SU6600 microscope with an accelerating voltage of 15 kV and equipped with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) device from Thermo Noran System 7 with an Si(Li) detector. The acquisition time was set to 300 s. Purified water was added to an Eppendorf tube with the samples inside and ultrasonified for 5 min.

All transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed with a JEOL JEM-2010 transmission electron microscope equipped with a LaB₆ cathode operated at an accelerating voltage of 160 kV with a point-to-point resolution of 0.194 nm. A drop of high-purity distilled water was placed onto a holey carbon film supported on a copper-mesh TEM grid (SPI Supplies, U.S.A.) and air-dried at room temperature. The dimensions of the nanoparticles were measured using the ITEM program. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained using a HRTEM TITAN 60-300 microscope with an X-FEG type emission gun, operating at 80 kV; it is equipped with a Cs image corrector and a detector providing scanning transmission electron microscope/high-angle annular dark-field imaging (STEM/HAADF) option, and its point resolution is 0.06 nm in the TEM mode. Elemental chemical mappings were obtained by combining STEM and EDS technique. For HRTEM, STEM/HAADF, and STEM/EDS analyses, powder samples were dispersed in ethanol and ultrasonicated for 5 min. One drop of the resulting suspension was then placed on a copper grid covered with a holey carbon film and allowed to dry at room temperature.

Transmission ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were collected using a Mössbauer spectrometer operating in constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ⁵⁷Co(Rh) source. For low-temperature (5 K) measurements, the samples were placed in the chamber of a cryomagnetic system (Oxford Instruments). The acquired ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were fitted using the MossWinn software after enhancing the signal-to-noise ratio through a statistical approach combining a previously published procedure⁶² and routines implemented in the MossWinn program. Isomer shift values were referred to α-Fe foil at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

It is well accepted that removal of pollutants by nZVI typically involves chemical reduction. Under anoxic conditions, nZVI reacts with water via the following two-step reaction (eq 1 and eq 2), i.e.,⁶⁰



Therefore, reagents such as surface of iron, Fe(II) ions, and molecular hydrogen have the ability to reduce toxic species. However, under oxic conditions, dissolved oxygen triggers corrosion of nZVI (eq 3 and eq 4), i.e.,⁶³

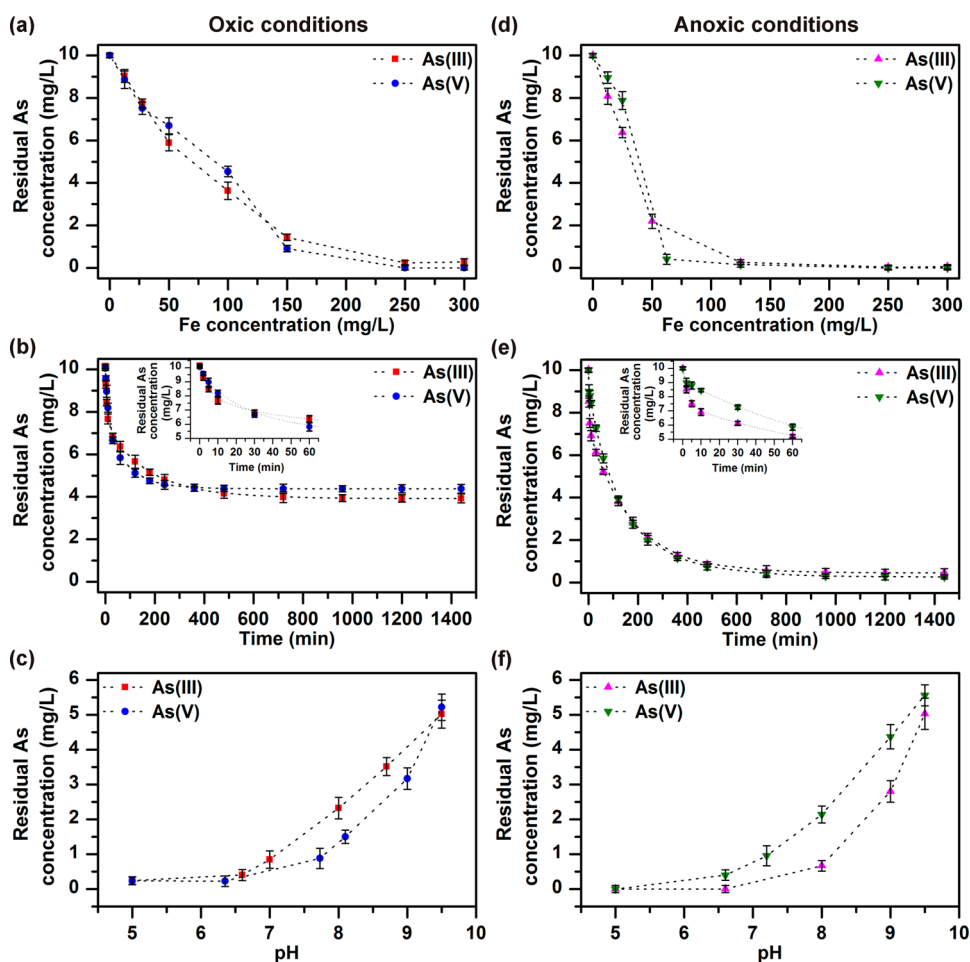
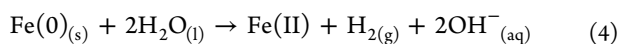
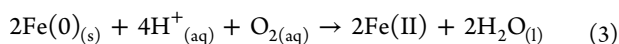
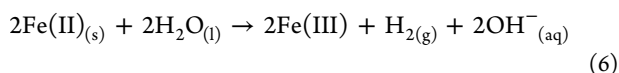
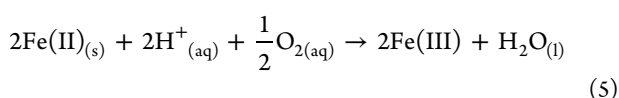


Figure 1. Dependence of residual arsenic concentration on the amount of OSF-nZVI added (at pH \approx 7 and reaction time of 24 h) under (a) oxidic and (d) anoxic conditions. Kinetics of removal of As(III) and As(V) species by OSF-nZVI (at pH \approx 7 and Fe/As = 10:1) under (b) oxidic and (e) anoxic conditions. Dependence of residual arsenic concentration on the pH of the reaction mixture (at Fe/As = 20:1 and reaction time of 24 h) under (c) oxidic and (f) anoxic conditions. The insets in panels b and e show the time dependence of removal of As(III) and As(V) species by OSF-nZVI within the time interval from 0 to 60 min. The dot lines are guides for eyes.



Fe(II) may participate in further oxidative reactions (eq 5 and eq 6), i.e.,⁶³



Various precipitates, such as Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH, Fe₃HO₈·4H₂O, and green rusts, may form during corrosion reactions.⁶³ These precipitates serve as sorbents only.

To treat arsenites and arsenates, nZVI particles, free of surface oxygen functionalities, were exploited. The comprehensive data provided in Figure S1 and Figure S2 in the Supporting Information clearly proved no core/shell structure of OSF-nZVI, excluding formation of compact oxidic shell on the surface of OSF-nZVI and presence of other impurities. The average particle size was found to be around 70 nm and the specific surface area of OSF-nZVI particles was estimated to be

\sim 25 m²/g (see Figure S1 and Figure S2 in the Supporting Information).

In the first experiments, we assessed the effects of Fe/As mass ratio on arsenic removal efficiency under oxidic and anoxic conditions at pH \approx 7. As shown in Figure 1a,d, lower Fe/As mass ratios were needed for a complete removal of As(III) and As(V) species under anoxic conditions (\sim 12:1 and \sim 10:1, respectively) than under oxidic conditions (20:1 and 18:1, respectively). Thus, arsenic removal by OSF-nZVI is more efficient in an anoxic environment than in an oxidic environment.

After the effect of OSF-nZVI amount on the removal efficiency of As species was determined, the kinetics of their removal under oxidic and anoxic conditions was evaluated. The initial concentrations of OSF-nZVI and arsenic were set to 100 and 10 mg/L, respectively, providing an Fe/As mass ratio of 10:1, while the pH was maintained at \sim 7 (a typical value for both surface and underground water). As shown in Figure 1b,e, under oxidic conditions, the removal of As(III) and As(V) species by OSF-nZVI was incomplete (only 60% of arsenic had been removed 24 h after addition of OSF-nZVI to the As-containing aqueous solution). However, in the anoxic environment, both As(III) and As(V) species were completely removed within 24 h after OSF-nZVI addition. Moreover, the zoom of the kinetics data confirmed that within the first 60 min, the removal rate

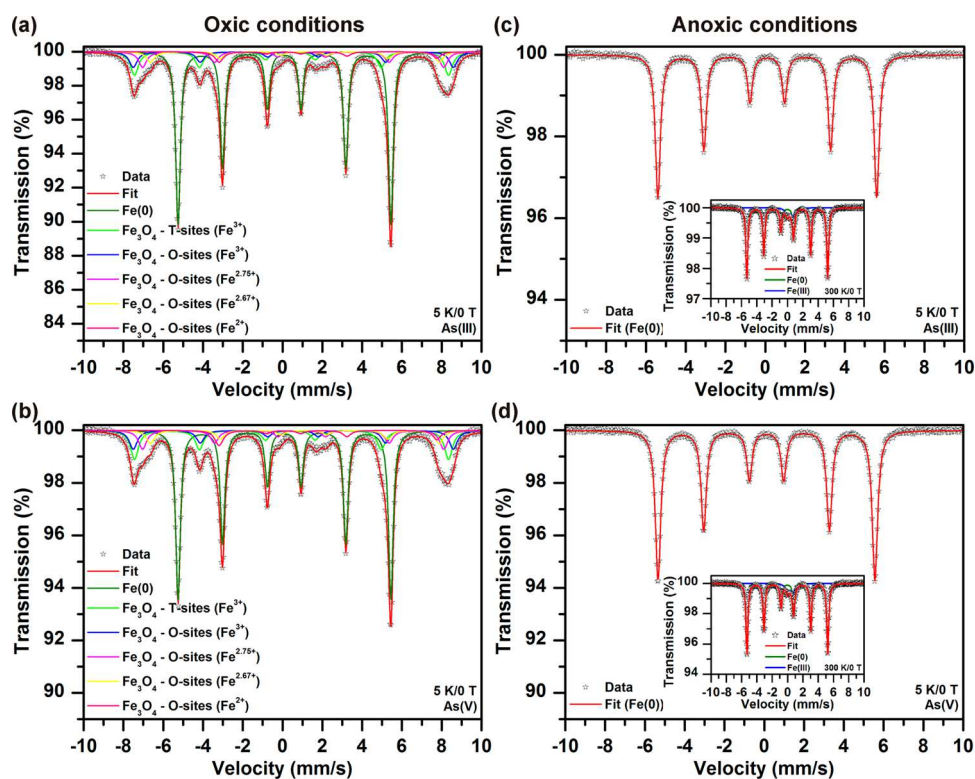


Figure 2. Low-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of the As(III)- and As(V)-containing samples treated with OSF-nZVI under (a, b) oxidic and (c, d) anoxic conditions. The insets in panels c and d show ^{57}Fe Mössbauer spectra, recorded at room temperature, for the samples obtained under anoxic conditions. $\text{Fe(0)/As(III)} = \text{Fe(0)/As(V)} = 20:1$, $\text{pH} \approx 7$, and reaction time of 24 h.

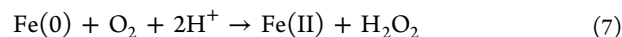
was slightly faster for As(III) species than for As(V) species as reported earlier,⁵⁷ most probably due to different adsorption capacity of OSF-nZVI, particular oxidized/reduced As species, and formed sorbents after reaction with arsenites and arsenates under oxidic and anoxic conditions.

The capacity of iron oxide to take up As species is usually influenced by the pH of the solution.^{64,65} As clearly shown in Figure 1c,f, reducing the pH value from 9.5 to 5 improved the efficiency of arsenic removal from 40–50% (under oxidic conditions) or 30–40% (under anoxic conditions) to 100%. More importantly, at typical pH values for real groundwater (7–8), the efficiency of arsenic removal ranged from 80–90%.

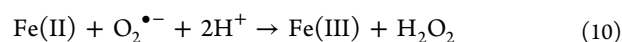
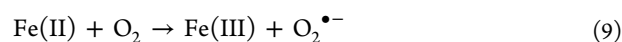
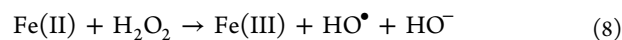
The observed difference in the removal capability of OSF-nZVI under oxidic and anoxic conditions testified distinct physicochemical processes driving the removal of arsenites and arsenates from the aqueous solutions. Thus, to explore the mechanisms involved, the reaction products formed under both sets of conditions were characterized in details, in experiments with the Fe/As mass ratio, pH, and reaction duration optimized according to results from the analysis of Fe concentration effects (20:1, ~7, and 24 h, respectively). To identify iron-containing phases, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was employed. The acquired ^{57}Fe Mössbauer spectra of As(III)- and As(V)-containing samples treated by OSF-nZVI under oxidic and anoxic conditions are shown in Figure 2, and values of the Mössbauer hyperfine parameters obtained from fitting the respective Mössbauer spectra are listed in Table S1 in the Supporting Information. The ^{57}Fe Mössbauer spectra for products formed under anoxic conditions (see Figure 2c,d) confirm that Fe(0) is the dominant phase (sextet component) and reveal the evolution of iron(III) oxide (doublet component) as a minor phase. The doublet is indicative of superparamagnetic behavior,

which is typical of minute iron(III) oxide nanoparticles (with sizes lower than 15 nm) or a tiny iron(III) oxide shell covering Fe(0) nanoparticles. In contrast, the ^{57}Fe Mössbauer spectra of samples obtained under oxidic conditions (see Figure 2a,b) are very complex with spectral components corresponding to Fe(0) and Fe_3O_4 . The ^{57}Fe Mössbauer spectra indicate that corrosion of OSF-nZVI is heavily pronounced under oxidic conditions than under anoxic conditions, manifested by the formation of Fe_3O_4 surface shell or Fe_3O_4 nanoparticles straightly, which act as sorbents for removal of As(III) and As(V) species from the oxygen-rich aqueous medium.

The significant suppression of the reduction capacity of OSF-nZVI under oxidic conditions was further revealed by measured high-resolution As 3d XPS patterns (see Figure 3a,b); arsenic in the As(III)- and As(V)-containing samples was found to be dominantly in the +5 oxidation state (see Table 1). In oxygen-containing environments, Fe(0) nanoparticles form hydrogen peroxide via the reaction given by eq 7



Hydrogen peroxide combines with Fe(II) and Fe(III) corrosion products of nZVI, thereby generating hydroxyl and superoxide radicals via the Fenton reaction (eqs 8–10), i.e.,^{66,67}



These radicals are viewed as oxidants and are considered responsible for oxidation of As(III) to As(V) when arsenite is treated by nZVI. In other words, under oxidic conditions,

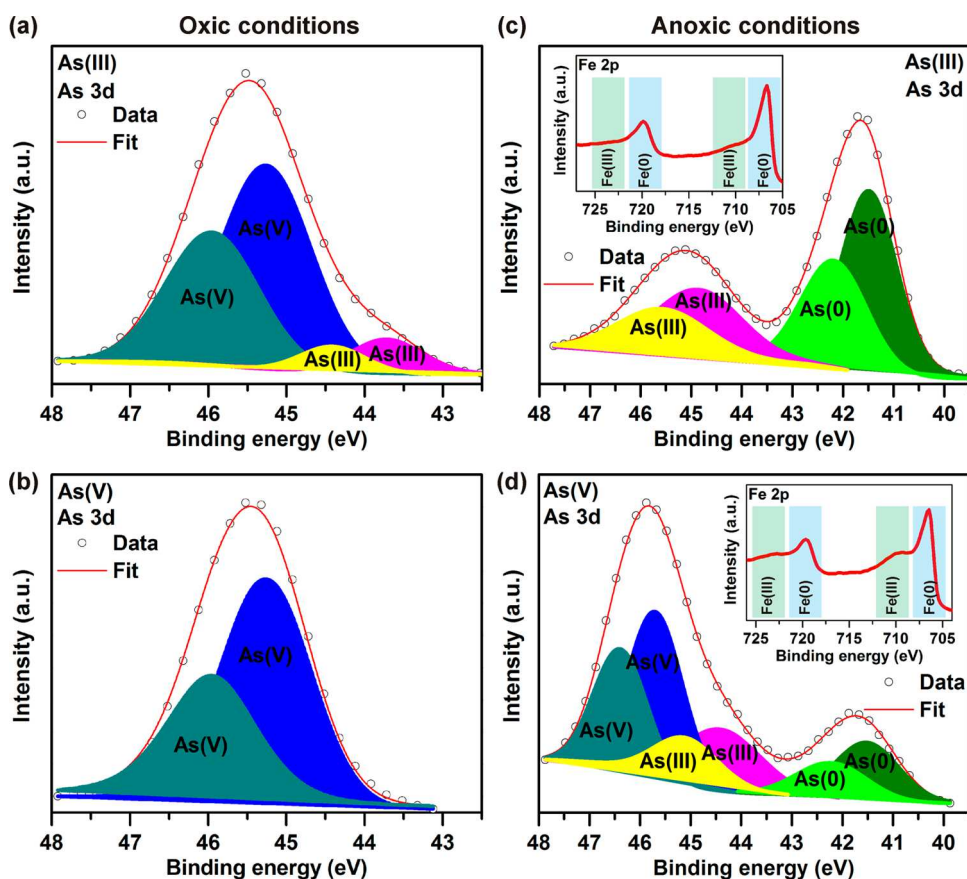


Figure 3. High-resolution As 3d XPS patterns of As(III)- and As(V)-containing samples treated by OSF-nZVI under (a, b) oxic and (c, d) anoxic conditions. The insets in panels c and panel d show the high-resolution Fe 2p XPS pattern with indication of Fe(0) and Fe(III) species. Fe(0)/As(III) = Fe(0)/As(V) = 20:1, pH \approx 7, and reaction time of 24 h.

Table 1. Atomic Percentage of As(0), As(III), As(V), Fe(0), and Fe(III) Species in the Samples after Reaction of OSF-nZVI with As(III)- and As(V)-Containing Solution in an Oxic and Anoxic Environment

removing agent	arsenic type	condition	As(0) \pm 1 (at.%)	As(III) \pm 1 (at.%)	As(V) \pm 1 (at.%)	Fe(0) \pm 1 (at.%)	Fe(III) \pm 1 (at.%)
OSF-nZVI	As(III)	oxic		12	88	55	45
OSF-nZVI	As(V)	oxic			100	51	49
OSF-nZVI	As(III)	anoxic	65	35		87	13
OSF-nZVI	As(V)	anoxic	21	28	51	77	23

corrosion of nZVI (or OSF-nZVI) and formation of Fe₃O₄ nanoparticles play a dominant role in the removal of As(III) and As(V) species from aqueous solutions. The removal then involves sorption on the nanoparticles' surfaces. The presence of unreacted As(III) species, appearing in the high-resolution As 3d XPS patterns in Figure 3a can be explained in terms of their sorption on very small Fe₃O₄ nanoparticles formed after corrosion of OSF-nZVI prior undergoing oxidation reaction promoted by hydroxyl and superoxide radicals.

In contrast, high-resolution As 3d XPS patterns of samples formed under anoxic conditions show reduction of As species to those with the 3+ oxidation state or even to As(0) (see Figure 3c,d and Table 1). Moreover, the occurrence of a peak corresponding to Fe(III) (see high-resolution Fe 2p XPS patterns in insets in Figure 3c,d) further confirms formation of an iron(III) oxide phase in anoxic environments, as revealed by the respective ⁵⁷Fe Mössbauer spectra.

According to a proposed mechanism of As(III) removal under anoxic conditions,^{51–57} initial breakage of As–O bonds in arsenite molecules upon adsorption to a nZVI surface is

followed by further reduction and diffusion of arsenic through the very thin layer of iron oxide formed at the nZVI surface. This process results in the formation of an intermetallic phase of As(0), with an nZVI core, i.e., an FeAs alloy.^{54–56} However, in our case, removal of As(III) and As(V) species under anoxic conditions we applied appears to proceed via a different manner. No spectral components corresponding to FeAs alloy or Fe(0) enriched with As were detected in the ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of samples incubated under these conditions. Furthermore, no clear peaks associated with the As–Fe bond were identified in the high-resolution XPS patterns of respective samples. Instead, HRTEM images and STEM/EDS chemical mapping (see Figure 4) revealed a core–shell particle architecture, with a core composed of Fe(0) and a double shell with inner and outer regions composed exclusively of As and iron(III) oxide, respectively.

Figure 5 summarizes the two possible pathways by which electron transfer between OSF-nZVI and arsenite and/or arsenate pollutants occurs under anoxic conditions. From the pathway A, the direct electron transfer between Fe(0) and

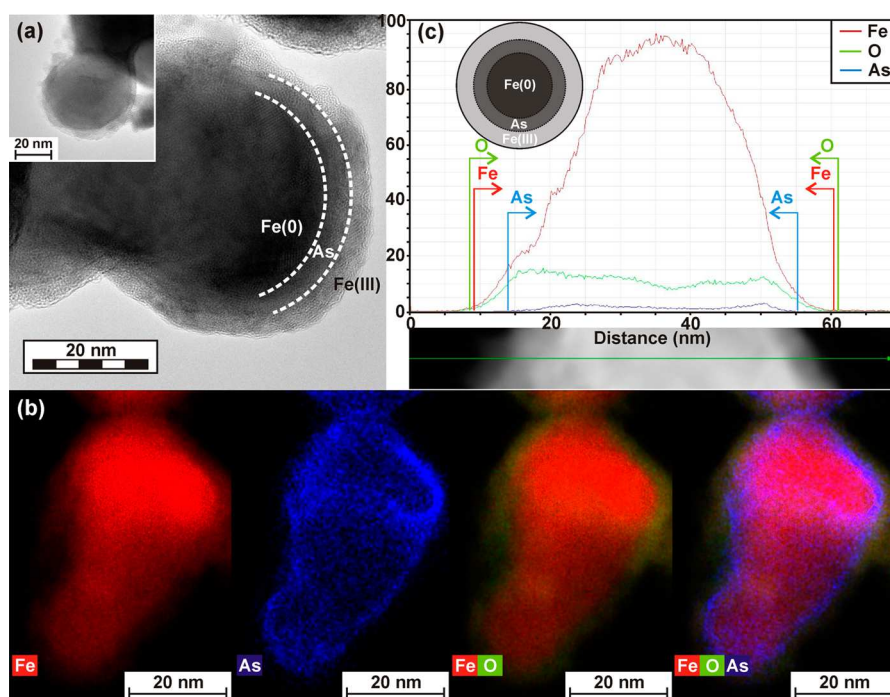


Figure 4. (a) Representative HRTEM image of the sample dried after reaction of As(III) and/or As(V) species with OSF-nZVI under anoxic conditions showing formation of a core–shell architecture. (b) EDS chemical mapping of the Fe(0)/As/iron(III) oxide core–shell nanoparticles, showing the Fe(0) core, As attached to the surface of Fe(0) nanoparticles and iron(III) oxide phase covering the adsorbed As. (c) Line profile showing the firm locking of As between the Fe(0) core and iron(III) oxide outer shell.

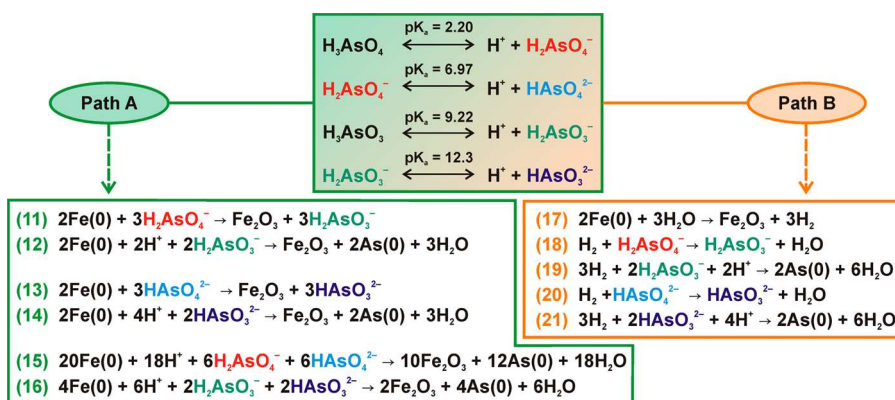


Figure 5. Two possible pathways (Path A and Path B) for As(III) and As(V) reduction to As(0) by OSF-nZVI under anoxic conditions. Note: Fe_2O_3 is used to represent an iron oxide phase produced from Fe(0) reacting with arsenite/arsenate, i.e., to specify any possible iron oxide/hydroxide that could be formed under particular pH/redox conditions.

H_2AsO_4^- or HAsO_4^{2-} leads to the formation of reduced arsenite species (H_2AsO_3^- or HAsO_3^{2-}) together with development of the iron oxide/hydroxide phase(s) (see eq 11 and eq 13 in Figure 5, respectively). Further reduction of As(III) species to As(0) requires, in addition to Fe(0), the supply of protons (see eq 12 and eq 14 in Figure 5); hence, the overall reactions that lead to formation of As(0) are expected to become more effective in acid environments and inhibited at basic pH. This is evidenced by drawing the global redox equations for arsenite (see eq 16 in Figure 5) and arsenate (eq 15 in Figure 5) reduction to As(0). The pathway B illustrates the alternative route by which arsenite/arsenate removal is carried out by Fe(0) under anoxic conditions. In the pathway B, no direct electron transfer occurs between Fe(0) and the As(III)/As(V) pollutants, and the reducing equivalents are provided via eq 17, in the form of H_2 , following the oxidation of

Fe(0) to Fe(III) in H_2O . Similarly to the pathway A, reduction of arsenite species to As(0) requires supply of protons (see eq 19 and eq 21 in Figure 5) alongside with the reducing equivalents (from H_2). At present, it is not possible to clearly discriminate which pathway is dominant and followed in the reduction process of As(III) and As(V) species. However, both routes (A and B) support well the experimental findings shown in Figure 1f, in terms of increasing amount of residual As(III) and As(V) at pH > 7, as well as the HRTEM results (see Figure 4) and the ^{57}Fe Mössbauer spectra analysis, where formation of the iron(III) oxide phase is observed upon As(III) or As(V) reduction to As(0) (see Figure 2c,d).

The firm locking of arsenic between the Fe(0) core and iron(III) oxide shell was further confirmed by monitoring the residual arsenic concentration in the As(III)- and As(V)-containing solutions treated with OSF-nZVI for 1 week (see

Figure S3 in the Supporting Information). Within the experimental error of the AAS technique, no arsenic traces were detected after 1 week in the simulated anoxic environment. Moreover, it is supposed that the diffusion rate of As(0) is several orders of magnitude lower compared to As(III) and As(V) species, disadvantaging, to some extent, its release back to the environment. Therefore, in contrast to the oxygen-rich medium, removal of As(III) and As(V) species under anoxic conditions involves reduction of As species and their firm locking.

Thus, different scenarios have been proposed to describe removal pathways of arsenites and arsenates in an oxic and anoxic environment. It is well-known that the sorption process depends on several parameters such as surface area of the particles, charge and radius of sorbate, solvation and complexing, pH of solution, type of sorbent, concentration of ion in a solution, and presence of organic compounds. As the size of OSF-nZVI particles and, hence, their surface area are identical within the batches, the sorption capacity is dominantly driven by the surface state of the sorbent and adsorbent. Under anoxic conditions, the reduction both changes the oxidation state of As species (from As(V) to As(III) and to As(0)) and promotes transformations among various As(III) species (i.e., H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}) and As(V) species (i.e., H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}). Each As species then shows a different isoelectric point at a given pH (see Figure 5) and, hence, different tendency to sorption on the surface of OSF-nZVI particles. It is thus speculated that the reduction encourages formation of such As species with a favorable isoelectric point increasing their sorption. Under oxic conditions, due to excess of dissolved oxygen, corrosion of nZVI particles is much kinetically favored over reduction; depending on the particle size, either a compact oxidic shell of Fe_3O_4 nature or Fe_2O_3 nanoparticles are formed significantly restricting or completely abolishing the reduction capability of nZVI. In this case, the isoelectric point of Fe_3O_4 oxidic shell is not so suitable for sorption of particular As species present in the aqueous solution. It is hypothesized that other factors, specified above, do not play a significant role on the sorption process.

The relevance of preferentially using OSF-nZVI in anoxic environments is corroborated by sorption capacity calculations from both Fe/As concentration data and kinetics data employing both the Langmuir adsorption model and the pseudo-second-order kinetic rate equation at the statistically satisfactory level. The adsorption capacities for the As(III) and As(V) species under anoxic conditions (>150 mg/g, see Table 2) are among the highest ever reported for iron- and iron-oxide-based systems.^{36,58,68–78} The corresponding capacities under oxic conditions are significantly (~50%) lower (>75 mg/g,

see Table 2), in accordance with the results of examination of Fe(0) concentration effects.

To determine the shell's effect on arsenic removal under anoxic conditions, OSF-nZVI particles were intentionally oxidized,⁶¹ resulting in the formation of an encapsulating ~4 nm thick iron(III) oxide shell around Fe(0) core of the nanoparticles (see Figure S4 and Figure S5 in the Supporting Information). Analysis of As(III)- and As(V)-removal ability of nanoparticles with this architecture in the anoxic environment showed that Fe/As mass ratios of 27:1 and 23:1 were required for complete removal of the As(III) and As(V) species, respectively (see Figure 6a). These ratios are significantly higher than those required when using nZVI without an oxidic shell. Covering the reactive surface of nZVI particles with an iron(III) oxide layer also reduced their sorption capacity (to ~60 mg/g, see Table 2) compared to that of OSF-nZVI under anoxic conditions.

The distinct treatment mechanism of Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles, compared to that of OSF-nZVI particles, was further manifested in the removal kinetics (see Figure 6b). At Fe/As = 10:1, As(III) and As(V) species were not completely removed from the aqueous environment, leaving ~60% of As in the solution after 24 h. Therefore, to elucidate the processes governing arsenic removal by Fe(0)/Fe(III) nanoparticles under anoxic conditions, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and XPS technique were employed (see Figure 6c,d). The room-temperature ⁵⁷Fe Mössbauer spectra acquired for samples of both As(III)- and As(V)-polluted water treated with Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles (Fe/As = 20:1, pH ≈ 7, and reaction time of 24 h) are composed of two spectral contributions: a sextet corresponding to the Fe(0) core and a doublet associated with the iron(III) oxide shell (see Table S1 in Supporting Information). However, the isomer shift ($\delta = 0.42$ mm/s) and quadrupole splitting ($\Delta E_Q = 1.08$ mm/s) values are higher than those reported for both crystalline and amorphous iron(III) oxide ($\delta = 0.31\text{--}0.36$ mm/s and $\Delta E_Q = 0.65\text{--}0.90$ mm/s at room temperature). Moreover, the high-resolution As 3d XPS pattern of the sample obtained after treatment by Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles confirms that As(V) species were only partially reduced to As(III) (see inset in Figure 6d). The δ and ΔE_Q values, higher than those for Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles before treatment, and low reduction capability of these nanoparticles indicate that As(III) and As(V) species diffuse (partially) through the thin iron(III) oxide shell toward the Fe(0) core/Fe(III) shell interface. However, the As(III) species were not reduced to As(0) (see inset in Figure 6c), due to either limited diffusion proclivity of As(III) or low reduction power of the Fe(0)/Fe(III) interface. The effectiveness of diffusion is assumed to decline with increasing thickness of the iron(III) oxide layer, accompanied by increasing reliance on sorption to the iron(III) oxide shell for arsenic removal.

Finally, we determined the removal efficiency, under anoxic conditions, of OSF-nZVI for treating polluted underground water from a municipality in the Czech Republic. In addition to arsenites, the main contaminants, this water contains significant amounts of chlorides, nitrates, and phosphates. Figure 6a shows that an Fe/As mass ratio of more than 20:1 was required for complete removal of As from this water (higher than the ratio required for the test solutions, presumably due to reduction and competitive sorption of ions in the water⁷⁹), as nZVI treatment is nonselective. Owing to the presence of other pollutants, anions, and cations, the capacity of arsenic removal was

Table 2. Sorption Capacities of OSF-nZVI under Oxic and Anoxic Conditions and Fe(0)/Fe(III) Core/Shell Nanoparticles under Anoxic Conditions

removing agent	arsenic type	conditions	Fe/As for complete removal	sorption capacity (mg/g)
OSF-nZVI	As(III)	oxic	20:1	81.2
OSF-nZVI	As(V)	oxic	18:1	79.5
OSF-nZVI	As(III)	anoxic	12:1	156.1
OSF-nZVI	As(V)	anoxic	10:1	153.6
Fe(0)/Fe(III)	As(III)	anoxic	27:1	60.4
Fe(0)/Fe(III)	As(V)	anoxic	23:1	71.0

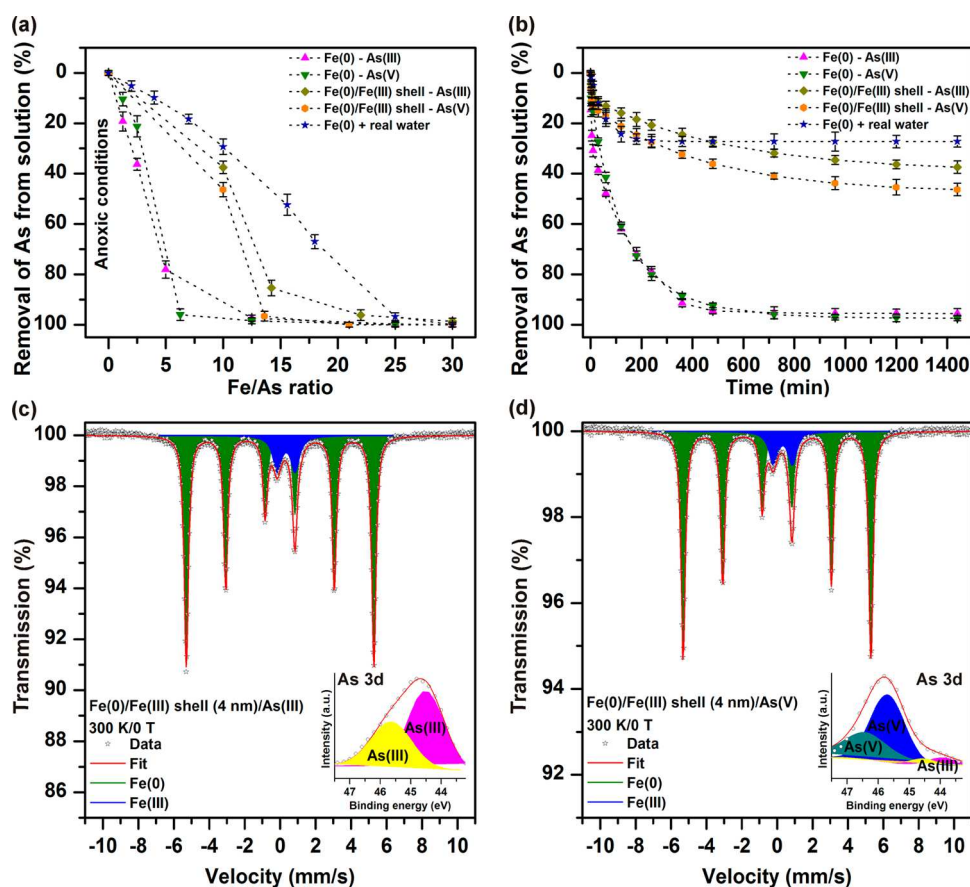


Figure 6. (a) Removal efficiency as a function of Fe/As mass ratio ($\text{pH} \approx 7$ and reaction time of 24 h) and (b) removal kinetics under anoxic conditions ($\text{Fe(0)/As(III)} = \text{Fe/As(V)} = 10:1$ and $\text{pH} \approx 7$) for OSF-nZVI and Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles employed for treating As(III) and As(V) species and for OSF-nZVI used for treating real water contaminated with As(V) species. (c, d) Room-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of solutions containing As(III)- or As(V)-containing compounds treated with Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles under anoxic conditions. The insets show high-resolution As 3d XPS patterns of the As(III) and As(V) sample treated by Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles under anoxic conditions ($\text{Fe(0)/As(III)} = \text{Fe/As(V)} = 20:1$, $\text{pH} \approx 7$, and reaction time of 24 h).

significantly lower at $\text{Fe/As} = 10:1$, leaving $\sim 70\%$ of As in the solution after 24 h (see Figure 6b). In addition, as OSF-nZVI particles are strongly magnetic, they can be easily separated from the environment by an external magnetic field. The presented results thus support the primary exploitation of nZVI for underground water decontamination since underground water is often a source for drinking water through which toxic elements and compounds can easily enter human bodies.

CONCLUSIONS

Here, for the first time, we presented and identified mechanisms through which arsenic can be removed from anoxic environment employing naked nZVI particles without any oxidic shell. The results confirmed that OSF-nZVI shows a 2 times higher removal capacity under anoxic conditions than in oxic environment, which is explained in terms of reduction of As species to those with more favorable isoelectric points for subsequent sorption on the surface of OSF-nZVI particles. Two reaction pathways have been suggested via which As species are removed under anoxic conditions. More importantly, the reduced As species are anchored to the surface of OSF-nZVI particles and covered by an iron(III) oxide shell, forming a compact superstructure that seems to prevent leaching of the sorbed As as proved by 1-week-lasting kinetics experiment in the simulated anoxic environment. The complete removal of arsenic from oxygen-deficient aqueous solution is achieved at

an Fe/As mass ratios of around 10:1, i.e., at values much lower than in the case of other nZVI-based systems (from 50 to 2000).^{52,53,57–59} Under oxic conditions, the removal capacity of OSF-nZVI significantly decreases due to abrupt corrosion of OSF-nZVI particles and formation of Fe_3O_4 surface shell or nanoparticles with lowered sorption proclivity of oxidized As species. Thus, higher Fe/As mass ratios are needed to achieve a complete removal of arsenic from the oxic environment. It is also demonstrated that if an iron(III) oxide shell forms on the surface of nZVI particles, it negatively affects the removal efficiency, significantly decreasing under anoxic conditions. This is viewed as another proof that reduction synergistically contributes to sorption, enhancing the arsenic removal from aqueous environment. Finally, the results indicate that OSF-nZVI can treat real polluted water highly efficiently under anoxic conditions and may thus be highly suitable for decontaminating underground sources of drinking water.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02698.

Physicochemical characterization of the OSF-nZVI system and Fe(0)/Fe(III) core/shell nanoparticles,

kinetics of arsenite and arsenate removal by OSF-nZVI under anoxic conditions and monitored for 166 h, representative HRTEM images and EDS chemical mapping showing the core/shell architecture of the Fe(0)/Fe(III) nanoparticles, and values of the Mössbauer hyperfine parameters, obtained from fitting the respective ^{57}Fe Mössbauer spectra (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*Phone: +420 585634950, Fax: +420 585634958, E-mail address: jiri.tucek@upol.cz (J. Tuček).

*Phone: +420 585634337, Fax: +420 585634761, E-mail address: radek.zboril@upol.cz (R. Zbořil).

ORCID

Jiří Tuček: 0000-0003-2037-4950

Giorgio Zoppellaro: 0000-0003-2304-2564

Radek Zbořil: 0000-0002-3147-2196

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305), the Technology Agency of the Czech Republic “Competence Centres” (TE01020218), the Internal Student Grant IGA of Palacký University in Olomouc, Czech Republic (Project No. IGA_PrF_2016_010), and the assistance provided by the Research Infrastructure NanoEnviCz, supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under Project No. LM2015073. The authors thank Dr. Klára Čépe and Dr. Ondřej Tomanec (both 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 and Prof. Dr. Miroslav Černík (from the Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec, Czech Republic) for valuable discussions. The authors are also grateful to Mrs. Monika Stavělová from Aecom CZ, Ltd. (Prague, Czech Republic) for providing the real water sample from a contaminated underground locality in the Czech Republic.

REFERENCES

- (1) Nordstrom, D. K. Public Health – Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water. *Science* **2002**, *296* (5576), 2143–2145.
- (2) Smith, A. H.; Lopipero, P. A.; Bates, M. N.; Steinmaus, C. M. Public Health: Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards. *Science* **2002**, *296* (5576), 2145–2146.
- (3) van Geen, A. Environmental Science: Arsenic Meets Dense Populations. *Nat. Geosci.* **2008**, *1* (8), 494–496.
- (4) Amini, M.; Abbaspour, K. C.; Berg, M.; Winkel, L.; Hug, S. J.; Hoehn, E.; Yang, H.; Johnson, C. A. Statistical Modeling of Global Geogenic Arsenic Contamination in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (10), 3669–3675.
- (5) Bang, S.; Korfiatis, G. P.; Meng, X. G. Removal of Arsenic from Water by Zero-Valent Iron. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *121* (1–3), 61–67.
- (6) Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G.; Macdonald, D. M. J.; Nicolli, H. B.; Barros, A. J.; Tullio, J. O.; Pearce, J. M.; Alonso, M. S. Arsenic Associations in Sediments from the Loess Aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* **2005**, *20* (5), 989–1016.
- (7) Ferreccio, C.; Sancha, A. M. Arsenic Exposure and Its Impact on Health in Chile. *J. Health Popul. Nutr.* **2006**, *24* (2), 164–175.

(8) Borgono, J. M.; Vicent, P.; Venturino, H.; Infante, A. Arsenic in Drinking Water of City of Antofagasta: Epidemiological and Clinical Study before and after Installation of a Treatment Plant. *Environ. Health Perspect.* **1977**, *19*, 103–105.

(9) Carrizales, L.; Razo, I.; Tellez-Hernandez, J. I.; Torres-Nerio, R.; Torres, A.; Batres, L. E.; Cubillas, A. C.; Diaz-Barriga, F. Exposure to Arsenic and Lead of Children Living near a Copper-Smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of Soil Contamination for Exposure of Children. *Environ. Res.* **2006**, *101* (1), 1–10.

(10) Chen, S. L.; Dzung, S. R.; Yang, M. H.; Chiu, K. H.; Shieh, G. M.; Wai, C. M. Arsenic Species in Groundwaters of the Blackfoot Disease Area, Taiwan. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (5), 877–881.

(11) Dhar, R. K.; Biswas, B. K.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chakraborti, D.; Roy, S.; Jafar, A.; Islam, A.; Ara, G.; Kabir, S.; Khan, A. W.; Ahmed, S. A.; Hadi, S. A. Groundwater Arsenic Calamity in Bangladesh. *Curr. Sci.* **1997**, *73* (1), 48–59.

(12) Chowdhury, U. K.; Biswas, B. K.; Dhar, R. K.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chakraborti, D.; Kabir, S.; Roy, S. Groundwater Arsenic Contamination and Suffering of People in Bangladesh. In *Arsenic Exposure and Health Effects*; Chappell, W. R.; Abernathy, C. O.; Chalderon, R. L., Eds.; Elsevier Science Ltd.: Oxford, 1999; pp 165–182.

(13) Nickson, R.; McArthur, J.; Burgess, W.; Ahmed, K. M.; Ravenscroft, P.; Rahmann, M. Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater. *Nature* **1998**, *395* (6700), 338.

(14) Chakraborti, D.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chanda, C. R.; Biswas, B. K.; Dhar, R. K.; Basu, G. K.; Saha, K. C. Calcutta's Industrial Pollution: Groundwater Arsenic Contamination in a Residential Area and Sufferings of People due to Industrial Effluent Discharge – An Eight-Year Study Report. *Curr. Sci.* **1998**, *74* (4), 346–355.

(15) Das, D.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chanda, C. R.; Chowdhury, P. P.; Basu, G. K.; Chakraborti, D. Arsenic in Groundwater in Six Districts of West Bengal, India. *Environ. Geochem. Health* **1996**, *18* (1), 5–15.

(16) Samanta, G.; Chattopadhyay, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Chowdhury, P. P.; Chanda, C. R.; Banerjee, P.; Lodh, D.; Das, D.; Chakraborti, D. Air Pollution in Calcutta during Winter – A Three-Year Study. *Curr. Sci.* **1998**, *75* (2), 123–138.

(17) Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Mukherjee, D. P.; Chanda, C. R.; Saha, K. C.; Chakraborti, D. Impact of Safe Water for Drinking and Cooking on Five Arsenic-Affected Families for 2 Years in West Bengal, India. *Sci. Total Environ.* **1998**, *218* (2–3), 185–201.

(18) Kanel, S. R.; Choi, H.; Kim, K. W.; Moon, S. H. Arsenic Contamination in Groundwater in Nepal: A New Perspective and More Health Threat in South Asia. In *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*; Bundschuh, J.; Bhattacharya, P.; Chandrasekharam, D., Eds.; Taylor & Francis Group: London, 2005; pp 103–108.

(19) Berg, M.; Tran, H. C.; Nguyen, T. C.; Pham, H. V.; Schertenleib, R.; Giger, W. Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (13), 2621–2626.

(20) Mohan, D.; Pittman, C. U., Jr. Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents – A Critical Review. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142* (1–2), 1–53.

(21) Borah, D.; Satokawa, S.; Kato, S.; Kojima, T. Sorption of As(V) from Aqueous Solution Using Acid Modified Carbon Black. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (2–3), 1269–1277.

(22) Masue, Y.; Loeppert, R. H.; Kramer, T. A. Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum: Iron Hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (3), 837–842.

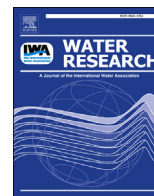
(23) Basu, T.; Ghosh, U. C. Influence of Groundwater Occurring Ions on the Kinetics of As(III) Adsorption Reaction with Synthetic Nanostructured Fe(III)-Cr(III) Mixed Oxide. *Desalination* **2011**, *266* (1–3), 25–32.

- (24) Maity, S.; Chakravarty, S.; Bhattacharjee, S.; Roy, B. C. A Study on Arsenic Adsorption on Polymetallic Sea Nodule in Aqueous Medium. *Water Res.* **2005**, *39* (12), 2579–2590.
- (25) Gupta, V. K.; Saini, V. K.; Jain, N. Adsorption of As(III) from Aqueous Solutions by Iron Oxide-Coated Sand. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288* (1), 55–60.
- (26) Jia, Y. F.; Demopoulos, G. P. Adsorption of Arsenate onto Ferrihydrite from Aqueous Solution: Influence of Media (Sulfate vs Nitrate), Added Gypsum, and pH Alteration. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (24), 9523–9527.
- (27) Noubactep, C. Metallic Iron for Water Treatment: A Critical Review. *Clean: Soil, Air, Water* **2013**, *41* (7), 702–710.
- (28) Chowdhury, S. R.; Yanful, E. K.; Pratt, A. R. Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Mixed Magnetite-Maghemite Nanoparticles. *Environ. Earth Sci.* **2011**, *64* (2), 411–423.
- (29) Zeng, H.; Arashiro, M.; Giammar, D. E. Effects of Water Chemistry and Flow Rate on Arsenate Removal by Adsorption to an Iron Oxide-Based Sorbent. *Water Res.* **2008**, *42* (18), 4629–4636.
- (30) Cheng, W.; Zhang, W.; Hu, L.; Ding, W.; Wu, F.; Li, J. Etching Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles for Adsorption of Arsenic from Water. *RSC Adv.* **2016**, *6* (19), 15900–15910.
- (31) Wong, W.; Wong, H. Y.; Badruzzaman, A. B. M.; Goh, H. H.; Zaman, M. Recent Advances in Exploitation of Nanomaterial for Arsenic Removal from Water: A Review. *Nanotechnology* **2017**, *28* (4), 042001.
- (32) Kurniawan, T. A.; Sillanpaa, M. E. T.; Sillanpaa, M. Nano-adsorbents for Remediation of Aquatic Environment: Local and Practical Solutions for Global Water Pollution Problems. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, *42* (12), 1233–1295.
- (33) Tucek, J.; Kemp, K. C.; Kim, K. S.; Zboril, R. Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications. *ACS Nano* **2014**, *8* (8), 7571–7612.
- (34) Yavuz, C. T.; Mayo, J. T.; Yu, W. W.; Prakash, A.; Falkner, J. C.; Yean, S.; Cong, L. L.; Shipley, H. J.; Kan, A.; Tomson, M.; Natelson, D.; Colvin, V. L. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals. *Science* **2006**, *314* (5801), 964–967.
- (35) Kim, Y. H.; Kim, C. M.; Choi, I. H.; Rengaraj, S.; Yi, J. H. Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (3), 924–931.
- (36) Chandra, V.; Park, J.; Chun, Y.; Lee, J. W.; Hwang, I. C.; Kim, K. S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3979–3986.
- (37) 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.
- (38) Zhang, K.; Dwivedi, V.; Chi, C. Y.; Wu, J. S. Graphene Oxide/Ferric Hydroxide Composites for Efficient Arsenate Removal from Drinking Water. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1–3), 162–168.
- (39) Feng, L. Y.; Cao, M. H.; Ma, X. Y.; Zhu, Y. S.; Hu, C. W. Superparamagnetic High-Surface-Area Fe₃O₄ Nanoparticles as Adsorbents for Arsenic Removal. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *217–218*, 439–446.
- (40) Wu, Y. N.; Zhou, M. M.; Zhang, B. R.; Wu, B. Z.; Li, J.; Qiao, J. L.; Guan, X. H.; Li, F. T. Amino Acid Assisted Templating Synthesis of Hierarchical Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Efficient Arsenate Removal. *Nanoscale* **2014**, *6* (2), 1105–1112.
- (41) Kong, B.; Tang, J.; Wu, Z. X.; Wei, J.; Wu, H.; Wang, Y. C.; Zheng, G. F.; Zhao, D. Y. Ultralight Mesoporous Magnetic Frameworks by Interfacial Assembly of Prussian Blue Nanocubes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (11), 2888–2892.
- (42) Zhi, B.; Ding, H.; Wang, D. M.; Cao, Y.; Zhang, Y.; Wang, X.; Liu, Y. L.; Huo, Q. S. Ordered Mesoporous MnO₂ as a Synergistic Adsorbent for Effective Arsenic(III) Removal. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (7), 2374–2382.
- (43) Shen, Y.; Fang, Q. L.; Chen, B. L. Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (1), 67–84.
- (44) Prucek, R.; Tucek, J.; Kolarik, J.; Filip, J.; Marusak, Z.; Sharma, V. K.; Zboril, 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.
- (45) Filip, J.; Zboril, R.; Schneeweiss, O.; Zeman, J.; Cernik, M.; Kvapil, P.; Otyepka, M. Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (12), 4367–4374.
- (46) Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. Multimodal Action and Selective Toxicity of Zerovalent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (4), 2316–2323.
- (47) Klimkova, S.; Cernik, M.; Lacinova, L.; Filip, J.; Jancik, D.; Zboril, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles in Treatment of Acid Mine Water from In Situ Uranium Leaching. *Chemosphere* **2011**, *82* (8), 1178–1184.
- (48) Petala, E.; Dimos, K.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Tucek, J.; Zboril, R.; Karakassides, M. A. Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr(VI) Removal from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 295–306.
- (49) Sasaki, K.; Nakano, H.; Wilopo, W.; Miura, Y.; Hirajima, T. Sorption and Speciation of Arsenic by Zero-Valent Iron. *Colloids Surf., A* **2009**, *347* (1–3), 8–17.
- (50) Melitas, N.; Wang, J. P.; Conklin, M.; O'Day, P.; Farrell, J. Understanding Soluble Arsenate Removal Kinetics by Zerovalent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (9), 2074–2081.
- (51) Farrell, J.; Wang, J. P.; O'Day, P.; Conklin, M. Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (10), 2026–2032.
- (52) Manning, B. A.; Hunt, M. L.; Amrhein, C.; Yarmoff, J. A. Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (24), 5455–5461.
- (53) Su, C. M.; Puls, R. W. Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for In Situ Groundwater Remediation. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (7), 1487–1492.
- (54) Yan, W.; Vasic, R.; Frenkel, A. I.; Koel, B. E. Intraparticle Reduction of Arsenite (As(III)) by Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI) Investigated with In Situ X-ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (13), 7018–7026.
- (55) Yan, W.; Ramos, M. A. V.; Koel, B. E.; Zhang, W.-X. As(III) Sequestration by Iron Nanoparticles: Study of Solid-Phase Redox Transformations with X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (9), 5303–5311.
- (56) Ling, L.; Zhang, W. X. Sequestration of Arsenate in Zero-Valent Iron Nanoparticles: Visualization of Intraparticle Reactions at Angstrom Resolution. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2014**, *1* (7), 305–309.
- (57) Bang, S.; Johnson, M. D.; Korfiatis, G. P.; Meng, X. G. Chemical Reactions between Arsenic and Zero-Valent Iron in Water. *Water Res.* **2005**, *39* (5), 763–770.
- (58) Kanel, S. R.; Manning, B.; Charlet, L.; Choi, H. Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (5), 1291–1298.
- (59) Kanel, S. R.; Greneche, J. M.; Choi, H. Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (6), 2045–2050.
- (60) Filip, J.; Karlický, F.; Marušák, Z.; Lazar, P.; Černík, M.; Otyepka, M.; Zboril, R. Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13817–13825.
- (61) Zboril, R.; Andrlle, M.; Oplustil, F.; Machala, L.; Tucek, J.; Filip, J.; Sharma, V. K.; Marusak, Z. Treatment of Chemical Warfare Agents by Zero-Valent Iron Nanoparticles and Ferrate(VI)/(III) Composite. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 126–130.

- (62) Prochazka, R.; Tucek, P.; Tucek, J.; Marek, J.; Mashlan, M.; Pechousek, J. Statistical Analysis and Digital Processing of the Mössbauer Spectra. *Meas. Sci. Technol.* **2010**, *21* (2), 025107.
- (63) Crane, R. A.; Scott, T. B. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 112–125.
- (64) Chowdhury, S. R.; Yanful, E. K. Arsenic and Chromium Removal by Mixed Magnetite-Maghemite Nanoparticles and the Effect of Phosphate on Removal. *J. Environ. Manage.* **2010**, *91* (11), 2238–2247.
- (65) Rau, I.; Gonzalo, A.; Valiente, M. Arsenic(V) Adsorption by Immobilized Iron Mediation. Modeling of the Adsorption Process and Influence of Interfering Anions. *React. Funct. Polym.* **2003**, *54* (1–3), 85–94.
- (66) Pang, S.-Y.; Jiang, J.; Ma, J. Oxidation of Sulfoxides and Arsenic(III) in Corrosion of Nanoscale Zero Valent Iron by Oxygen: Evidence against Ferryl Ions (Fe(IV)) as Active Intermediates in Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (1), 307–312.
- (67) Lee, C.; Sedlak, D. L. Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel–Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (22), 8528–8533.
- (68) Lien, H. L.; Wilkin, R. T. High-Level Arsenite Removal from Groundwater by Zero-Valent Iron. *Chemosphere* **2005**, *59* (3), 377–386.
- (69) An, B.; Liang, Q. Q.; Zhao, D. Y. Removal of Arsenic(V) from Spent Ion Exchange Brine Using a New Class of Starch-Bridged Magnetite Nanoparticles. *Water Res.* **2011**, *45* (5), 1961–1972.
- (70) Gupta, A.; Yunus, M.; Sankaramakrishnan, N. Zerovalent Iron Encapsulated Chitosan Nanospheres - A Novel Adsorbent for the Removal of Total Inorganic Arsenic from Aqueous Systems. *Chemosphere* **2012**, *86* (2), 150–155.
- (71) Tang, W. S.; Li, Q.; Gao, S. A.; Shang, J. K. Arsenic (III,V) Removal from Aqueous Solution by Ultrafine α -Fe₂O₃ Nanoparticles Synthesized from Solvent Thermal Method. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192* (1), 131–138.
- (72) Kilianova, M.; Prucek, R.; Filip, J.; Kolarik, J.; Kvittek, L.; Panacek, A.; Tucek, J.; Zboril, R. Remarkable Efficiency of Ultrafine Superparamagnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles toward Arsenate Removal from Aqueous Environment. *Chemosphere* **2013**, *93* (11), 2690–2697.
- (73) Lin, S.; Lu, D. N.; Liu, Z. Removal of Arsenic Contaminants with Magnetic γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **2012**, *211–212*, 46–52.
- (74) Akin, I.; Arslan, G.; Tor, A.; Ersoz, M.; Cengeloglu, Y. Arsenic(V) Removal from Underground Water by Magnetic Nanoparticles Synthesized from Waste Red Mud. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *235–236*, 62–68.
- (75) Wang, C.; Luo, H. J.; Zhang, Z. L.; Wu, Y.; Zhang, J.; Chen, S. W. Removal of As(III) and As(V) from Aqueous Solutions Using Nanoscale Zero Valent Iron-Reduced Graphite Oxide Modified Composites. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *268*, 124–131.
- (76) Zhu, H. J.; Jia, Y. F.; Wu, X.; Wang, H. Removal of Arsenic from Water by Supported Nano Zero-Valent Iron on Activated Carbon. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172* (2–3), 1591–1596.
- (77) Luo, X. B.; Wang, C. C.; Luo, S. L.; Dong, R. Z.; Tu, X. M.; Zeng, G. S. Adsorption of As(III) and As(V) from Water Using Magnetite Fe₃O₄-Reduced Graphite Oxide-MnO₂ Nanocomposites. *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 45–52.
- (78) Gu, Z. M.; Deng, B. L.; Yang, J. Synthesis and Evaluation of Iron-Containing Ordered Mesoporous Carbon (FeOMC) for Arsenic Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *102* (1–3), 265–273.
- (79) Su, C. M.; Puls, R. W. Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate Relative to Chloride. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (22), 4562–4568.

E

**IMPACT OF INORGANIC IONS AND
NATURAL ORGANIC MATTER ON
ARSENATES REMOVAL BY FERRATE(VI):
UNDERSTANDING A COMPLEX EFFECT OF
PHOSPHATES IONS**



Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): Understanding a complex effect of phosphates ions

Jan Kolařík^a, Robert Prucek^{a, **}, Jiří Tuček^a, Jan Filip^a, Virender K. Sharma^{a, b}, Radek Zbořil^{a, *}

^a Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

^b Program for the Environment and Sustainability, Department of Environmental and Occupational Health, School of Rural Public Health, Texas A&M University, 1266 TAMU, College Station, TX 77843, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 January 2018

Received in revised form

27 April 2018

Accepted 13 May 2018

Available online 15 May 2018

Keywords:

Fe(VI)

Arsenates

Phosphates

Natural ions

Oxidation

Reaction mechanism

Water treatment

ABSTRACT

Arsenic compounds are carcinogenic to humans and are typically removed from contaminated water using various sorbents. The ionic composition plays a significant role in arsenate removal efficiency during the process of water remediation. Here, we quantify the effects of natural ions (chlorides, nitrates, carbonates, sulfates, and phosphates) and humic acid on the removal of arsenates by ferrate(VI) at pH = 6.6. In the experiments, the initial concentration of arsenates was 10 mg L⁻¹ (as As) and the concentrations of ions varied in the range from 5 to 100 mg L⁻¹ of element in ionic form and humic acid. The achieved results show that only phosphate ions had principle influence on the efficiency of arsenate removal by ferrate(VI). The effect of phosphates was elucidated by applying transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and low temperature in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy to solid samples, prepared under different weight ratios of ferrate(VI), arsenates, and phosphates. These results show three crucial effects of phosphates on the arsenate removal mechanisms. At low P:As weight ratio (up to 1:1), the incorporation of arsenate ions into the crystalline structure of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles was found to be suppressed by the presence of phosphates. Thus, arsenates were mainly adsorbed onto the surface of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles. Further increase in the P:As weight ratio (more than 1:1) resulted in the competition between arsenates and phosphates sorption. With the increased concentration of phosphate ions, the number of arsenates on the surface of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles was reduced. Finally, the complexation of iron(III) ions with phosphate ions occurred, leading to a decrease in the arsenates removal efficiency, which resulted from a lower content of precipitated γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles. All these aspects need to be considered prior to application of ferrate(VI) for arsenates removal in real natural waters.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The presence of arsenates [i.e., As(V) as AsO₄³⁻, HAsO₄²⁻, H₂AsO₄⁻, H₃AsO₄ species] and arsenites [i.e., As(III) as AsO₃³⁻, HAsO₃²⁻, H₂AsO₃⁻, H₃AsO₃ species] in drinking water ranks among the greatest threat to public health (Kocher, 2001; Matschullat, 2000;

Nordstrom, 2002). Inorganic arsenic is abundant in groundwater within several countries. Its occurrence can be either of natural origin like weathering of rocks or as a result of anthropogenic activities such as processing of glass, pigments, textiles, paper, metal adhesives, wood preservatives, and ammunition. Arsenic is also used in alloys, hide tanning process, and, to a limited extent, in pesticides, feed additives, and pharmaceuticals (Shi et al., 2017; Smedley and Kinniburgh, 2002). Arsenic is always considered as a potent human carcinogen associated with an increased risk of developing different types of cancer such as skin, lungs, bladder, liver, and kidneys (Carlin et al., 2016; Naujokas et al., 2013). High

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: robert.prucek@upol.cz (R. Prucek), radek.zboril@upol.cz (R. Zbořil).

arsenic concentrations have been reported in waters of the United States, China, Chile, Bangladesh, Taiwan, Mexico, Argentina, Poland, Canada, Hungary, Japan, and India (Carrizales et al., 2006; Ferreccio and Sancha, 2006; Harvey, 2003; Cheng et al., 2017; Chowdhury et al., 2000; Komorowicz and Barakiewicz, 2016; Kondo et al., 1999; Kumar et al., 2016; Law et al., 2017; Navoni et al., 2014; Nickson et al., 1998; Rudnai et al., 2014; Wang and Mulligan, 2006; Yunus et al., 2016; Zhang et al., 2017). The World Health Organization (WHO) guideline for arsenic concentration in drinking water is 10 ppb (0.01 mg L^{-1}), which has been adopted as the drinking water standard (Mohan and Pittman, 2007).

Conventional technologies for arsenic removal from water include mainly adsorption, co-precipitation, coagulation/filtration, nanofiltration, reverse osmosis, ion exchange, membrane processes, and electrocoagulation (Lee et al., 2017; Mohan and Pittman, 2007; Que et al., 2016; Sato et al., 2002; Schmidt et al., 2016). The most commonly reported sorbents for removing arsenic include carbon black (Borah et al., 2009), zeolites (Chutia et al., 2009), goethite (Zhang et al., 2007), mixed aluminum/iron hydroxides (Suresh Kumar et al., 2016), clays (Ghorbanzadeh et al., 2015), kaolinites (Li et al., 2007), activated carbon (Chen et al., 2007), chitosan beads (Yamani et al., 2012), fly ash (Balsamo et al., 2010), alumina (Kim et al., 2004), zirconium oxide (Kwon et al., 2016), red mud (Genc-Fuhrman et al., 2004), graphene (Shen et al., 2015), tin dioxide (Jegadeesan et al., 2009), and nanoscale zero-valent iron (nZVI) (Tuček et al., 2017). Except nZVI, these sorbents do not offer advantages in terms of other processes (e.g., oxidation and reduction), which could synergistically enhance the removal efficiency. More importantly, additional factors like the presence of high concentrations of phosphates, bicarbonates, silicates, and/or natural organic matter (NOM) in groundwater may also decrease the removal efficiency for conventionally-used sorbents (Jain et al., 2009; Kolář et al., 2016; Meng et al., 2000; Su and Puls, 2001). Global average concentrations of carbonates, sulfates, chlorides, nitrates, phosphates, and dissolved organic carbon (DOC) are $6.5\text{--}360 \text{ mg L}^{-1}$, $0.3\text{--}91 \text{ mg L}^{-1}$, $0.8\text{--}65 \text{ mg L}^{-1}$, $0.18\text{--}7.4 \text{ mg L}^{-1}$, $0.02\text{--}0.6 \text{ mg L}^{-1}$, and $2.2\text{--}54 \text{ mg L}^{-1}$, respectively. For example, typical groundwater from the Bengal Basin with a high concentration of arsenic shows high levels of carbonates exceeding 500 mg L^{-1} , phosphates $>0.5 \text{ mg L}^{-1}$, and DOC $>10 \text{ mg L}^{-1}$ (Shvartsev, 2008).

Ferrate(VI) ions have been proved to be an effective agent for treating various organic and inorganic contaminants (Sharma, 2002; Wood, 1958). The main benefit of the application of ferrate(VI) arises from the simultaneous oxidation/disinfection and subsequent coagulation by iron(III) oxides, the final products of ferrate(VI) reduction in water. In recent years, a few studies have been reported on the effective coagulation of toxic metal ions including arsenic by ferrate(VI) (Bartzatt et al., 1992; Filip et al., 2011; Jiang and Lloyd, 2002; Pucek et al., 2013). However, for the first time, the role of natural ions and humic acid has been studied systematically to improve the efficiency of ferrate(VI) in removing arsenates. The objectives of the present paper are: (i) to address the issue of removal of arsenates by ferrate(VI) in water containing chlorides, nitrates, carbonates, sulfates, phosphates, and humic acid; (ii) to understand the negative effect of phosphates on arsenates removal by ferrate(VI) by performing experiments as a function of Fe:As:P molar (or weight) ratios; and (iii) to elucidate the mechanism of decreasing efficiency of arsenates removal in the presence of phosphates.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Stock solutions of arsenates and phosphates at a concentration of 1000 mg L^{-1} were prepared using $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.995%,

Sigma-Aldrich) and KH_2PO_4 ($>99.0\%$, Penta Chemicals), respectively. Inorganic salts (i.e., NaCl , NaNO_3 , NaHCO_3 , and Na_2SO_4) and humic acid were purchased from Sigma-Aldrich. Standard solutions of As, P, and Fe for atomic absorption spectroscopy (AAS) measurements were prepared using TraceCERT commercial standards (with a concentration of 1000 mg L^{-1} of an element in nitric acid), which were purchased from Fluka Inc. All chemicals were used as received without any further purification. Potassium ferrate (K_2FeO_4) ($>90\%$, Sigma-Aldrich) was used throughout the experiments. The weighted amount of solid ferrate(VI) was added to the sample solution before each experiment. All the samples were prepared with deionized water ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Millipore system).

2.2. Removal of arsenates and phosphates by ferrate(VI)

First, the influence of concentration of ferrate(VI) on the removal of either arsenates or phosphates was monitored at $\text{pH} = 6.6$. In the experiments, the initial concentration of arsenates was 10 mg L^{-1} (as As). The concentrations of ferrate(VI) as Fe varied up to 80 mg L^{-1} . After ferrate(VI) was added, the pH of the solutions was adjusted by 2% solution of hydrochloric acid. The effect of pH on the removal efficiency of either arsenates or phosphates was examined at Fe:As weight ratios of 3:1 and Fe:P weight ratio of 6:1, respectively. In all these experiments, solutions of ferrate(VI) were added to the solutions of arsenates or phosphates in water in the Erlenmeyer flasks (the final volume was 50 mL). Mixed solutions were shaken on a conventional end-over-end shaker for 60 min and filtered through $0.2 \mu\text{m}$ syringe filters afterwards. The residual concentration of arsenates or phosphates in the filtrate were immediately determined using an AAS technique. These experiments served to find the Fe:As or P weight ratios and to optimize the pH for further experiments.

For the investigation of the effect of ions (i.e., chlorides, nitrates, carbonates, sulfates, and phosphates) and humic acid on removal efficiency of arsenates, two sets of samples, termed as “ex-situ” and “in-situ”, were prepared. The “in-situ” samples originated from simultaneous additions of ferrate(VI) and ion containing salt (only one of the studied ions) to arsenates-containing water. After ferrate(VI) was added, the pH of the solutions was adjusted and solution was shaken for 60 min. In other words, the process involved the formation of the secondary iron(III) oxides/oxyhydroxides from the ferrate(VI) in the presence of arsenates and, eventually, other ions. In the “in-situ” experiments, the initial concentration of arsenates was 10 mg L^{-1} (as As) and the concentration of ferrate(VI) was set to 30 mg L^{-1} (as Fe). The “ex-situ” samples were formed in two steps: (i) adding ferrate(VI) to deionized water was followed by adjusting the pH of the solution to 6.6 and by subsequent shaking of the samples for 30 min; (ii) a mixed solution containing arsenic and ion-containing salts (only one of the studied ions) was then added to the mixture prepared in the first step. The as-prepared samples were kept at $\text{pH} = 6.6$ and shaken for 60 min. In other words, at first, the process involved the formation and partial aggregation of the secondary iron(III) oxides/oxyhydroxides from the ferrate(VI) in deionized water followed by addition of arsenates and ions to the iron(III) oxides/oxyhydroxides solution in the next step. The “in-situ” and “ex-situ” procedures (processes) have already been described and explained in detail elsewhere (Pucek et al., 2013). The initial concentration of arsenates (as As) was again set to 10 mg L^{-1} . The amount of solid K_2FeO_4 added to obtain the final concentration of iron was 60 mg L^{-1} (as Fe). The concentrations of ions were in the range from 5 to 100 mg L^{-1} of a particular element in ionic form and humic acid (i.e., nitrates as N, carbonates as C, sulfates as S, and phosphates as P). The experiments were performed at $\text{pH} = 6.6$. These experiments were carried out in triplicates.

The detailed investigation of the effect of phosphates on the removal of arsenates was studied by determining removal efficiency and sorption capacity. In this case, the prepared solutions had fixed concentrations of ferrate(VI) (30 mg L^{-1} as Fe) and arsenates (10 mg L^{-1} as As), and variable concentrations of phosphates ranging from 0.2 to 6 mg L^{-1} (as P). Mixing and filtrate procedures were identical to those described above.

For the physicochemical characterization of the solid samples, several types of samples were prepared. For clear understanding of the mechanism of the effect of phosphates ions on the arsenates removal, all the solid samples for characterizations were prepared in molar ratios. In molar ratios, the count of ions in the system was evident. The “in-situ” samples of ferrate(VI) in arsenates- and phosphates-containing water at a varying amount of phosphates at $\text{pH} = 6.6$ and the “in-situ” sample of ferrate(VI) in arsenates- and nitrates-containing water at $\text{pH} = 6.6$ were prepared. Finally, the two samples for the study of the effect of arsenates and phosphates ions on their sorption competition on the iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles’ surface were prepared, i.e., (i) the “in-situ” sample of ferrate(VI) in arsenates-containing water at an Fe:As molar ratio of 4:1 at $\text{pH} = 6.6$ (with a shaking time of 60 min) and subsequent addition of phosphates ions at a final Fe:As:P molar ratio of 4:1:1, and (ii) the “in-situ” sample of ferrate(VI) in phosphates-containing water at an Fe:P molar ratio of 4:1 at $\text{pH} = 6.6$ (with a shaking time of 60 min) and subsequent addition of arsenates at a final Fe:P:As molar ratio of 4:1:1. All the samples were dried overnight in an evacuated desiccator.

2.3. Analytical and characterization techniques

Arsenic concentrations were determined by an electrothermal atomization atomic absorption (ETA-AAS) technique with a graphite furnace using ContrAA 600 (Analytik Jena AG, Germany) equipped with a high-resolution Echelle double monochromator (spectral band width of 2 p.m. at 200 nm) and a continuum radiation source (xenon lamp). The absorption lines used for As, P, and Fe analyses were 193.6 nm, 213.6 nm and 248.3 nm, respectively. Detailed particle size and morphological aspects of the solid samples were examined by a transmission electron microscopy (TEM) on a JEOL JEM-2010 microscope equipped with a LaB₆ cathode (an accelerating voltage of 160 kV and a point-to-point resolution of 0.194 nm). A drop of high-purity distilled water was placed onto a holey carbon film supported by a copper-mesh TEM grid (SPI Supplies, USA) and air-dried at room temperature. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained using a TITAN 60–300 microscope with an extreme field emission gun (X-FEG) electron source module (operating at 80 kV) equipped with a Cs image corrector and a detector providing scanning transmission electron microscopy/high angle annular dark-field (STEM/HAADF) imaging option, allowing a point resolution of 0.06 nm in the TEM mode. Elemental chemical mapping was obtained by combining STEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique. For HRTEM, STEM/HAADF, and STEM/EDS analyses, the powder samples were dispersed in ethanol and ultrasonicated for 5 min. One drop of the resulting suspension was then placed on a copper grid covered with a holey carbon film and allowed to dry at room temperature. Transmission ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were recorded with a Mössbauer spectrometer of MS96 type (Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University in Olomouc, Czech Republic) operating in a constant acceleration mode and equipped with 50 mCi ⁵⁷Co(Rh) radioactive source. For low temperature and in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy measurements, the samples were placed inside the chamber of the cryomagnetic system (Oxford Instruments, UK) to which the Mössbauer spectrometer is mounted

in a parallel geometry; if an external magnetic field is applied, in the sample position, its field lines are oriented in the parallel direction with respect to the γ -rays propagation. The collected ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were analyzed with the MossWinn software program (Klencsar et al., 1996); prior to fitting, the signal-to-noise ratio was increased simultaneously applying the statistical procedure developed by Prochazka et al. (2010) and MossWinn software routines. The isomer shift values were referenced to metallic α -Fe at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Removal efficiency of arsenates and phosphates

In the first set of experiments, the efficiency of removal of arsenates or phosphates at various concentrations of ferrate(VI) was examined at $\text{pH} = 6.6$. Initial concentration of arsenates or phosphates was set to 10 mg L^{-1} as As or P. The concentration of Fe (calculated from the content in ferrate(VI)) varied in the range from 5 to 50 mg L^{-1} . As shown in Fig. S1a, the removal of arsenates and phosphates was facilitated by increasing the concentrations of ferrate(VI). The complete removal of arsenates was obtained at an Fe:As weight ratio of 3:1 (or a molar ratio of 4:1). Comparatively, an Fe:P weight ratio of 6:1 (or a molar ratio of 3:1) was needed to obtain the complete removal of phosphates. These weight/molar ratios were then used to investigate the effect of the pH on the removal efficiency of arsenates and phosphates (see Fig. S1b). The maximum removal efficiency of arsenates and phosphates was found at $\text{pH} = 6.6$. A further increase in the pH decreased the removal efficiency of both arsenates and phosphates (see Fig. S1b). Sharp decreases in removal efficiencies were observed in the pH range from 7.5 to 9.0. Similar values of pK_a of phosphates and arsenates (see the text in the Supplementary data file for more details) reflected a similar trend in removal efficiencies as demonstrated in Fig. S1b. All these experiments served to find optimal conditions. These results were in agreement with our previous studies (Kralchevska et al., 2016; Prucek et al., 2013). As it has previously been demonstrated, in the case of arsenates removal by ferrate(VI), some parts of the arsenates were incorporated into the crystal structure of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH core/shell nanoparticles and also adsorbed on their surfaces. In addition, the arsenites were found to oxidize to arsenates immediately when in contact with ferrate(VI); such oxidized arsenites were then removed in situ from aqueous solution analogously as chemically pure arsenates (Prucek et al., 2013). Therefore, such experiments involving arsenites removal were not performed within this study. In the case of the removal of phosphates by ferrate(VI), the phosphates ions were cleaned from the aqueous solution solely by sorption on the surface of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH core/shell nanoparticles as products of ferrate(VI) transformation in water (Kralchevska et al., 2016).

3.2. Effect of dissolved ions and humic acid concentration on removal of arsenates

Fig. 1a and b shows the effects of phosphates, chlorides, nitrates, carbonates, sulfates, and humic acid on the removal of arsenates under “in-situ” and “ex-situ” conditions. In the case of “in-situ” experiments, ferrate(VI) was added to the solution containing arsenic and one of the ions. In these experiments, the efficiency of arsenates removal was not affected by chlorides, nitrates, carbonates, sulfates, and humic acid up to concentrations of 100 mg L^{-1} . However, the removal of arsenates was greatly affected by the presence of phosphates ions. The removal efficiency of arsenates decreased gradually as the concentration of phosphates increased. The removal efficiency of arsenates lowered to 50% at an P:As

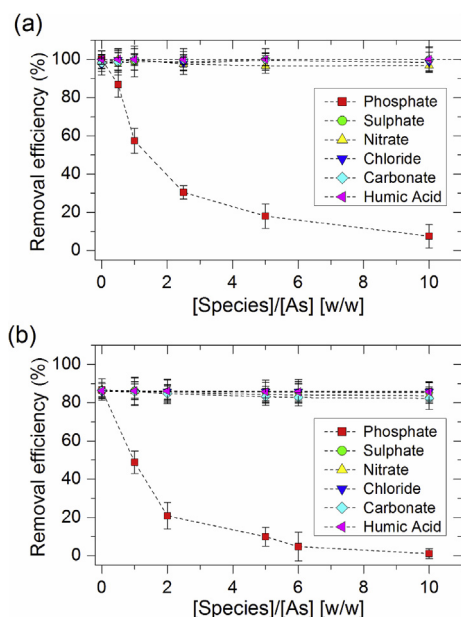


Fig. 1. Effect of concentrations of ions and humic acid on removal of arsenates by ferrate(VI) under (a) “in-situ” conditions and (b) “ex-situ” conditions (initial [As] = 10 mg L⁻¹, [Fe] = 30 mg L⁻¹, pH = 6.6, and time = 24 h).

weight ratio of 1:1. Almost complete inhibition of arsenate removal by ferrate(VI) was observed when the concentration of phosphates was 100 mg L⁻¹ (i.e., at an P:As weight ratio of 10:1). Arsenates and phosphates have similar values of pK_a and also of ionic radii, resulting in a competition between both of these species for sorption sites on iron(III) oxide surface (Elias et al., 2012). In the case of “ex-situ” experiments, the ferrate(VI) was firstly mixed with deionized water (adjusted pH ≈ 6.6); and then the arsenates and one of the ions were added into this system. At a double amount of ferrate(VI) (i.e., 60 mg L⁻¹), the efficiency of arsenates removal was found to be lowered by ~14% in comparison with the “in-situ” process (see Fig. 1a and b). The decrease in efficiency of the arsenic removal is explainable as a consequence of the “ex-situ” approach when the arsenate ions are adsorbed predominantly on the surface of the formed and partially aggregated iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles as reported previously (Prucek et al., 2013). The ions, the chlorides and the sulfates, and the humic acid showed no influence on the efficiency of arsenates removal. The removal efficiency only slightly decreased when the concentrations of nitrates and carbonates were 100 mg L⁻¹ (see Fig. 1b). Conversely, the removal efficiency dropped dramatically with the presence of phosphates ions, similarly as under the “in-situ” conditions. Almost complete inhibition of arsenates removal by ferrate(VI) was observed when the concentration of phosphates reached 60 mg L⁻¹.

To comprehend the results pertaining to the effect of phosphates on removal of arsenates, we prepared solutions of a fixed concentration of ferrate(VI) (30 mg L⁻¹ as Fe) and arsenates (10 mg L⁻¹ as As), and a variable concentration of phosphates (0.2–6.0 mg L⁻¹ as P) and determined the residual dissolved concentrations of As, P, and Fe after filtration through a 0.2 μm syringe filter. The changes of the amount of dissolved arsenates, phosphates, and iron(III) in the solutions as a function of added P:As weight ratios in the mixed solutions are depicted in Fig. 2a. As clearly seen, an increase in dissolved iron(III) is witnessed upon increasing the P:As weight ratio. This suggests a decrease in the solid surface of iron(III) oxides/oxyhydroxides in removing arsenates from the solution, which results in an increase of dissolved arsenates in the solution (i.e., a decrease in sorption of arsenates)

with raising level of phosphates in the solution (see Fig. 2a). This observation is highly likely to be explained by adopting a scenario under which phosphates ions form complexes with iron(III) and do not allow precipitation of iron(III) in water (Jiang et al., 2015; Kolář et al., 2016; Rahnemaie et al., 2007a, 2007b). Simultaneously, an increase in the dissolved concentration of phosphates was observed with the added amount of phosphates in the mixed solution (see Fig. 2a). The influence of phosphates ions on precipitation of iron(III) was further seen in the representative TEM images; Fig. S2 displays dissolved iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles in solution after reaction and filtration through 0.2 μm syringe filters. The content of dissolved As, P, and Fe were also monitored for a prolonged time. The concentrations of As, P, and Fe remained almost unchanged within a period of one week (see Fig. S3).

The sorption capacity of arsenates and phosphates onto the solid iron(III) oxide/oxyhydroxide surfaces at various P:As weight ratios was also calculated (see Fig. 2b). The sorption of arsenates decreased when the P:As weight ratio was higher than 0.4:1 (or a molar ratio of 1:1). On the other hand, the phosphates sorption capacity increased up to a weight ratio of 0.8:1 (or a molar ratio of 2:1), followed by a decrease with a further increase in the P:As weight ratio. This suggests that up to an Fe:P:As weight ratio of 3:0.4:1 (or a molar ratio of 4:1:1), the specific surface of iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles provided enough free sites for adsorption of arsenates and phosphates ions. This initial sorption was followed by the competition between arsenates and phosphates for sorption sites on the surface of solid iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles. The removal mechanism of arsenates in the presence of phosphates was further examined in detail by a surface characterization and surface competition studies as described below.

3.3. Characterization of the solid surface adsorption mechanisms

At first, the solid surface characterization was explored. The distribution of arsenates and phosphates onto the iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles' surfaces was examined by TEM image

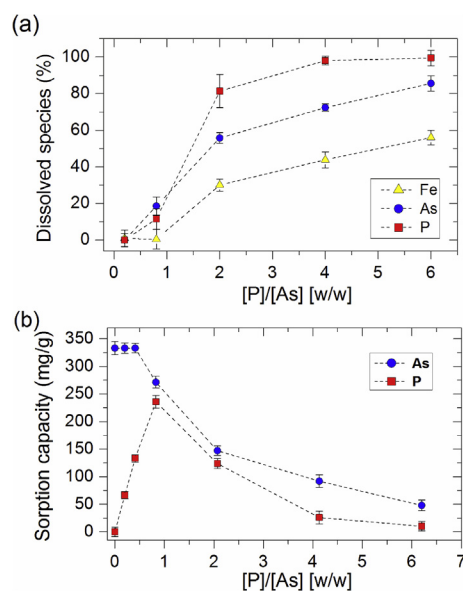


Fig. 2. Effect of P:As weight ratio in the mixed solutions of ferrate(VI), arsenates, and phosphates at pH = 6.6: (a) Dissolved concentrations of arsenates, phosphates, and iron(III). (b) Sorption capacity of arsenates and phosphates (initial [As] = 10 mg L⁻¹, [Fe] = 30 mg L⁻¹, and time = 24 h).

analysis. To do so, three types of solid samples that were obtained from the addition of ferrate(VI) to aqueous solutions of arsenates only, phosphates only, and mixed arsenates and phosphates were selected. The representative TEM images of these three samples are shown in Fig. 3a–c. As it is evident, all the systems were composed of ultrasmall particles that tend to form agglomerates. Generally, the nanoparticles exhibited a spherical character and their size ranged from ~3 to ~10 nm. EDS elemental mapping of the sample obtained from mixing ferrate(VI), arsenates, and phosphates at an Fe:As:P molar ratio of 4:1:1 proved a homogeneous distribution of arsenates and phosphates adsorbed on the surfaces of iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles (see Fig. 3d).

In order to thoroughly understand the mechanism of influence of phosphates ions on the arsenates removal, an in-field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was employed.

3.4. Understanding the mechanism of arsenates removal by ferrate(VI) in the presence of phosphates

It is well known that if ferrate(VI) is added in aqueous environment, it disproportionates rapidly to iron(III) forming ultrafine core/shell nanoparticles with a core of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nature and a shell composed of $\gamma\text{-FeOOH}$ at the pH close to 7 (Prucek et al., 2013). Importantly, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ has a stoichiometric character; iron(III) ions occupy all the tetrahedral (T) sites and 5/6 of octahedral (O) sites in

the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure leaving the rest of the O-sites vacant as proved by the low-temperature in-field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements (Prucek et al., 2013). Recently, the determination of spectral ratio of sextet components belonging to the T- and O-sites in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure was found as a crucial parameter to identify the pathway of removal of arsenic, aluminum, copper, cobalt, nickel, and cadmium treated by ferrate(VI) (Prucek et al., 2015, 2013). In particular, detailed analysis of the low-temperature in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra proved that with ferrate(VI), besides sorption, the arsenates species were removed from aqueous medium by a partial incorporation of arsenate ions into the T-sites of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal structure (Prucek et al., 2013). Thus, firm embedding of arsenate ions into the crystal structure of iron(III) oxide nanoparticles is viewed as an additional process significantly enhancing the removal capacity of the ferrate(VI) agent.

On the basis of previous experiments, three samples were prepared with an Fe:As:P molar ratios of 4:1:0.5, 4:1:1, and 4:1:2. The spectral deconvolution of the respective low-temperature in-field ^{57}Fe Mössbauer spectra identified three sextet components, i.e., two sextets with the values of the Mössbauer hyperfine parameters resembling those frequently reported for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for its T- and O-sites and one sextet with spectral characteristics typical of $\gamma\text{-FeOOH}$ (see Fig. 4a–c). As the phosphates level increased, the spectral ratio of the O-sites-to-T-sites sextet raised, approaching to the ideal O:T

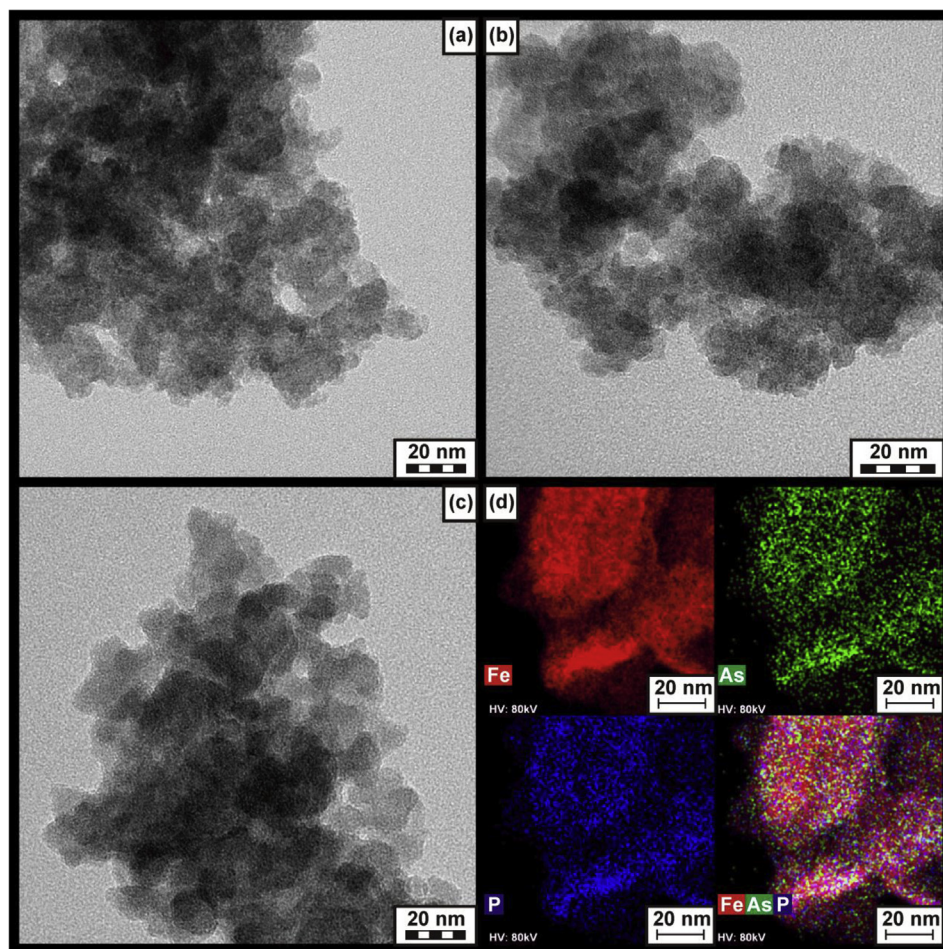


Fig. 3. (a) Representative TEM image of the sample dried after reaction of arsenates species with ferrate(VI). (b) Representative TEM image of the sample dried after reaction of phosphates species with ferrate(VI). (c) Representative TEM image of the sample dried after reaction of arsenates and phosphates species with ferrate(VI). (d) EDS chemical mapping (with HRTEM technique) of the iron(III) oxide/oxyhydroxide nanoparticles showing the homogeneous distribution of the arsenates and phosphates adsorbed on their surfaces (for details on the samples, see the experimental section).

value for stoichiometric γ -Fe₂O₃ (i.e., 1.66:1; see Table S1) (Tuček et al., 2006; Armstrong et al., 1966). Herein, it should be emphasized that when fitting the in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectra, we assumed that the spin canting phenomenon, manifested by non-vanishing of the 2nd and the 5th sextet resonant lines, was more pronounced at the O-sites due to vacancies, which induce local magnetic anisotropy, encouraging the reluctance of iron(III) magnetic moments at the O-sites to align to the external magnetic field (Tuček et al., 2006).

As arsenate ions can enter the T-sites of the γ -Fe₂O₃ crystal structure substituting the iron(III) ions, the effective electric charge over the lattice is increased. Thus, vacancies are needed to be introduced in order to establish the neutral charge in the γ -Fe₂O₃ crystal structure. The vacancies are formed in the O-sites as evidenced by a decrease in the spectral area of the O-sites sextet and increased intensities of the 2nd and the 5th sextet resonant lines in comparison to those observed for the 2nd and the 5th resonant lines of the T-sites sextet. In other words, as the phosphates concentration in the aqueous solution increases, smaller portion of arsenate ion is incorporated into the T-sites of the γ -Fe₂O₃ crystal structure. Therefore, a smaller number of vacancies are introduced to compensate the raise in the positive charge as documented by the increased spectral ratio of the O-sites-to-T-sites sextet (i.e., 1.25:1, 1.52:1, and 1.61:1 for the samples with Fe:As:P molar ratios of 4:1:0.5, 4:1:1, and 4:1:2, respectively, see Table S1). Thus, the phosphates could prevent arsenate ions entering the crystal structure of γ -Fe₂O₃ formed during the in-situ reaction of ferrate(VI) with aqueous solution of arsenates- and phosphates-containing compounds, resulting in the decreased removal

capability driven solely by a sorption.

In order to verify the proposed hypothesis, the three following samples were prepared and analyzed: (i) a solid sample from the aqueous solution containing arsenic and nitrates; (ii) a solid sample from the aqueous phosphates-containing solution to which ferrate(VI) and then arsenates were added; and (iii) a solid sample from the aqueous arsenates-containing solution to which ferrate(VI) and then phosphates were added. For the sample with an Fe:As:N molar ratio of 4:1:2, three sextet components were identified upon fitting its low-temperature in-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum (see Fig. 4d and Table S1), confirming a formation of γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH core/shell nanoparticles. The spectral ratio of the O-sites-to-T-sites sextet was found to be 1.03:1, implying that arsenate ions were firmly embedded into the T-sites of the crystal structure of γ -Fe₂O₃ during in-situ treatment of arsenate-nitrates solution by ferrate(VI), as in the case of in situ removal of arsenates by ferrate(VI) reported previously (Prucek et al., 2013). Thus, unlike phosphates, nitrates do not hamper the removal of arsenic by its incorporation to the formed γ -Fe₂O₃/ γ -FeOOH nanoparticles. Overall, the ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy study provided the evidence that the phosphates hindered the removal of arsenates by firm embedding into the crystal structure of γ -Fe₂O₃, which significantly decreased the capability of ferrate(VI) to remove arsenates in water.

Further, the ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy studies were performed to examine the removal of arsenates by ferrate(VI) enhanced by altering the order of the addition of ions. In particular, if ferrate(VI) was added to the arsenates-containing solution and the phosphates were added only afterwards, the embedding of arsenic into the crystal structure of γ -Fe₂O₃ was favoured, as seen

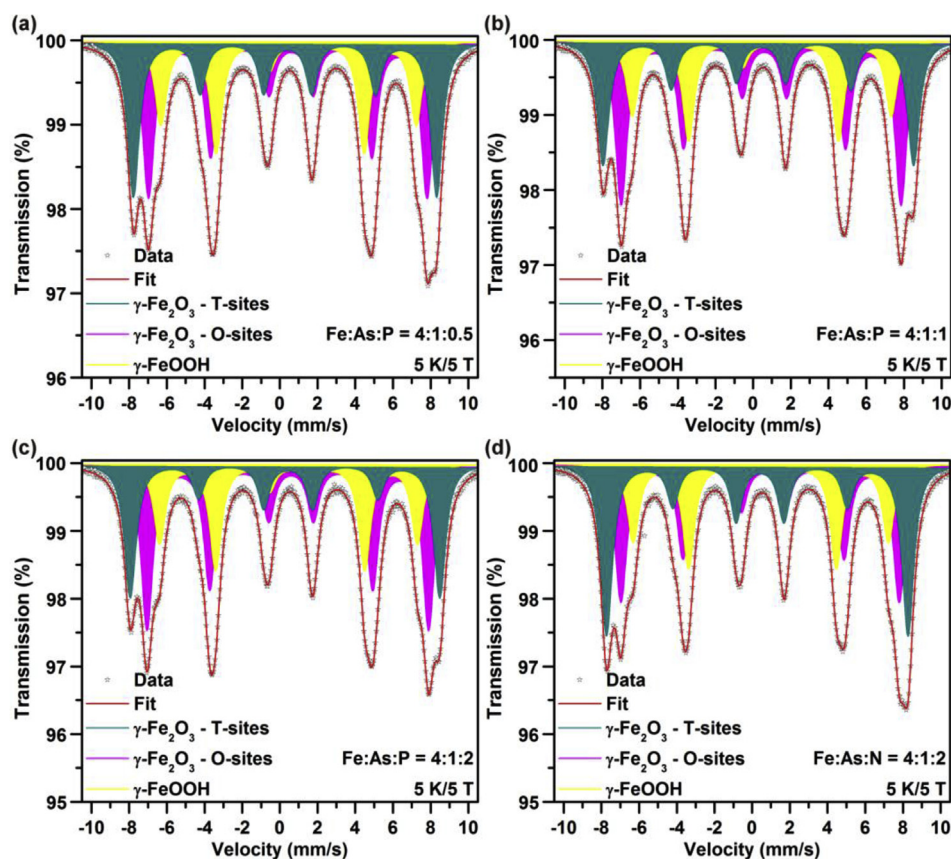


Fig. 4. Low-temperature (5 K) in-field (5 T) ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of different solid samples from aqueous solutions with different Fe:As:P weight ratios of ferrate(VI), arsenates, and phosphates (or nitrates) at pH = 6.6 (experimental conditions: initial [As] = 10 mg L⁻¹, [Fe] = 30 mg L⁻¹, and time = 24 h): (a) Fe:As:P molar ratio = 4:1:0.5, (b) Fe:As:P molar ratio = 4:1:1, (c) Fe:As:P molar ratio = 4:1:2 sample, and (d) Fe:As:N molar ratio = 4:1:2 (for details on the samples, see the experimental section).

from the analysis of the respective low-temperature in-field ^{57}Fe Mössbauer spectrum (see Fig. 5a and Table S1 evidencing for the O-sites-to-T-sites sextet ratio equal to 0.97:1). Under this condition, the phosphates only adsorbed to the remaining sites on the surface of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles. Significantly, the addition of the phosphates caused only 9% of arsenates leaching back to the solution. Moreover, only 25% of the added phosphates were adsorbed onto the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles.

The low-temperature in-field ^{57}Fe Mössbauer spectrum was also recorded for the sample obtained by the addition of ferrate(VI) to the aqueous solution containing phosphates only, followed by the addition of arsenates. The results are presented in Fig. 5b and Table S1. The removal mechanism of the arsenates involved solely the adsorption excluding any incorporation of the arsenates into the crystal lattice of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles. The removal of the phosphates did not result from the introduction into the crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ either, as demonstrated by the O-sites-to-T-sites sextet ratio equal to 1.61:1 as in the case of increasing P:As molar ratio and as reported earlier (Kralchevska et al., 2016). For this sample, 7.5% of phosphates was found to leach back into the aqueous solution while arsenates adsorption reached 46%. These surface competition experiments demonstrated that the adsorbed arsenates can be leached from the surface of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles by a phosphate ion which enters the equilibrium system subsequently. Simultaneously, the arsenates already embedded into the crystal structure of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles were not affected. On the other hand, the arsenates were adsorbed on the remaining sites on the surface of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-}$

FeOOH nanoparticles; these sites were not occupied by phosphates ions in the equilibrium system of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles and phosphates.

4. Conclusions

The achieved results demonstrate that inorganic ions and organic matter, typically present in natural waters, have different impact on removal of arsenates by ferrate(VI) from the aqueous environment. Interestingly, the ions such as chlorides, nitrates, carbonates, and sulfates as well as humic acid had marginal or no effect on the removal efficiency of arsenates by ferrate(VI). However, the presence of the phosphate ions had a negative influence on the efficiency of arsenates removal by ferrate(VI). With the increased concentration of phosphates, the efficiency of arsenates removal was found to decrease. In summary, there are three crucial aspects of the effect of phosphates on the arsenates removal mechanisms. At a low P:As weight ratio (up to 1:1), the incorporation of the arsenates ions into the crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles was suppressed. The arsenates were mainly adsorbed on the surface of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles. Increasing the P:As weight ratio (more than 1:1) led to the competition between the arsenates and the phosphates. With an increased concentration of phosphates ions, the number of arsenates on the surface of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles was reduced. Finally, with a further increase in the phosphates concentration, the complexation of iron(III) ions with phosphate ions occurred, which led to the reduction of arsenates removal efficiency because of a lower content of precipitated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles. These findings were confirmed through “in-situ” and “ex-situ” experiments.

Arsenate and phosphate ions frequently occur together in natural water. Therefore, all the described aspects need to be considered prior to the application of ferrate(VI) for arsenates removal in real natural waters. If the phosphates concentration significantly exceeds arsenates, it is necessary to treat the phosphates first. Thereafter, ferrate(VI) can be applied for the arsenates and/or phosphates removal with different efficiency depending on the P:As weight ratio. For this reason, it is necessary to know the content of the phosphates in arsenic-contaminated waters to gain its effective elimination.

Acknowledgments

The authors acknowledge the support from the Technology Agency of the Czech Republic “Competence Centres” (TE01020218), the Ministry of the Interior of the Czech Republic (Project No. VI20162019017), the support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under Project No. LO1305, the support by the Operational Programme Research, Development and Education – European Regional Development Fund, Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, and the Internal Student Grant (IGA) of the Palacký University in Olomouc, Czech Republic (Project No. IGA_PrF_2018_015). The authors thank Dr. Klára Čépe and Dr. Ondřej Tomanec (both 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.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.024>.

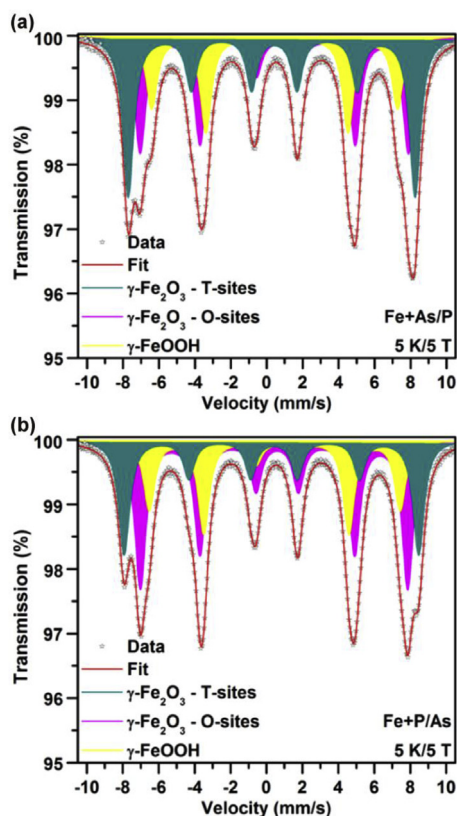


Fig. 5. Low-temperature (5 K) in-field (5 T) ^{57}Fe Mössbauer spectra of the dried samples obtained from (a) Fe + As system left reacting in water for 1 h, followed by addition of phosphates (i.e., Fe + As/P sample) and (b) Fe + P system left reacting in water for 1 h, followed by addition of arsenates (i.e., Fe + P/As sample). Both samples contained Fe:As:P in the molar ratio of 4:1:1 and pH value kept at 6.6 (details on the samples in the experimental section).

References

- Armstrong, J.R., Morrish, A.H., Sawatzky, G.A., 1966. Mössbauer study of ferric ions in the tetrahedral and octahedral sites of a spinel. *Phys. Lett.* 23, 414–416. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(66\)91069-9](https://doi.org/10.1016/0031-9163(66)91069-9).
- Balsamo, M., Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A., Montagnaro, F., Santoro, L., 2010. Arsenate removal from synthetic wastewater by adsorption onto fly ash. *Desalination* 263, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.035>.
- Bartzatt, R., Cano, M., Johnson, L., Nagel, D., 1992. Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water. *J. Toxicol. Environ. Health* 35, 205–210. <https://doi.org/10.1080/15287399209531611>.
- Borah, D., Satokawa, S., Kato, S., Kojima, T., 2009. Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black. *J. Hazard Mater.* 162, 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.015>.
- Carlin, D.J., Naujokas, M.F., Bradham, K.D., Cowden, J., Heacock, M., Henry, H.F., Lee, J.S., Thomas, D.J., Thompson, C., Tokar, E.J., Waalkes, M.P., Birnbaum, L.S., Suk, W.A., 2016. Arsenic and environmental health: state of the science and future research opportunities. *Environ. Health Perspect.* <https://doi.org/10.1289/ehp.1510209>.
- Carrizales, L., Razo, I., Téllez-Hernández, J.I., Torres-Nerio, R., Torres, A., Batres, L.E., Cubillas, A.C., Díaz-Barriga, F., 2006. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosí, Mexico: importance of soil contamination for exposure of children. *Environ. Res.* 101, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.07.010>.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., Dempsey, B.A., 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res.* 41, 1851–1858. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.052>.
- Cheng, Y.Y., Huang, N.C., Chang, Y.T., Sung, J.M., Shen, K.H., Tsai, C.C., Guo, H.R., 2017. Associations between arsenic in drinking water and the progression of chronic kidney disease: a nationwide study in Taiwan. *J. Hazard Mater.* 321, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.032>.
- Chowdhury, U., Biswas, B., Chowdhury, B., Samanta, G., Mandal, B., Basu, G., Chanda, C., Lodh, D., Saha, K., Muckherjee, S., Roy, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000. Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environ. Health Perspect.* 108, 393–397. <https://doi.org/10.2307/3454378>.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S., 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *J. Hazard Mater.* 162, 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.061>.
- Elias, M., Wellner, A., Goldin-Azulay, K., Chabriere, E., Vorholt, J.A., Erb, T.J., Tawfik, D.S., 2012. The molecular basis of phosphate discrimination in arsenate-rich environments. *Nature* 491, 134–137. <https://doi.org/10.1038/nature11517>.
- Ferreccio, C., Sancha, A.M., 2006. Arsenic exposure and its impact on health in Chile. *J. Heal. Popul. Nutr.* 24, 164–175. <https://doi.org/10.2307/23499354>.
- Filip, J., Yngard, R.A., Siskova, K., Marusák, Z., Ettler, V., Sajdl, P., Sharma, V.K., Zboril, R., 2011. 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, 10097–10105. <https://doi.org/10.1002/chem.201100711>.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D., 2004. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2428–2434. <https://doi.org/10.1021/es035207h>.
- Ghorbanzadeh, N., Jung, W., Halajnia, A., Lakzian, A., Kabra, A.N., Jeon, B.H., 2015. Removal of arsenate and arsenite from aqueous solution by adsorption on clay minerals. *Geosystem Eng.* 18, 302–311. <https://doi.org/10.1080/12269328.2015.1062436>.
- Harvey, C.F., 2003. Response to comments on “arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh”. *Science* (80-.) 300. <https://doi.org/10.1126/science.1082685>, 584d–584.
- Jain, A., Sharma, V.K., Mbuya, O.S., 2009. Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: effect of pH and anions. *J. Hazard Mater.* 169, 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.101>.
- Jegadeesan, G., Al-Abad, S.R., Sundaram, V., Choi, H., Scheckel, K.G., Dionysiou, D.D., 2009. Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: size and crystallinity effects. *Water Res.* 44, 965–973. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.047>.
- Jiang, J.Q., Lloyd, B., 2002. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* 36, 1397–1408. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00358-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00358-X).
- Jiang, Y., Goodwill, J.E., Tobiasson, J.E., Reckhow, D.A., 2015. Effect of different solutes, natural organic matter, and particulate Fe(III) on ferrate(VI) decomposition in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2841–2848. <https://doi.org/10.1021/es505516w>.
- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., Yi, J., 2004. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environ. Sci. Technol.* 38, 924–931. <https://doi.org/10.1021/es0346431>.
- Klencsar, Z., Kuzmann, E., Vertes, A., 1996. User-friendly software for Mossbauer spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 210, 105–118. <https://doi.org/10.1007/BF02055410>.
- Kocher, D.C., 2001. Drinking water standards for radionuclides: the dilemma and a possible resolution. *Health Phys.* 80, 486–490. <https://doi.org/10.1097/00004032-200105000-00009>.
- Kolář, M., Novák, P., Šišková, K.M., Machala, L., Malina, O., Tuček, J., Sharma, V.K., Zboril, R., 2016. Impact of inorganic buffering ions on the stability of Fe($\langle scp \rangle$ -vi/ $\langle scp \rangle$) in aqueous solution: role of the carbonate ion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 4415–4422. <https://doi.org/10.1039/C5CP07543B>.
- Komorowicz, I., Baralkiewicz, D., 2016. Determination of total arsenic and arsenic species in drinking water, surface water, wastewater, and snow from Wielkopolska, Kujawy-Pomerania, and Lower Silesia provinces, Poland. *Environ. Monit. Assess.* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5477-y>.
- Kondo, H., Ishiguro, Y., Ohno, K., Nagase, M., Toba, M., Takagi, M., 1999. Naturally occurring arsenic in the groundwaters in the southern region of Fukuoka Prefecture, Japan. *Water Res.* 33, 1967–1972. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00377-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00377-7).
- Kralchevska, R.P., Prucek, R., Kolařík, J., Tuček, J., Machala, L., Filip, J., Sharma, V.K., Zboril, R., 2016. Remarkable efficiency of phosphate removal: ferrate(VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water Res.* 103, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.021>.
- Kumar, M., Ramanathan, A.L., Rahman, M.M., Naidu, R., 2016. Concentrations of inorganic arsenic in groundwater, agricultural soils and subsurface sediments from the middle Gangetic plain of Bihar, India. *Sci. Total Environ.* 573, 1103–1114. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.109>.
- Kwon, O.H., Kim, J.O., Cho, D.W., Kumar, R., Baek, S.H., Kurade, M.B., Jeon, B.H., 2016. Adsorption of As(III), As(V) and Cu(II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase. *Chemosphere* 160, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.074>.
- Law, R.K., Murphy, M.W., Choudhary, E., 2017. Private well groundwater quality in West Virginia, USA—2010. *Sci. Total Environ.* 586, 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.018>.
- Lee, C.G., Alvarez, P.J.J., Nam, A., Park, S.J., Do, T., Choi, U.S., Lee, S.H., 2017. Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic, equilibrium, and regeneration studies. *J. Hazard Mater.* 325, 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.003>.
- Li, Z., Beachner, R., McManama, Z., Hanlie, H., 2007. Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.038>.
- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere - a review. *Sci. Total Environ.* 249, 297–312. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00524-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00524-0).
- Meng, X., Bang, S., Korfiatis, G.P., 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res.* 34, 1255–1261. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00272-9).
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J. Hazard Mater.* 142, 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.
- Naujokas, M.F., Anderson, B., Ahsan, H., Vasken Aposhian, H., Graziano, J.H., Thompson, C., Suk, W.A., 2013. The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: update on a worldwide public health problem. *Environ. Health Perspect.* <https://doi.org/10.1289/ehp.1205875>.
- Navoni, J.A., De Pietri, D., Olmos, V., Gimenez, C., Bovi Mitre, G., de Titto, E., Villaamil Lepori, E.C., 2014. Human health risk assessment with spatial analysis: study of a population chronically exposed to arsenic through drinking water from Argentina. *Sci. Total Environ.* 499, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.058>.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Matin Ahmed, K., Ravenscroft, P., Rahman, M., 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [7]. *Nature* 395, 338. <https://doi.org/10.1038/26387>.
- Nordstrom, D.K., 2002. PUBLIC health: enhanced: worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science* 296, 2143–2145. <https://doi.org/10.1126/science.1072375>.
- Prochazka, R., Tuček, P., Tuček, J., Marek, J., Mashlan, M., Pechousek, J., 2010. Statistical analysis and digital processing of the Mossbauer spectra. *Meas. Sci. Technol.* 21, 025107. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/2/025107>.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Filip, J., Marušík, Z., Sharma, V.K., Zboril, R., 2013. Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3283–3292. <https://doi.org/10.1021/es3042719>.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Hušková, I., Filip, J., Varma, R.S., Sharma, V.K., Zboril, R., 2015. Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2319–2327. <https://doi.org/10.1021/es5048683>.
- Que, S., Papelis, C., Hanson, A.T., Wang, L., Livingston, E., 2016. Modeling the efficiency of the iron coprecipitation-filtration process for the removal of arsenate at low initial concentrations. *J. Environ. Eng.* 142, 4016047. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001119](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001119).
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2007a. Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate. *J. Colloid Interface Sci.* 315, 415–425. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.017>.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 2007b. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23, 3680–3689. <https://doi.org/10.1021/la062965n>.
- Rudnai, T., Sándor, J., Kádár, M., Borsányi, M., Béres, J., Méténei, J., Maraczi, G., Rudnai, P., 2014. Arsenic in drinking water and congenital heart anomalies in Hungary. *Int. J. Hyg Environ. Health* 217, 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2014.05.002>.
- Sato, Y., Kang, M., Kamei, T., Magara, Y., 2002. Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Res.* 36, 3371–3377. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00037-4).
- Schmidt, S.A., Gukelberger, E., Hermann, M., Fiedler, F., Großmann, B., Hoinkis, J., Ghosh, A., Chatterjee, D., Bundschuh, J., 2016. Pilot study on arsenic removal

- from groundwater using a small-scale reverse osmosis system—towards sustainable drinking water production. *J. Hazard Mater.* 318, 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.005>.
- Sharma, V.K., 2002. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* 6, 143–156. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00119-8](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00119-8).
- Shen, Y., Fang, Q., Chen, B., 2015. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/es504421y>.
- Shi, Y.L., Chen, W.Q., Wu, S.L., Zhu, Y.G., 2017. Anthropogenic cycles of arsenic in mainland China: 1990–2010. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1670–1678. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01669>.
- Shvartsev, S.L., 2008. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochem. Int.* 46, 1285–1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- Su, C., Puls, R.W., 2001. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4562–4568. <https://doi.org/10.1021/es010768z>.
- Suresh Kumar, P., Flores, R.Q., Sjöstedt, C., Önnby, L., 2016. Arsenic adsorption by iron-aluminium hydroxide coated onto macroporous supports: insights from X-ray absorption spectroscopy and comparison with granular ferric hydroxides. *J. Hazard Mater.* 302, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.065>.
- Tuček, J., Zboril, R., Petridis, D., 2006. Maghemite nanoparticles by view of mössbauer spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 926–947. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.183>.
- Tuček, J., Pucek, R., Kolařík, J., Zoppellaro, G., Petr, M., Filip, J., Sharma, V.K., Zboril, R., 2017. Zero-valent iron nanoparticles reduce arsenites and arsenates to As(0) firmly embedded in core-shell superstructure: challenging strategy of arsenic treatment under anoxic conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 3027–3038. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02698>.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* 366, 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>.
- Wood, R.H., 1958. The heat, free energy and entropy of the ferrate(vi) ion. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2038–2041. <https://doi.org/10.1021/ja01542a002>.
- Yamani, J.S., Miller, S.M., Spaulding, M.L., Zimmerman, J.B., 2012. Enhanced arsenic removal using mixed metal oxide impregnated chitosan beads. *Water Res.* 46, 4427–4434. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.004>.
- Yunus, F.M., Khan, S., Chowdhury, P., Milton, A.H., Hussain, S., Rahman, M., 2016. A Review of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: the millennium development goal era and beyond. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 13, 215. <https://doi.org/10.3390/ijerph13020215>.
- Zhang, J.S., Stanforth, R.S., Pehkonen, S.O., 2007. Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic (V) species adsorption on goethite (α -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* 306, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.004>.
- Zhang, L., Qin, X., Tang, J., Liu, W., Yang, H., 2017. Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China. *Appl. Geochem.* 77, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.014>.



**Univerzita Palackého
v Olomouci**

**STUDIUM MECHANISMŮ A KINETIKY ODBOURÁNÍ
VYBRANÝCH POLUTANTŮ Z VOD POMOCÍ MATERIÁLŮ NA
BÁZI ŽELEZA**

Mgr. Jan Kolařík

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Vedoucí: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Olomouc 2018

OBSAH

1	ÚVOD	4
2	ZNEČIŠTĚNÍ VOD	5
3	TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ VOD	6
4	VYSOKÉ OXIDAČNÍ STAVY ŽELEZA (FERÁTY)	6
4.1	VYUŽITÍ ŽELEZANŮ.....	7
5	NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA (NZVI)	9
5.1	VYUŽITÍ NZVI.....	10
6	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	11
7	ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	11
7.1	ODSTRANĚNÍ ARSENIČNANU A ARSENITANU POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO.....	11
7.2	ODSTRANĚNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO	15
7.3	ODSTRANĚNÍ FOSFOREČNANŮ POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO	20
7.4	VLIV ANORGANICKÝCH IONTŮ A ORGANICKÉHO UHLÍKU NA ODSTRANĚNÍ ARSENIČNANU POMOCÍ ŽELEZANU DRASELNÉHO	25
7.5	ODSTRANĚNÍ ARSENITANŮ A ARSENIČNANŮ POMOCÍ NANOČÁSTIC NULAMOCNÉHO ŽELEZA (NZVI).....	29
8	ZÁVĚR	36
9	SUMMARY	37
10	SEZNAM PUBLIKACÍ	39
11	SEZNAM LITERATURY	40

1 ÚVOD

Na Zemi je zhruba 1 386 000 000 km³ vody a z toho pouze 2,5 % představuje sladká voda. Pro mnohé organismy včetně člověka je přijatelná pouze sladká voda. Na Zemi je dnes 1 miliarda lidí bez pravidelného přístupu ke zdroji čisté pitné vody a více než 14 000 lidí denně zemře v důsledku požívání znečištěné vody.¹⁻³ Znečištění všech typů vod se dnes týká oblastí po celém světě - od zemí třetího světa až po vyspělé státy. Jsou místa, kde obsah kontaminantů přesahuje mnohonásobně limity pro pitnou vodu.

Tento alarmující stav je hlavní motivací všech vědeckých skupin zabývajících se čištěním vod. Přístupy k čištění vod se s časem měnily. Zvyšovala se znalost mechanismů působení kontaminantů a zároveň technologický pokrok posouval možnosti a procesy čištění. Technologie čištění vod tedy prošla dlouhým vývojem a to už od starověku, kdy byla využívána písková filtrace. Na druhé straně se zvyšovaly nároky na čištění vod z důvodu stále nových polutantů přítomných ve větších koncentracích a s počtem kontaminovaných míst na Zemi.

Sorpční techniky si rychle našly své místo v oblasti čištění vod, především díky nízké ceně a širokému záběru účinků. Využití přírodních minerálů obsahujících oxidy a hydroxidy železa se ukázaly jako vysoce účinné sorpční materiály. Navíc je železo netoxickým a na Zemi bohatě zastoupeným prvkem. S nástupem nanotechnologií se začaly studovat nanočástice a nanokompozity, které vykazují zvýšenou sorpční kapacitu (především díky velké ploše povrchu nanomateriálů). V poslední době se pak vědecká pozornost zaměřila na nanočástice nulamocného (kovového) železa (nZVI) a sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech (železany - FeVI, železičnany - FeV, železičitany – FeIV, souhrnně také označované jako feráty – převzato z EN). Tyto nové materiály kombinují technologii redukce a oxidace se sorpcí.

Cílem předkládané disertační práce byl výzkum zaměřený na pochopení mechanismu účinků železanů alkalických kovů (K₂FeO₄) a nanočástic nulamocného železa (Fe, nZVI) v procentech odstranění vybraných anorganických polutantů. Studována byla účinnost, mechanismus, kinetika a optimální podmínky aplikace.

2 ZNEČIŠTĚNÍ VOD

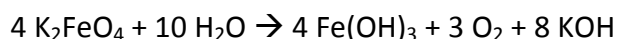
Důvody proč se zabývat řešením dekontaminace znečištěných vod jsou zcela jasné. Nejen přirozené procesy na Zemi, ale především lidská činnost reprezentují nebezpečný fenomén znečišťování vody širokou škálou polutantů. Jedná se jak o toxické kovy a jejich sloučeniny, tak o organické látky, jejichž počet je ve stovkách. Tato šíře a různorodost znečištění ztěžují nalezení optimálního a především univerzálního prostředku k jejich odstranění. Největší kontaminace vod přichází z průmyslové výroby a skladování, zemědělství, dopravy, těžby a odpadní vody z obytných zón.⁴⁻⁶ Mezi zdroje kontaminace lze zařadit i staré ekologické zátěže, chemické havárie nebo působení vojsk. Největší hrozbu představuje únik ropy do moře a oceánu.⁷ Mezi další ekologické katastrofy patří také výbuch jednoho reaktoru jaderné elektrárny v Černobylu na Ukrajině v roce 1986 nebo únik methylisokyanátu z chemičky v indickém Bhópalu v roce 1984.^{8,9} Všechny tyto zdroje znečištění způsobují zvýšené koncentrace organických polutantů, jako jsou insekticidy a herbicidy, ropné deriváty, rozpouštědla, léky a mnoho dalších, ale také anorganické polutanty jako kyseliny, amoniak, těžké kovy, hnojiva, chemický odpad z průmyslu a radioaktivní látky. Mezi nejnebezpečnější látky a polutanty patří jmenovitě aromatické uhlovodíky, dioxiny, kyanidy, amoniak, DDT, polychlorované bifenyly, dusík, fosfor, rtuť, zinek, sůl, patogenní bakterie a radionuklidy.^{10,11} Novou hrozbou je zvyšující se kontaminace léčiv. Denně jsou lidmi užívány milióny léků, které obsahují až stovky druhů účinných látek. Nejčastěji se jedná o antibiotika, antidepresiva, hormonální antikoncepci, analgetika a léky pro diabetiky.¹⁰ Toxické nejsou jen léky samotné, ale také jejich metabolity. Řada těchto látek nepodléhá degradačním procesům v přírodních vodách a vracejí se zpět do živých organismů, včetně člověka. Kontaminací vod je postižena spousta míst po celé Zemi. Mezi ty nejvíce zasažené patří méně vyspělé země a země třetího světa. Patří sem například Indie, Bangladéš, Pákistán, Mexiko, Nepál a velká část afrického kontinentu.¹¹⁻¹⁶ Zde je situace i v dnešní době alarmující. Nedostatek čisté pitné vody má za následek statisíce mrtvých ročně. Protože se akutní problém znečištění týká především chudých zemí, je nedílnou součástí nalezení účinné technologie pro čištění vody také její cena. Ta v dnešní době z velké části určuje úspěšnost navržené technologie. Problém kontaminace vody se ovšem týká také vyspělejších zemí, jako jsou Argentina, USA, Čína a Rusko.¹⁷⁻²⁰

3 TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ VOD

S rozmachem moderních technologií se metody čištění vod rozšířily. Potřeba nalézt nové a účinnější metody čištění vody přicházela společně s nárůstem znečišťujících látek ve vodách. Díky odpadním vodám z průmyslu, zemědělství, těžby a aglomerací, které obsahovaly více a více toxických látek, byla voda kontaminována v mnoha oblastech na Zemi. Dnes existují technologie úzce zaměřené na degradaci specifických skupin organických polutantů či těžkých kovů a obecnější technologie založené na fyzikálních a chemických procesech. Každá z technologií má své výhody i nevýhody. Důležitými faktory jsou účinnost, nároky na použití a především cena. Mezi takové metody patří například oxidace, precipitace, dezinfekce, reverzní osmóza, fotokatalýza a Fentonova reakce, biologická úprava nebo sorpce.²¹ Z výše uvedených technik našla nejrozšířenější uplatnění sorpce. Tato technologie je levná a lze využít širokou škálu sorbentů, které se budou lišit v sorpční kapacitě k různým druhům znečišťujících látek. Mezi využívané materiály sloužící jako sorbenty patří řada přírodních a levných materiálů jako například saze, oxidy a hydroxidy železa a hliníku, písky, sopečný popel, železné piliny, textilní materiály, a spousta jiných.²²⁻²⁵ Problémem těchto levných a dostupných materiálů je různá čistota (hrozí sekundární kontaminace vody) a nižší účinnost. Proto se vědecký svět zaměřil na syntézu materiálů, u kterých lze cíleně upravit jejich reaktivitu a kapacitu pro organické a/nebo anorganické polutanty. Kontrolovat se tak dá distribuce a velikost pórů, velikost částic, a kombinovat účinky.^{26,27} Byla tak připravena řada materiálů jako zeolity,^{28,29} oxidy železa,^{30,31} a uhlíkové materiály,³²⁻³⁴. V posledních několika letech se část výzkumu zaměřila na využití nanomateriálů, které v sobě kombinují více procesů čištění. Nejčastěji se jedná o kombinaci oxidačně-redukčních reakcí a účinné sorpce. Mezi takové materiály patří nanočástice nulmocného železa (nZVI)³⁵⁻³⁷ a železany.³⁸⁻⁴² Tyto materiály mohou být slibnou cestou v čištění problémových podzemních a povrchových vod.

4 VYSOKÉ OXIDAČNÍ STAVY ŽELEZA (FERÁTY)

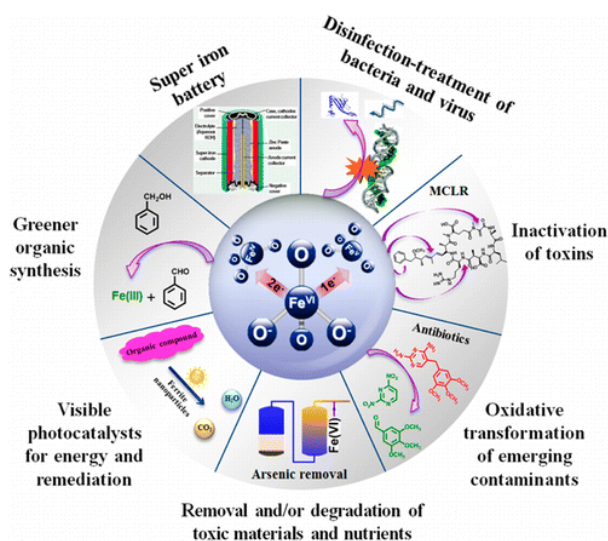
Do kategorie těchto sloučenin, ve kterých se atom železa vyskytuje v oxidačním stavu +4, +5 a +6, patří železičitany FeO_4^{4-} [Fe(IV)], železičnany FeO_4^{3-} [Fe(V)] a železany FeO_4^{2-} [Fe(VI)]. Nejvíce využívanými materiály jsou železany alkalických kovů. Železany alkalických kovů jsou černo-fialové materiály se silnými oxidačními vlastnostmi, které vykazují nestabilitu na vzduchu díky vzdušné vlhkosti. S vodou velice rychle přechází na stabilní oxidační stav +3 za produkce kyslíku:



Všechny sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech (IV, V, VI) jsou silnými oxidačními činidly. Nejsilnější oxidační vlastnosti má nejčastěji používaný železan draselný.⁴³ V kyselém prostředí je železan nejsilnějším z běžně známých oxidačních činidel (viz tabulka 2).⁴⁴ Jeho redox potenciál v kyselém prostředí je 2,2 V. V alkalickém prostředí ovšem klesá na 0,72 V.⁴⁵

4.1 Využití železanů

Železany díky svým silným oxidačním vlastnostem a netoxicitě našly velké uplatnění nejen jako oxidační činidla pro organické reakce ale především v oblasti čištění vod. Některé soli železanu jsou využívány v oblasti výroby vysokokapacitních baterií a fotokatalýze. Souhrn možností využití železanu je přehledně zobrazeno na obrázku 1.⁴²



Obrázek 1: Zobrazení možných využití Fe(VI). Copyright © ACS Publication 2015

Posledně jmenované využití navrhl poprvé ve své práci S. Licht v roce 1999.⁴⁶ Zkoušel nahradit konvenčně používaný systém Zn anody a MnO_2 katody za $\text{M}_2[\text{FeO}_4]$ nebo $\text{M}[\text{FeO}_4]$ ionty. To přineslo zvýšení kapacity, výkonu, vedení elektřiny a bezpečnost baterií. Kapacita železanů je větší než u MnO_2 díky třem elektronům potřebným k redukci Fe(VI). Přenos elektronů v baterii probíhá podle reakce:⁴⁷



Pro tyto tzv. „super-iron“ baterie byly testovány kromě běžného K_2FeO_4 také BaFeO_4 , SrFeO_4 , CaFeO_4 a Ag_2FeO_4 .^{46–49} Problém těchto materiálů je ovšem v pasivaci železanů přechodem na oxid/hydroxid železitý během nabíjení. Další možností je využít železany jako nová oxidační činidla v organické syntéze.^{42,50} V roce 1897 pozoroval L. Moeser oxidaci amoniaku chladným roztokem železanu, zatímco manganistan byl schopný oxidace až při 50°C.⁵¹

Největší zájem o sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech přišel až s vývojem moderních technologií čištění vod. Díky silným oxidačním účinkům byla provedena řada studií týkajících se také desinfekčních účinků železanů.^{52,53} Nejčastěji byly testovány účinky na *E.coli* a

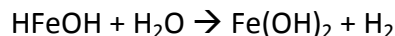
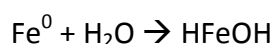
koliformní bakterie. Významným poznatkem bylo zjištění, že železany dokáží zničit *Clostridium* a síran redukující bakterie, které odolávají například desinfekcí pitné vody chlorem.⁵⁴ Účinky železanu byly také potvrzeny na *Streptococcus bovis*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis* a *Salmonella typhimurium*.⁵⁵ Železany mají také významné účinky při degradaci toxinů uvolněných například při ničení sinic.^{56,57} Je tedy možné uvažovat o nahrazení chlorace, kdy mohou vznikat nežádoucí halogenované látky, železy.^{58,59} Hlavní směr výzkumu se ovšem obrátil na testování účinků železanů na degradaci a odstranění široké škály organických a anorganických polutantů.^{44,53,60} Díky komplexnímu mechanismu účinku vykazují velký potenciál v boji s širokou škálou polutantů. Řada studií ukázala, že železan je schopen účinně oxidovat organické látky, jako jsou alkoholy, karboxylové kyseliny, kyanidy, aminokyseliny, fenoly, dioly, thiomocovinu, thiosulfáty a mnoho dalších.^{44,61,62} Významnou skupinou, která podléhá oxidaci železanem, je skupina perzistentních organických látek (POP – persistent organic pollutant). Tyto látky jsou schopny dlouhodobě odolávat degradačním procesům v přírodě. Patří sem například dioxiny, aldrin, DDT nebo chlorované bifenyly.^{39,63} Největší účinnost prokázaly železany v kyselé oblasti (pH <7).^{64,65} Využití železanů k odstranění anorganických polutantů, jako jsou těžké kovy, metaloidy, kyanidy a radionuklidy, se ukázalo také jako velmi účinné. Díky oxidačním účinkům například oxidují více toxické arsenitany [As(III)] na lépe odstranitelné a méně toxické arseničnany [As(V)], nebo také oxidují kyanidy.^{40,66–68} Dále produkují ve vodném prostředí nanočástice oxidů/hydroxidů železa(III), což jsou účinné sorbenty s velkou plochou povrchu. Největší pozornost samozřejmě upoutaly toxické těžké kovy a sloučeniny arsenu, které představují největší hrozbu a jsou také nejvíce využívány.^{40,41,52,69,70} Patří sem například sloučeniny iontů Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , Hg^{2+} , PO_4^{3-} , Mn^{2+} . Mezi další významnou skupinu studovaných polutantů pak patří radionuklidy a jejich sloučeniny.^{71,72} Účinnost odstranění těchto iontů je pak silně závislá na pH. Podle povahy iontu záleží, zda bude železan účinnější v kyselém prostředí (např. Al^{3+} , AsO_4^{3-}) nebo tomu bude naopak (např. Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}).^{40,41}

Přehled využití železanů k odstranění široké skupiny organických polutantů přehledně zobrazují publikace V. K. Sharma (2002, 2013)^{38,53} nebo P. K. Rai a kol. (2018).⁷³ Mnoho studií tedy prokázalo, že železany jsou velmi účinným prostředkem k odstranění jak organických látek, tak i těch anorganických. Nespornou výhodou je snížení chemického odpadu po vyčištění vody, protože je zapotřebí menších množství v porovnání s běžnými sorbenty. Přidanou hodnotou železanů je synergická kombinace oxidačně-redukčních a sorpčních procesů. Na druhou stranu, překážkou

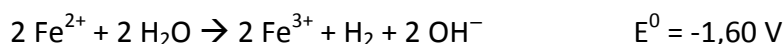
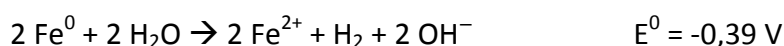
v reálných aplikacích může být rychlá kinetika přeměny železnanu ve vodě a cena spojená s nákladnou syntézou.

5 NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA (nZVI)

Kovové železo je využíváno v chemii po staletí. Při hledání vhodných materiálů pro sorpci a redukci upoutalo železo pozornost díky své netoxicitě a přirozenému výskytu v přírodě. Postupem času se přecházelo z makročásteč přes mikro až k nanočásticím železa. Se zmenšujícím se rozměrem částic se totiž výrazně uplatňují redukční a sorpční účinky železa.^{74,75} S rozmachem nanotechnologií v posledních letech se rozšířily také možnosti přípravy, stabilizace a modifikace nanočástic nulamocného železa (nanoscale Zero Valent Iron, nZVI) a tím se také rozšířila oblast jejich využití. Za nanočástice lze považovat částice s velikostí do 100 nm. nZVI při takto malých rozměrech disponuje velkou plochou specifického povrchu, až 100 m²/g.⁷⁶ Malý rozměr a velká plocha povrchu způsobují rychlou a citlivou oxidaci nZVI za vzniku oxidické slupky na jejich povrchu. Ve vodném prostředí lze korozi nZVI popsat rovnicemi:⁷⁷



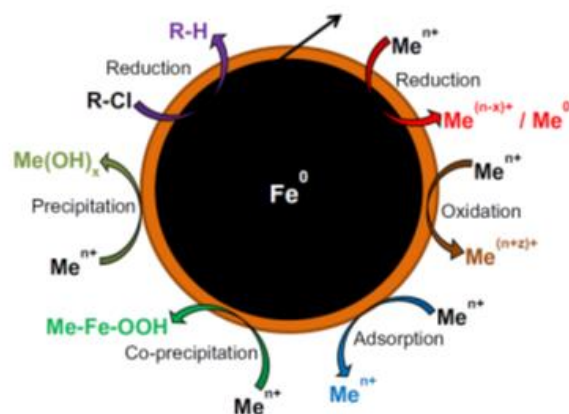
Během oxidace nZVI se projevují redukční účinky, které jsou podpořeny především produkcí H₂ molekul. Nejvíce se tyto účinky uplatňují bez přístupu kyslíku (anoxické podmínky). Tedy podmínky typické pro podzemní vody:³⁷



Reaktivita a sorpční kapacita nZVI je závislá jednak na velikosti částic, tvaru a přítomnosti pórů. Významný vliv má také tendence nZVI shlukovat se, což má negativní vliv na jejich reaktivitu.⁷⁸ Nestabilizované (pyroforické) nZVI na vzduchu prudce oxidují (hoří).^{79,80} To snižuje reaktivitu ještě před aplikací. Nejjednodušší ochrana spontánní oxidace je řízená pasivace oxidickou slupkou na povrchu.^{81,82} Vznikají tak „core-shell“ částice tvořené Fe(0) jádrem a oxidickým obalem. Reaktivita se nepatrně sníží, ale manipulace a transport takových nZVI jsou nepoměrně jednodušší. Další povrchové úpravy mají přímý vliv na reaktivitu.

5.1 Využití nZVI

Nanočástice nulamocného železa našly široké uplatnění jak díky svým redukčním vlastnostem, tak velké reaktivitě a ploše povrchu. Synergickým účinkem všech těchto vlastností nZVI získáváme zcela nové možnosti v řešení environmentálních problémů. Železo v kovové formě bylo využíváno k odstraňování polutantů už v minulosti, ale zmenšením rozměru částic železa, přineslo nové využití nZVI.^{74,75} Proces odstranění polutantů pomocí nZVI zahrnuje redukci, srážení a sorpci,



Obrázek 2: Zobrazení možných dějů při dekontaminaci vod. Me zastupuje ionty kovů a R je organická látka. Copyright © Elsevier 2012

ale za určitých podmínek také oxidaci (obrázek 2).^{23,68} Podle typu stabilizace povrchu nZVI se pak více či méně uplatňují všechny tyto procesy. Poprvé byla popsána kinetika redukce chromanu pomocí kovového železa v roce 1982 v práci J. P. Goulda.⁸³ Dnes jsou nZVI jedny z nejvíce studovaných nanomateriálů v oblasti čištění vod. V řadě publikací byly nZVI testovány jak na organické znečištění, tak i na anorganické polutanty.^{37,80,84} Redukční účinky nZVI tak byly využity k degradaci chlorovaných uhlovodíků, léčiv nebo azobarviv.^{44,85–89} V dalších studiích pak byla zkoumána vysoká kapacita odbourání těžkých kovů, dusičnanů, chromanů, sloučenin arsenu, fosfátů a uranylů.^{35,81,98,99,90–97} nZVI může být aplikováno bez povrchové pasivace (pyroforické železo), ale je pak velmi reaktivní a okamžitě se na povrchu oxiduje na oxidy/hydroxidy železa(III). V jiném případě jsou aplikovány již povrchově stabilní nZVI. K přenosu elektronů ve vodném prostředí mezi nZVI a polutantem potom tedy dochází, jak přímo přes defekty a trhliny na povrchu nanočástic, tak nepřímo přes vodivostní pás oxidické slupky. Poslední možností elektronového přenosu je pak přes Fe(II) ionty sorbované na mřížkových pásech.^{35,85,100} Důležitou roli v degračním procesu navíc sehrává molekulární vodík jako jeden z produktů reakce Fe(0) s vodou.

Možnosti syntézy a využití nanočástic nulamocného železa přehledně popisují ve svých pracích Zhang 2003, Tratnyek 2006 a 2011, Fu 2014 nebo Tosco 2014.⁸⁰

6 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem předkládané disertační práce byl výzkum zaměřený na pochopení účinku nových materiálů na bázi železa v oblasti čištění vod. Tyto materiály, šetrné k životnímu prostředí, byly testovány z hlediska jejich účinnosti odstranění anorganických polutantů. Studie směřovala k popisu sorpční kapacity materiálů kombinujících oxidační nebo redukční účinky s adsorpcí. Mezi tyto materiály patří železany alkalických kovů, které mají silné oxidační účinky a produkty reakce, které ve vodě vykazují vysokou sorpční kapacitu. Dále byly testovány nanočástice nulamocného železa (nZVI), které kombinují silné redukční účinky také s vysokou sorpční kapacitou.

Mezi cíle předložené disertační práce patří:

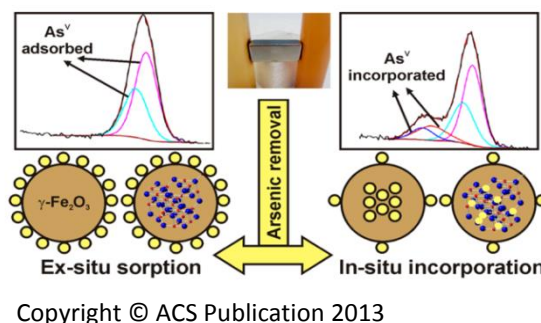
- Návrh a optimalizace experimentů studujících účinnost a mechanismus odstranění anorganických polutantů pomocí železnanu draselného a nZVI v oxidických a anoxických podmínkách.
- Studium vlivu koncentrace železnanu draselného/nZVI, doby experimentu, hodnoty pH, přítomnosti kyslíku a cizích iontů na účinnost a mechanismus odstranění polutantů.
- Charakterizace výsledných produktů a návrh mechanismu odstranění polutantů.
- Zpracování výsledků do ucelených studií popisujících kinetiku a mechanismus odstranění anorganických polutantů pomocí železnanu draselného nebo nZVI.

Následující výsledková část popisuje výsledky komentovanou formou, která vysvětluje stěžejní výsledky publikovaných studií. U každé studie je specifikována role autora disertační práce ve výzkumném týmu.

7 ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

7.1 Odstranění arseničnanu a arsenitanu pomocí železnanu draselného

Vysoká toxicita nejčastěji se vyskytujících sloučenin arsenu (arsenitany a arseničnany) klade vysoké nároky na efektivitu jejich odstranění pod přípustnou hodnotu koncentrace ($10 \mu\text{g/l}$). Železany alkalických kovů se v této oblasti ukazují jako slibné

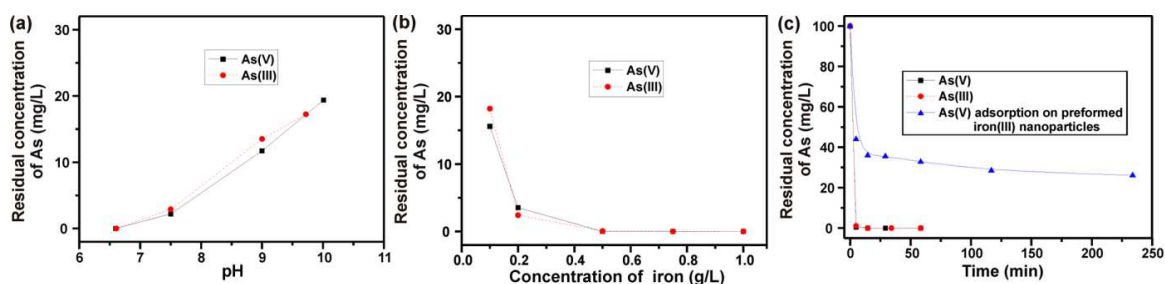


řešení, a to především pro jejich oxidační účinky a přírodě blízké a netoxické reakční produkty s vysokou sorpční kapacitou. Tato práce popisuje efektivitu železnanu draselného pro odstranění arseničnanu a arsenitanu při různých podmínkách a detailně popisuje mechanismus odstranění těchto toxických polutantů z vody.

Problém s odstraněním arseničnanu [As(V)] a více toxického a mobilnějšího arsenitanu [As(III)] sorpčními technikami mohou vyřešit železany alkalických kovů. Nabízí totiž kombinovaný účinek spojující oxidaci díky přítomnosti Fe(VI) iontů s následnou sorpcí na povrchu nanočástic oxidů železa, vzniklých jako produkt redukce Fe(VI) iontů. V této práci byly připraveny tři typy vzorků: (1) vzorek označen jako blank, který byl vytvořen prostým smícháním železnanu draselného s destilovanou vodou, (2) vzorek s označením in-situ, který byl vytvořen přidáním pevného železnanu draselného do roztoku arsenitanu či arseničnanu, (3) vzorek s označením ex-situ, kdy byl železan draselný nejdříve smíchán s destilovanou vodou. Následně byl přidán roztok arsenitanu nebo arseničnanu. Jinými slovy u in-situ vzorků proces vzniku nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III) ze železnanu draselného probíhal ve vodě již v přítomnosti arsenitanu či arseničnanu. V případě vzorku s označením ex-situ došlo nejprve k tvorbě nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III) ze železnanu draselného v destilované vodě a následně došlo k reakci přidaného arsenitanu či arseničnanu s těmito nanočásticemi. V první sérii experimentů byl studován vliv hodnoty pH na účinnost odstranění As(III) a As(V). Hodnota pH byla upravena pomocí 2% roztoku HCl v rozsahu ~6 až ~10. Počáteční koncentrace arsenitanu a arseničnanu ve vzorcích byla 100 mg/l As a koncentrace železnanu draselného byla 0,5 g/l Fe (koncentrace byla přepočtena na železo obsažené v železnanu draselném). Dále byla sledována účinnost odstranění As(III) a As(V) v závislosti na koncentraci železnanu draselného (při pH 6,6 a reakčním čase 1 hodina). Na závěr byla studována kinetika odstranění As(III) a As(V) v závislosti na čase reakce při koncentraci železnanu draselného 0,5 g/l Fe a pH 6,6. Pro účely studia mechanismu odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí železnanu draselného byly připraveny vzorky vysušením pevného podílu po reakci. Tyto materiály byly poté podrobeny charakterizaci na pokročilých technikách, jako jsou XPS, XRD, TEM, Mössbauerova spektroskopie a magnetická měření. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost, kinetiku a vliv pH a také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Práce byla publikována ve článku Pucek R., Tuček J., Kolařík J., et al.

Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environmental Science Technology*. 2013, 47, 3283–3292.

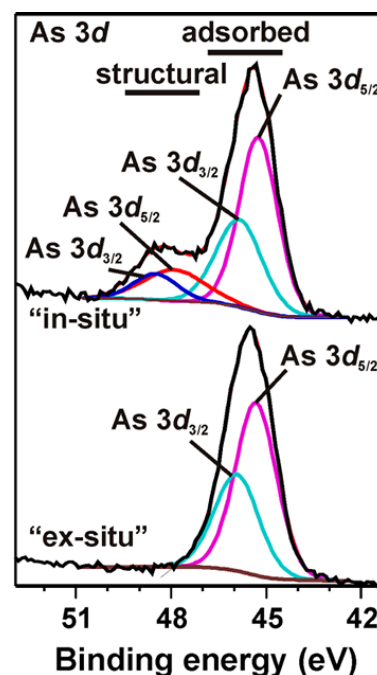
Provedené experimenty ukázaly, že železan draselný je velmi účinným materiálem k odstranění arsenitanu a arseničnanu v porovnání s jinými materiály (obr. 3). Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo v kyselé oblasti pH, naopak při zvyšujícím se pH rychle klesala účinnost odstranění jak As(III) tak As(V) (obr. 3a). Tento trend je dobře znám z literatury.⁶⁵ Pro účely studia účinnosti železanu draselného bylo tedy použito pH 6,6. Výsledky experimentů prokázaly, že k odstranění arsenitanu i arseničnanu došlo už při hmotnostním poměru Fe:As 2:1 (obr. 3b). K odstranění došlo velmi rychle již v prvních minutách reakce, jak ukázaly kinetické experimenty (obr. 3c). Zároveň je patrné, že in-situ aplikace železanu draselného přináší přidanou hodnotu v účinnosti. Pokud je totiž železan draselný aplikován ex-situ, arsenitany a arseničnany reagují s vytvořenými a částečně agregovanými nanočásticemi oxidu/hydroxidu železa(III) a uplatňuje se převážně proces sorpce na povrchu nanočástic. To vede k poklesu v účinnosti asi o 25%. Zároveň se prodlouží doba potřebná k ustálení rovnováhy (asi 4 hodiny). Při použití komerčních sorbentů k odstranění arsenitanu z vody nedosahuje účinnost takových výsledků jako v případě arseničnanu. Je to způsobeno výskytem neionické formy H_3AsO_3 (pK_1 9,22) v kyselém a neutrálním prostředí. Oxidační účinky železanu draselného způsobují okamžitou oxidaci arsenitanu na arseničnan a reakce dále probíhá podle reakčního mechanismu odstranění arseničnanu. Tuto oxidaci naznačuje shodná účinnost při in-situ aplikaci železanu draselného pro arsenitan a arseničnan (obr. 3).



Obrázek 3: (a) Závislost zbytkové koncentrace arsenu na hodnotě pH reakční směsi (počáteční koncentrace As = 100 mg/l a koncentrace Fe = 0,5 g/l). (b) Závislost zbytkové koncentrace arsenu na koncentraci železanu draselného (počáteční koncentrace As = 100 mg/l a hodnota pH 6,6). (c) Kinetika odstranění As(III) As(V) pomocí železanu draselného (počáteční koncentrace As = 100 mg/l, koncentrace Fe = 0,5 g/l a hodnota pH = 6,6). Copyright © ACS Publication 2013.

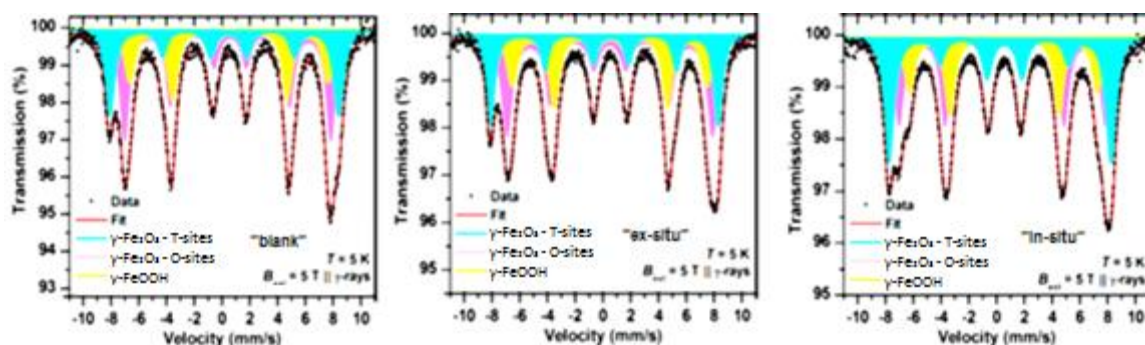
Potvrzení oxidace přinesly výsledky z měření na XPS (obr. 4). Podle XPS spekter vykazovaly in-situ vzorky po reakci se železánem draselným přítomnost pouze arsenu ve formě As(V), a to jak v případě odstranění arsenitanu, tak arseničnanu. Výsledky z XPS dále naznačují rozdílný

mechanismus v in-situ a ex-situ aplikaci železnanu draselného. Spektrum As 3d je složeno v případě ex-situ aplikace železnanu draselného ze dvou složek (45,2-45,7 eV) odpovídajících adsorbovanému arseničnanu na povrchu sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III). Oproti tomu spektrum in-situ vzorku je tvořeno čtyřmi složkami. První dvě odpovídají arseničnanu adsorbovanému na povrchu sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III) se stejnou vazebnou energií jako u ex-situ vzorku. Zbylé dvě složky spektra (v blízkosti 48 eV) odpovídají arseničnanu, který je vázán ve struktuře sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III). Tato hypotéza byla lépe a definitivně potvrzena pomocí Mössbauerovy spektroskopie.



Obrázek 4: As 3d XPS spektra vzorků in-situ a ex-situ. Copyright © ACS Publication 2013.

Detailní pohled na železo obsahující nanočástice vznikající v průběhu reakce železnanu draselného se sloučeninami arsenu přináší Mössbauerova spektroskopie. Tato technika jasně popisuje oxidační stavy, strukturní uspořádání a případné začlenění neželezné složky (As) do krystalické struktury nanočástic v průběhu in-situ procesu. Bylo proto provedeno nízkoteplotní (5 K) měření pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie v externím magnetickém poli (5 T). Porovnání výsledků tří vzorků (blank, in-situ a ex-situ), pomohlo pochopit mechanismus odstranění arseničnanu z vody. Železan draselný je po reakci ve vodném prostředí transformován na nanočástice tvořené ferimagnetickým jádrem maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a antiferomagnetickou slupkou z lepidokrotitu ($\gamma\text{-FeOOH}$). Přítomnost těchto nanočástic byla potvrzena u všech tří vzorků (obr. 5). Vyhodnocená spektra jsou tvořena dvěma sextety odpovídajícím oktaedrickým a tetraedrickým pozicím v krystalografické struktuře γ -



Obrázek 5: Nízkoteplotní (5 K) v magnetickém poli (5 T) ^{57}Fe Mössbauerovy spektra vzorků blank, ex-situ a in-situ; spektra ukazují distribuci hyperjemného magnetického pole. Copyright © ACS Publication 2013.

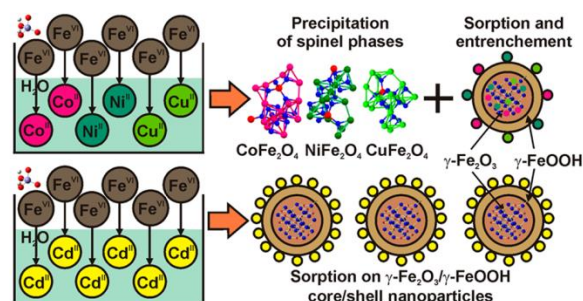
Fe₂O₃ a jedním sextetem přiřazeným fázi γ -FeOOH. Výsledky měření v poli ukázaly, že ex-situ vzorek má totožné spektrum jako blank (vytvořený po reakci železanu draselného v čisté vodě). Spektrální odezva ukazuje na to, že arseničnan je pouze adsorbován na povrch těchto nanočástic. Na druhou stranu vzorek in-situ vykazuje změnu v hyperjemných parametrech tetraedrické pozice v krystalické struktuře maghemitu. To znamená začlenění nemagnetického As(V) do této krystalické struktury. Pokud je železan draselný aplikován in-situ procesem, tedy transformace železanu draselného je prováděná za přítomnosti arseničnanu, dochází k částečnému strukturnímu začlenění iontů As(V) a zbytek je adsorbován na povrch nanočástic sekundárních oxidů/hydroxidů železa(III).

Shrnutí.

Tato studie uvádí efektivní a rychlé odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí jejich částečného zabudování do struktury nanočástic maghemitu vznikajících při aplikaci železanu draselného. Železan draselný je zároveň schopen velmi rychle oxidovat arsenitan na arseničnan a tím zefektivnit jeho odstranění. To vše za hmotnostního poměru Fe:As 2:1 při pH 6,6. Výsledné nanočástice zároveň vykazují magnetické vlastnosti a lze je separovat z vody pomocí magnetu. Železan draselný tedy přináší mnoho výhod pro aplikaci při řešení problémů s kontaminací zdrojů pitné vody arsenitany a arseničnany ve srovnání s běžně používanými sorbenty. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze A.

7.2 Odstranění těžkých kovů pomocí železanu draselného

Těžké kovy našly široké uplatnění v běžném životě člověka a jejich využívání přináší nebezpečný odpad, který se dostává do vod. Kontaminace životního prostředí těmito toxickými kovy způsobuje velké problémy díky jejich špatné degradaci a kumulaci v sedimentech. Uvolňování iontů kovů do vody



Copyright © ACS Publication 2015

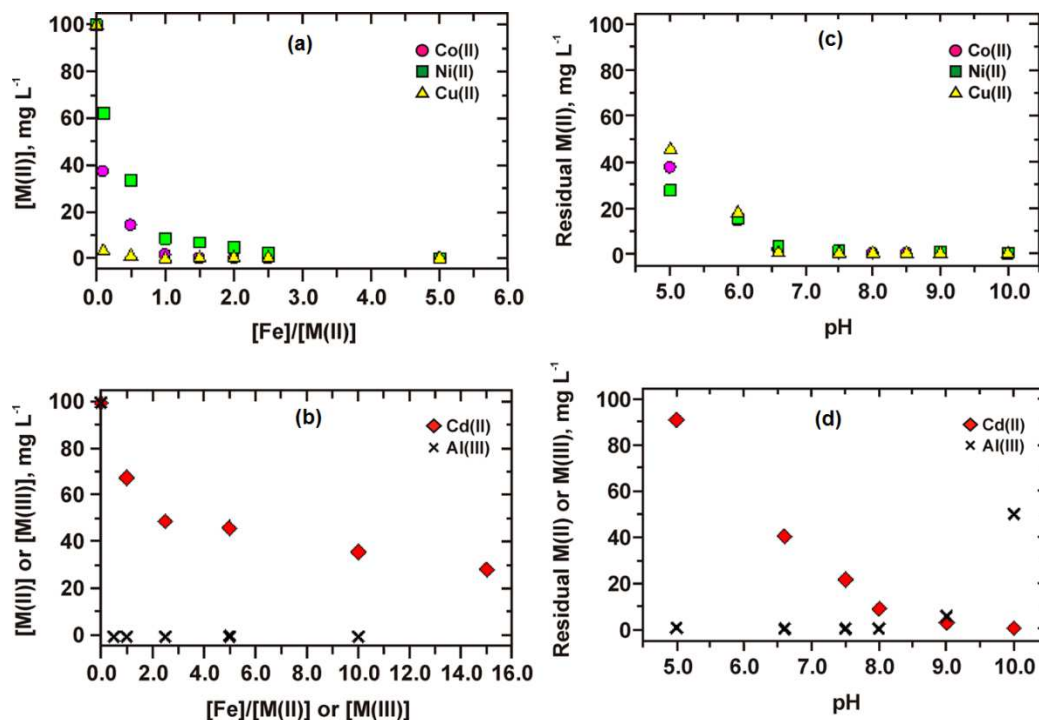
pak přináší velká rizika pro člověka. Sorpční techniky se ukázali jako účinný nástroj k řešení těchto problémů. Ve spoustě případů může být ovšem problém zpětné uvolňování kovů do vodného

prostředí. Aplikace železanů alkalických kovů přináší nové možnosti v odstranění iontů těžkých kovů kombinující více reakčních mechanismů. Tato práce popisuje účinnost železanu draselného na odstranění vybraných těžkých kovů a vysvětluje mechanismus tohoto procesu.

Železan draselný byl v této práci testován na odstranění iontů Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) a Al(III). Sledována byla účinnost odstranění kovů v závislosti na množství použitého železanu draselného, délce reakce a hodnotě pH roztoku. Počáteční koncentrace kovů byla 100 mg/l a hodnota pH byla upravena pomocí 2% roztoku HCl. Vzorky byly třepány na horizontální třepače po dobu 30 minut (kromě kinetických experimentů). Po ukončení reakce byly zfiltrány přes 0,45 µm diskový filtr. Podobně jako v předchozí práci byly připraveny tři typy vzorků (blank, in-situ, ex-situ). Porovnání výsledků in-situ a ex-situ experimentů vedla k lepšímu pochopení mechanismu reakce. Pevný podíl vzorku byl po reakci vysušen a podroben charakterizaci pomocí technik TEM, XPS a Mössbauerovy spektrometrie. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost, kinetiku a vliv pH a také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Práce by byla publikována ve článku Pucek R., Tuček J., Kolařík J., et al. Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: Mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environmental Science and Technology*. 2015, 49, 2319–2327.

Při studiu účinnosti železanu draselného na odstranění vybraných kovových iontů, byl železan draselný aplikován in-situ, tedy přidán přímo do roztoku obsahující jeden z iontů kovu při pH 6,6. Získané výsledky (obr. 6a, b) ukazují účinnost železanu draselného na odstranění kovů v různých hmotnostních poměrech Fe:M (M= kov). V případě iontů Cu(II) a Co(II) došlo k úplnému odstranění z vody při hmotnostním poměru Fe:M 1:1 nebo méně. Pro celkové odstranění iontu Ni(II) bylo zapotřebí navýšit poměr na 2:1. Při odstraňování iontu Cd(II) bylo i při hmotnostním poměru Fe:Cd 15:1 odstraněno jen necelých 70 % kadmia. V případě iontu Al(III) došlo k úplnému odstranění při všech zkoumaných poměrech, tedy i při hmotnostním poměru Fe:Al 0,5:1. Dále byl zkoumán vliv pH na účinnost odstranění iontů kovů (obr. 6c, d). Účinnost železanu draselného se zvyšuje se zvyšujícím se pH. V kyselé oblasti (pH 5) zjevně poklesla účinnost pro Cu(II), Co(II) a Ni(II). Odstranění Cd(II) se v takto kyselém prostředí téměřablokovalo. Naopak v alkalické oblasti se účinnost odstranění iontu Cd(II) výrazně zlepšila a při pH 10 bylo kadmium zcela odstraněno z roztoku. Zcela opačný efekt vlivu pH byl pozorován u iontu Al(III). Zde nedocházelo k výrazné změně účinnosti v rozsahu pH 5 – 9. Nad hodnotou pH 9 však výrazně poklesla účinnost

odstranění. To je pravděpodobně způsobeno transformací iontů Al(III) na rozpustný Al(OH)₄, který potlačuje schopnost zachycení Al(III) do struktury nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III).



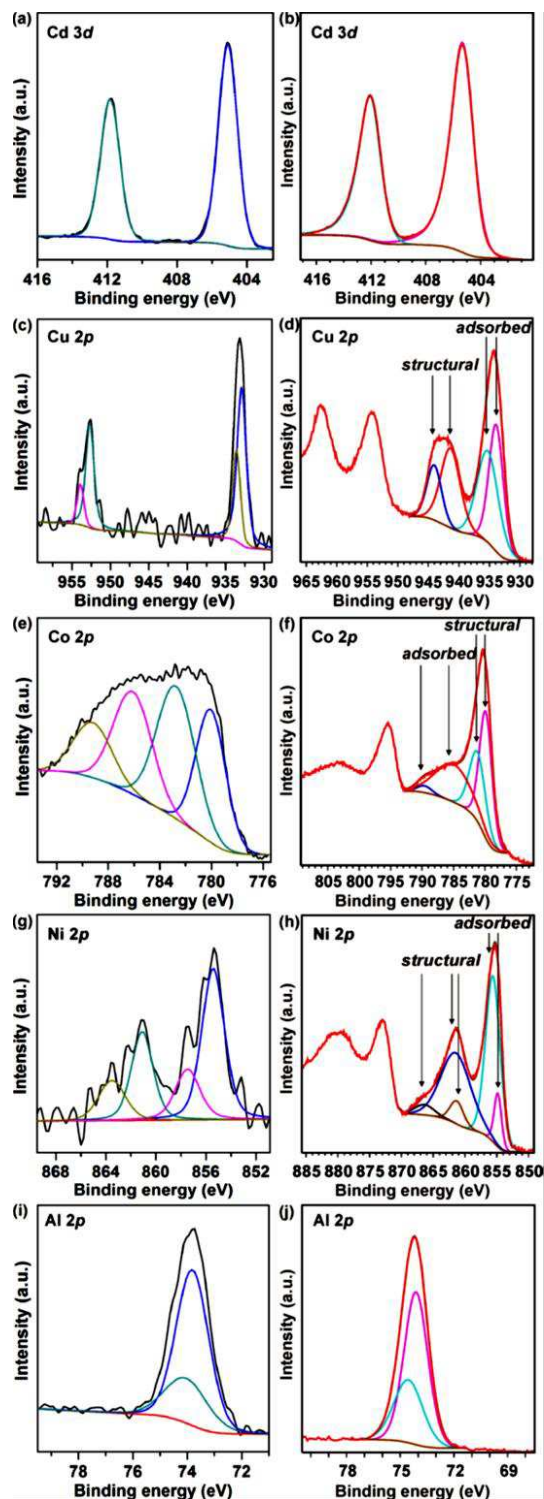
Obrázek 6: Účinnost odstranění iontů kovů v závislosti na množství železnanu draselného. (a) Cu(II), Co(II) a Ni(II). (b) Cd(II) a Al(III) (poč. konc. kovu = 100 mg/l; pH = 6,6; čas = 30 minut). Vliv hodnoty pH na účinnost odstranění kovů. (c) Cu(II), Co(II) a Ni(II). (d) Cd(II) a Al(III) (poč. konc. kovu = 100 mg/l; hm. poměr Fe:M = 2:1 pro Cu, Co, Ni a Al; Fe:Cd = 15:1, čas = 30 minut). Copyright © ACS Publication 2015.

Získané výsledky byly porovnány s účinností aplikace Fe(II) a Fe(III) na stejné ionty kovů a za stejných podmínek (není zobrazeno v této práci). Tyto materiály vykazovaly zhoršenou účinnost přibližně o 40 – 60 %. Je dobře známo, že v případě použití oxidů a oxohydroxidů železa, jsou těžké kovy odstraňovány především sorpcí na jejich povrchu. Tato účinnost je pak závislá na velikosti částic. Značně zvýšená účinnost odstranění iontů kovů pomocí železnanu draselného naznačuje odlišnost v mechanismu odstranění. Tento mechanismus byl detailně zkoumán povrchovou a strukturní charakterizací pevného podílu vzorku po reakci.

XPS spektra s vysokým rozlišením porovnávala vždy odstranění iontu kovu ex-situ aplikací (obr. 7 levý sloupec) a in-situ aplikací (obr. 7 pravý sloupec). Výsledky porovnání napomohly k pochopení mechanismu odstranění iontů kovů pomocí železnanu draselného. Ionty Cd(II) (obr. 7a, b) byly nejpravděpodobněji pouze adsorbovány na povrch nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III), a to v obou případech (ex-situ i in-situ). Spektra ex-situ a in-situ vzorků iontů Cu(II), Co(II) a Ni(II) byla

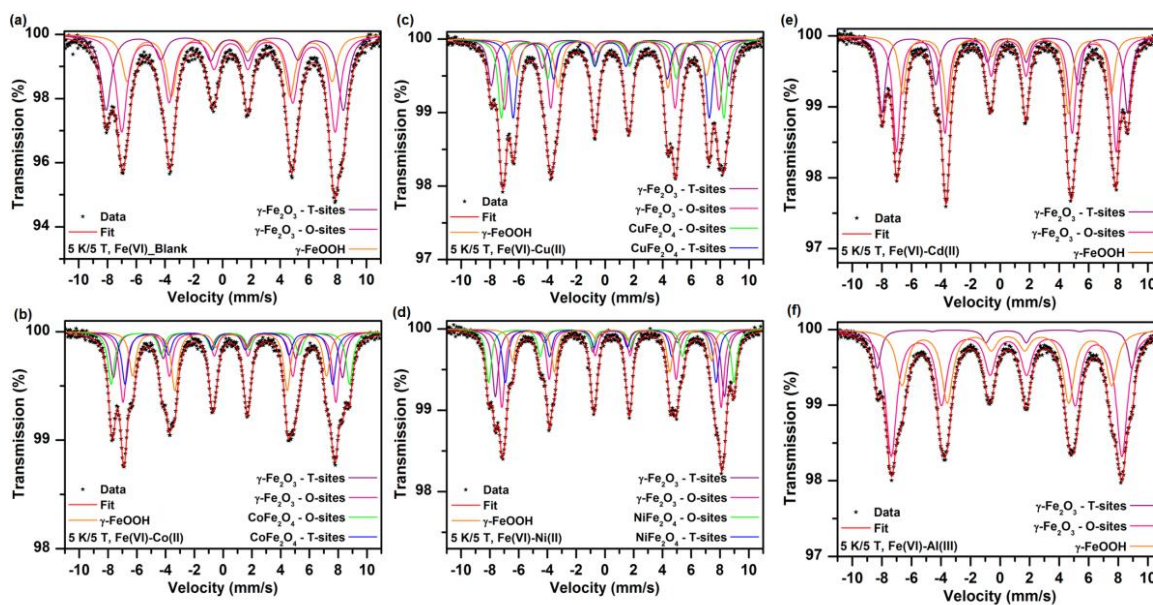
výrazně odlišná (obr. 7c-h). To naznačuje odlišný mechanismus odstranění. V případě ex-situ vzorků byly ionty kovů adsorbovány na povrch nanočástic oxidů/hydroxidů železa(III). Odlišnost ve spektrech in-situ potvrzuje inkorporaci kovových iontů do krystalické struktury nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III) nebo vytváření charakteristických struktur Fe-M (feritů). Tyto možnosti byly později zkoumány pomocí Mössbauerovy spektroskopie. V případě iontu Al(III) nebylo možné identifikovat mechanismus odstranění kvůli překryvu Al 3p fází (obr. 7i, j).

K hlubšímu pochopení mechanismu odstranění iontů kovů pomocí železnanu draselného, byla proměřena nízkoteplotní (5 K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v externím magnetickém poli (5 T). Výsledné spektrum kontrolního vzorku blank (obr. 8a) zobrazuje rozštěpené tři sextety: dva z nich svými parametry odpovídají tetraedrickým a oktaedrickým pozicím v krystalové struktuře maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a poslední sextet lze přiřadit lepidokrokitu $\gamma\text{-FeOOH}$. Poměr mezi tetraedrickými a oktaedrickými pozicemi naznačuje ideální stechiometrický poměr pro čistou formu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Změna tohoto poměru pak naznačuje začlenění cizího iontu do krystalické struktury. Proto byly proměřeny in-situ vzorky Cu(II), Co(II) a Ni(II) (obr. 8b-d). Spektra obsahovala tři sextety, které byly přiřazeny stejně jako u kontrolního vzorku. V případě těchto spekter je ovšem intenzita oktaedrické pozice ve struktuře maghemitu výrazně potlačena. To odráží zabudování neželezných iontů do struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Díky vhodným iontovým poloměry Cu(II), Co(II) a Ni(II) došlo k substituci iontů železa v krystalické struktuře a ochotnému zabudování těchto iontů.



Obrázek 7: XPS spektra ex-situ a in-situ vzorků. Šipky poukazují na sorpci a strukturální začlenění. Copyright © ACS Publication 2015.

V případě Ni(II) bylo zabudováno do struktury nejvíce iontů, a to zřejmě díky nejmenšímu iontovému poloměru. Další dva sextety obsaženy ve spektrech Cu(II), Co(II) a Ni(II) mohou být přiřazeny spinelovým feritickým fázím CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 a NiFe_2O_4 . Během transformace železnanu draselného ve vodě v přítomnosti iontů Cu(II), Co(II) a Ni(II) došlo tedy, jednak k adsorpci iontů na povrch nanočástic, dále strukturálnímu začlenění těchto iontů do krystalové struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočástic a také k vytvoření nových fází na bázi příslušných feritů. V případě in-situ spekter Cd(II) (obr. 8e) je možné pozorovat téměř totožné spektrum jako u kontrolního vzorku (blank). Patrné jsou pouze tři sextety jako u kontrolního vzorku. Navíc je spektrální poměr oktaedrických a tetraedrických pozic ideální a nenasvědčuje tedy žádnému strukturálnímu začlenění Cd(II) iontů do struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. To je zřejmě způsobeno iontovým poloměrem Cd(II), který mírně překračuje mez poloměrů, kdy se může iont zabudovat do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ struktury. Při odstraňování Cd(II) iontů pomocí železnanu draselného dochází tedy pouze k adsorpci na povrch nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$. To přináší zhoršení účinnosti, která byla prokázána výše (obr. 6b). Nakonec byl měřen in-situ vzorek s iontem Al(III). Spektrum (obr. 8f) ukazuje přítomnost tří sextetů jako v případě kontrolního vzorku. Odlišnost od kontrolního vzorku je v poměru intenzit sextetů odpovídajících tetraedrickým a oktaedrickým maghemitu, který neodpovídá ideálnímu stavu stechiometrickému uspořádání. Došlo zde k potlačení intenzity tetraedrických pozic. To značí začlenění Al(III) iontů do tetraedrických pozic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Toto nahrazení Fe(III) iontů ve struktuře za Al(III) ionty je povoleno vzhledem ke vhodnému iontovému poloměru Al(III) iontu. Pokud jsou tedy Al(III) ionty



Obrázek 8: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v poli (5T). (a) Fe(VI)_Blank (kontrolní vzorek), (b) in-situ Fe(VI)_Cu(II), (c) in-situ Fe(VI)_Co(II), (d) in-situ Fe(VI)_Ni(II), (e) in-situ Fe(VI)_Cd(II), (f) in-situ Fe(VI)_Al(III) (hmotnostní poměr Fe:Me = 5:1). Copyright © ACS Publication 2015.

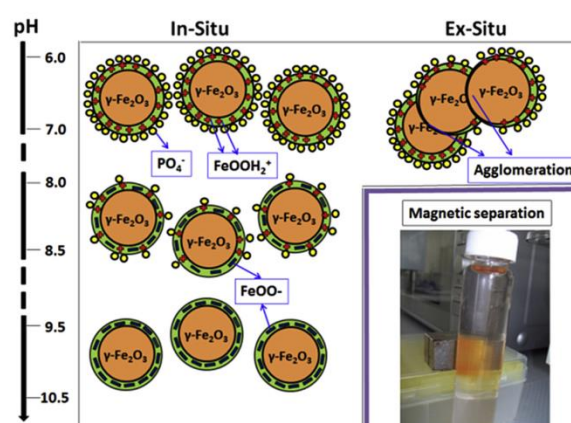
odstraňovány in-situ pomocí železnanu draselného dochází k adsorpci a částečnému zabudování do krystalické struktury nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$.

Shrnutí.

Použití železnanu draselného k odstranění některých iontů kovů se ukázalo jako velmi účinný způsob čištění vody. Dávka potřebná k odstranění kovů je mnohem menší než v případě konvenčních sorbentů. To přináší méně odpadu po dekontaminaci vod. V této práci bylo prokázáno, že těžké kovy mohou být odstraněny pomocí železnanu draselného různými mechanismy. V případě dvojmocných iontů mědi, kobaltu a niklu jsou tyto odstraněny současně tvorbou kovových feritů a nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ obsahujících ve své krystalové struktuře zabudované ionty. Zbytek kovových iontů je adsorbován na povrchu vzniklých nanočástic. Ionty Al(III) jsou částečně zabudovány do tetragonální pozice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a zbytek je sorbován na povrchu nanočástic. Ionty Cd(II) jsou z roztoku odstraněny pouze adsorpcí na povrchu nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$. Strukturálním zabudováním se podařilo tedy velmi účinně odstranit vybrané ionty těžkých kovů, což zabraňuje uvolnění polutantu zpět do vody. Vzniklé nanočástice zároveň vykazují magnetickou odezvu a jsou tedy snadno separovatelné z vody. Aplikace železnanu draselného je tedy ve srovnání s běžnými sorpčními technologiemi velmi slibným nástrojem. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze B.

7.3 Odstranění fosforečnanů pomocí železnanu draselného

Fosforečnany hrají důležitou roli pro živé organismy včetně lidí. Přesto jejich nadlimitní výskyt v důsledku nadměrného využívání, především v zemědělské činnosti, způsobuje řadu problémů v životním prostředí. Zvýšené koncentrace fosforečnanů ve vodách způsobují například nadměrný růst sinic, uvolňujících toxiny, úhyn ryb a jiných živočichů. Tato práce se zaměřuje na možnost šetrného odstranění fosforečnanů z vod pomocí železnanu draselného. Byl sledován účinek železnanu draselného

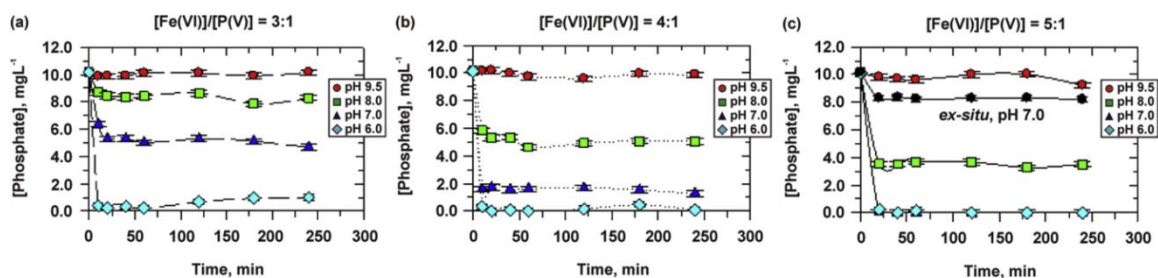


Copyright © Elsevier 2016

v závislosti na jeho koncentraci a hodnotě pH. Také byl detailně popsán mechanismus odstranění fosforečnanů z vody.

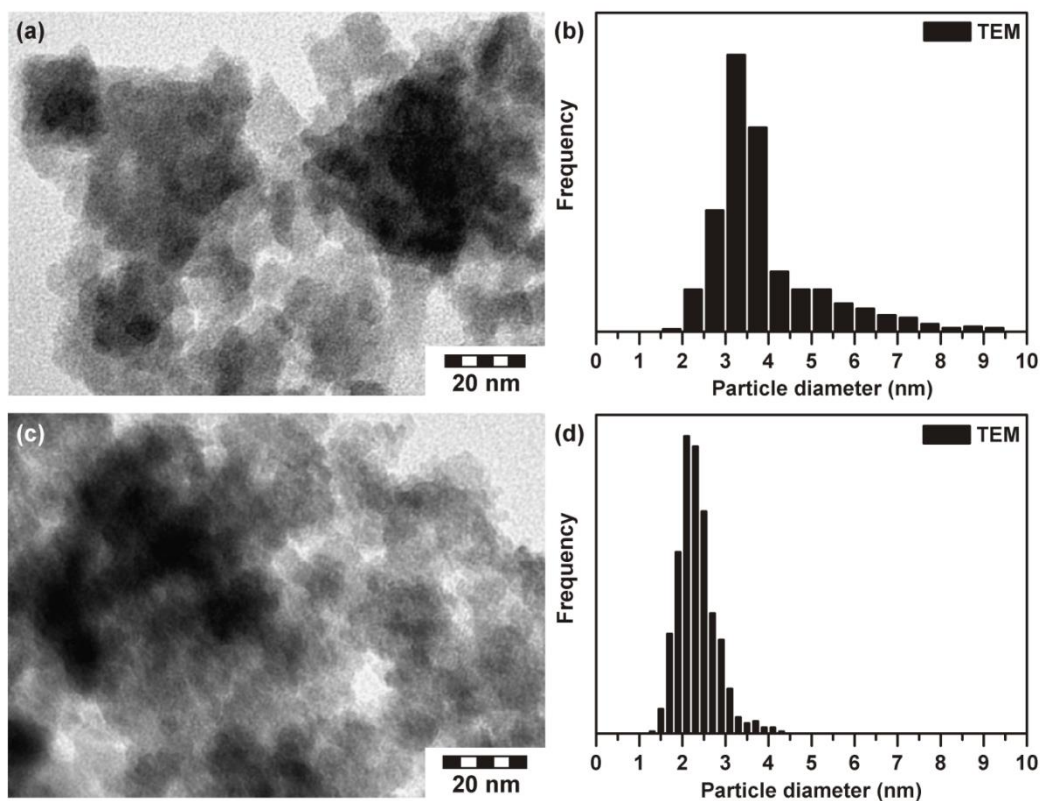
Tato práce se zaměřila na možnost řešení zvýšené koncentrace fosforečnanů ve vodě pomocí železnanu draselného s ohledem na účinnost, mechanismus a potvrzení účinků ve vzorcích reálné vody. Pro laboratorní experimenty byly připraveny vzorky s počáteční koncentrací fosforečnanu 10 mg/l P a k těmto roztokům byl přidán pevný železan draselný v hmotnostním poměru k fosforu Fe:P 3:1, 4:1 a 5:1. Tento set vzorků byl připraven a upraven 2% roztokem HCl na konečné pH 6, 7, 8 a 9,5. Z takto připravených vzorků, které byly umístěny na rotační třepačku, bylo v daných intervalech odebíráno vhodné množství vzorku na stanovení zbytkového fosforu v roztoku pomocí UV/VIS spektrofotometrie. Takto připravené in-situ vzorky, kdy železan draselný reaguje s vodou za přítomnosti fosforečnanu, byly pro pochopení mechanismu vysušeny a charakterizovány technikami XPS a Mössbauerovy spektrometrie. Lepší pochopení mechanismu pak přineslo porovnání těchto in-situ vzorků s ex-situ vzorkem, kdy byl železan draselný nejdříve nasypán do destilované vody a po reakci s vodou (při pH 7) byl přidán fosforečnan k již vytvořeným a částečně agregovaným nanočásticím oxidu/hydroxidu železa(III). Účinnost železnanu draselného na odstranění fosforečnanů byla na závěr práce otestována na vzorcích reálné vody z čističky odpadních vod. Autor disertační práce se podílel na optimalizaci přípravy vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost na vzorcích reálné vody. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Experimenty studující kinetiku, vliv pH a přípravu vzorů pro charakterizaci provedla R. Kralchewska. Práce byla publikována ve článku Kralchewska R.P., Pucek R., Kolařík J., et al. Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate(VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water Research*. 2016, 103, 83–91.

Výsledky z provedených experimentů (obr. 9a-c) prokázaly rychlou kinetiku reakce železnanu draselného ve vodném prostředí a to v celém rozsahu studovaného pH (6-9,5). Během prvních 30 minut byla ustálena sorpční rovnováha. Tyto výsledky experimentů dále naznačují vliv pH na účinnost odstranění fosforečnanu. Se zvyšujícím se pH, klesá účinnost odstranění. Nejvyšší účinnost vykazoval železan draselný při pH 6, kdy při hmotnostním poměru Fe:As 3:1 byl odstraněn veškerý fosforečnan. Při pH 7 bylo potřeba tento hmotnostní poměr zvýšit na 5:1. Při dalším nárůstu pH se již nepodařilo odstranit veškeré množství fosforečnanu a při hmotnostní poměru Fe:P 5:1 bylo odstraněno necelých 10 % fosforečnanu (při pH 9,5). Tento vliv pH může být dobře vysvětlen chemickou formou a iontovým nábojem fosforečnanu a povrchovým nábojem



Obrázek 9: Účinnost odstranění fosforečnanu pomocí železnanu draselného v závislosti na čase a pH reakční směsi při hmotnostních poměrech Fe:P (a) 3:1, (b) 4:1 a (c) 5:1. Copyright © Elsevier 2016.

nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III). Fosforečnan má tři hodnoty $pK = 2,15; 7,2$ a $12,33$. V této studii byl tedy fosforečnan tvořen formami $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-} . Povrchový náboj nanočástic železa(III) přechází ze záporného náboje v alkalické oblasti do kladných čísel v kyselé oblasti, jak je známé z literatury.³¹ Přejít přes nulový povrchový náboj je kolem pH 7,5. Tato fakta předpovídají účinnou sorpci v kyselé oblasti (kladný povrch nanočástic a iontový náboj fosforečnanů je -1) a rychlý pokles v účinnosti sorpce s nárůstem pH (záporný povrch nanočástic a silně záporný iontový náboj fosforečnanu -2). To potvrzují výsledky experimentů (obr. 9). Na závěr byl připraven vzorek ex-situ pro nalezení rozdílů v mechanismu odstranění fosforečnanu. Tento vzorek byl připraven v hmotnostním poměru Fe:P 5:1 při pH 7. Jak je patrné z výsledků (obr. 13c) došlo k odstranění asi 20 % fosforečnanu, což v porovnání s in-situ experimentem prováděným za stejných podmínek



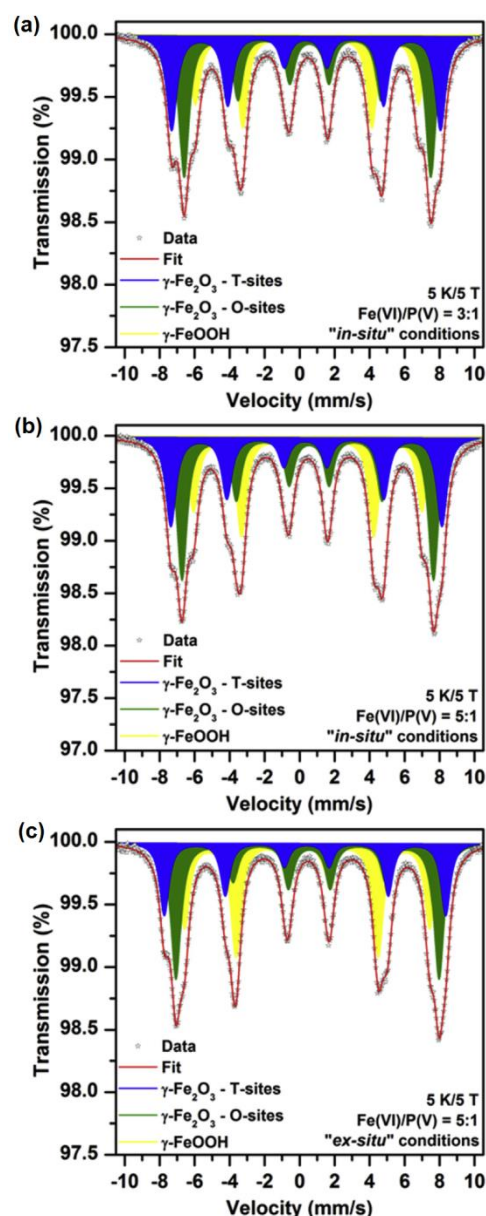
Obrázek 10: Reprezentativní TEM snímek a distribuce veliokosti částic ex-situ vzork Fe:P = 5:1 (a,b) a in-situ vzorku Fe:P 5:1 (c, d) Copyright © Elsevier 2016.

(odstraněno ~100 %), naznačuje rozdíly v mechanismu odstranění. Více o mechanismu odstranění ukazují výsledky z charakterizace pevného podílu vzorku po reakci.

K pochopení mechanismu odbourání byly připraveny tři vzorky. Jednak vzorek in-situ Fe:P = 3:1, in-situ Fe:P = 5:1 a vzorek ex-situ Fe:P = 5:1. První náznak rozdílu v mechanismu při porovnání aplikace železnanu draselného jako ex-situ a in-situ ukázaly TEM snímky. V případě ex-situ aplikace byly vytvořeny částečně agregované nanočástice s průměrnou velikostí 3,6 nm (obr. 10a, b). Naproti tomu in-situ vzorek obsahoval menší nanočástice o velikosti 2,4 nm (obr. 10c, d). Tento efekt, kdy je růst nanočástic potlačen v přítomnosti cizích iontů (in-situ proces) je dobře popsán v literatuře.¹⁰¹

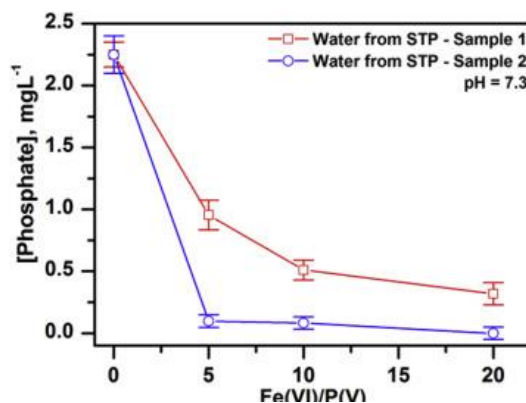
Tyto předpoklady definitivně potvrdily výsledky z Mössbauerovy spektroskopie. Nízkoteplotní (5 K) spektra v magnetickém poli (5 T) všech tří vzorků (obr. 11) obsahují tři sextety. Dva jsou přiřazeny oktaedrické a tetraedrické pozici v krystalové struktuře $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a jeden sextet náleží $\gamma\text{-FeOOH}$. Lze tedy ve spojení s TEM snímky definovat core-shell strukturu nanočástic, tvořenou jádrem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a slupkou $\gamma\text{-FeOOH}$. Hodnoty hyperjemných parametrů ukazují na velmi malé nanočástice, kde v případě in-situ vzorků jsou přítomny menší nanočástice (jak ukazují TEM snímky). Žádné výraznější rozdíly ve spektrech nejsou, a proto lze usoudit, že nedochází k žádnému začlenění iontů fosforečnanů do struktury nanočástic Fe(III), jak bylo prokázáno například v případě arseničnanů (kapitola 7.1).

Na závěr byly získané znalosti o účinnosti železnanu draselného na odstranění fosforečnanu za laboratorních podmínek otestovány na reálných vzorcích vody. Byly získány dva vzorky výstupní vody



Obrázek 11: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v externím mag. poli (5T) vzorků (a) in-situ Fe:P = 3:1, (b) in-situ Fe:P = 5:1 a (c) ex-situ Fe:P = 5:1. Copyright © Elsevier 2016.

z městské čističky odpadních vod, u kterých byl zjištěn zvýšený obsah fosforečnanů. Koncentrace fosforečnanů u obou vzorků reálných vod se pohybovala okolo 2,25 mg/l P. Vzorek vody s označením STP 1 byl bohatší na rozpuštěné ionty (vápník, hořčík, dusičnan, dusitan, chlorid, síran a přírodní organické látky), zatímco vzorek vody STP 2 obsahoval přibližně poloviční množství těchto látek. Z výsledků (obr. 12) je patrné, že v případě vody STP 1



Obrázek 12: Účinnost odstranění fosforečnanu ze vzorků reálných vod v závislosti na množství železanu draselného. Copyright © Elsevier 2016.

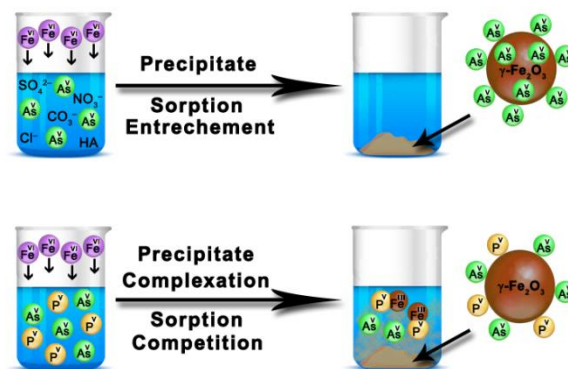
došlo k výraznému snížení fosforečnanů ve vodě až při hmotnostním poměru Fe:P vyšším než 20:1. Na druhou stranu u vody STP 2 došlo k odstranění fosforečnanů při hmotnostním poměru 5:1. Tyto výsledky ukazují na to, že při aplikaci železanu draselného v reálných vodách hraje chemické složení vody důležitou roli.

Shrnutí.

Tato studie ukázala, že fosforečnany mohou být velmi účinně odstraněny z vody pomocí železanu draselného. Výsledky jasně potvrdily, že k odstranění fosforečnanů dochází pouze adsorpcí na spontánně vytvořené nanočástice oxidu/hydroxidu železa(III). K úplnému odstranění fosforečnanů tak došlo už při hmotnostním poměru Fe:P = 5:1 při pH = 7. Výsledky také prokázaly, že rozdíl v aplikaci železanu draselného procesem in-situ a ex-situ se neliší v mechanismu odstranění, ale pouze ve velikosti a agregaci výsledných nanočástic a tím spojené účinnosti. Vzniklé nanočástice také vykazují magnetické vlastnosti a lze tedy produkty reakce s adsorbovanými fosforečnany separovat z vody pomocí externího magnetického pole. Závěrečné experimenty s reálnými vzorky vod odebraných na výtoku z městské čističky odpadních vod poukázaly na skutečnost, že účinnost železanu draselného je silně závislá na chemickém složení vod. Toto poznání vede k nasměrování dalšího výzkumu. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze C.

7.4 Vliv anorganických iontů a organického uhlíku na odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného

Odstranění sloučenin arsenu z reálných přírodních vod pomocí sorpčních technik je úzce spojená s vnějšími podmínkami a především chemickým složením vody. Účinnost sorbentů je závislá na přítomnosti některých aniontů a organickém uhlíku. Železan draselný se ukázal jako účinný materiál odstranění arsenitanu i arseničnanu a jejich mechanismus byl detailně



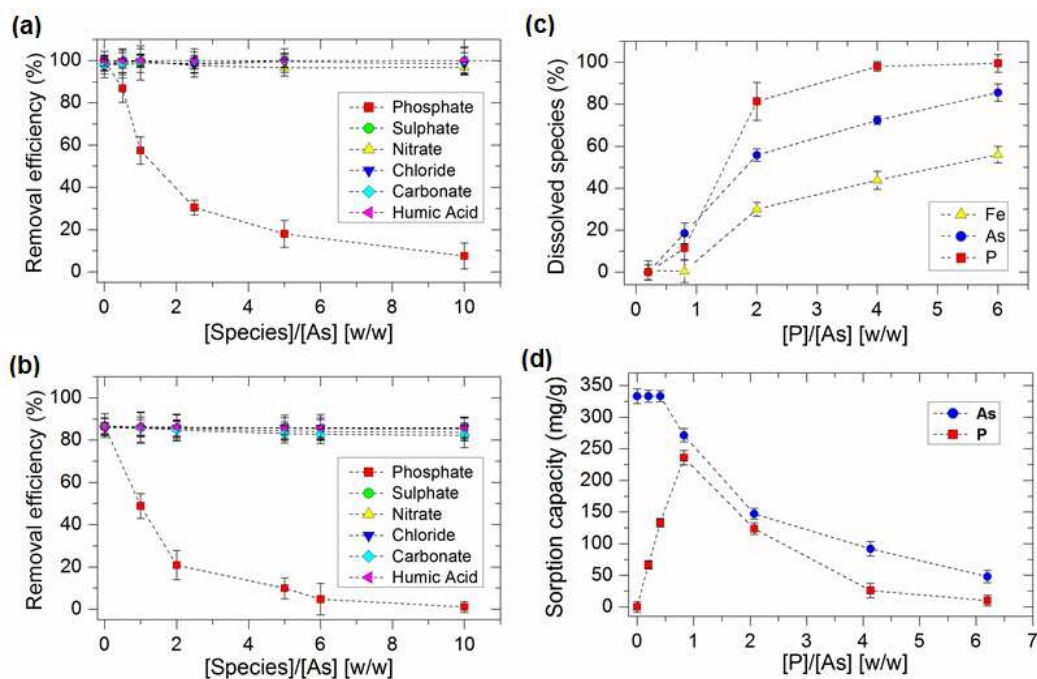
Copyright © Elsevier 2018

popsán. Tato účinnost se v závislosti na druhu vody značně liší. V této práci byl proto popsán vliv základních aniontů a organického uhlíku na účinnost a mechanismus odstranění arseničnanů pomocí železnanu draselného. Zvláštní pozornost zde hrají přítomné rozpuštěné fosforečnany.

Železan draselný byl, jako účinné řešení kontaminace arseničnanu a arsenitany, detailně popsány v předešlé práci (kap. 7.1). Stejně tak pochopení účinnosti a mechanismu odstranění fosforečnanu z vody (kap. 7.3). Výsledky testů s reálnou vodou poukázaly na vliv chemického složení vody na účinnost železnanu draselného při dekontaminaci vody. Účinnost konvenčních sorbentů je závislá na míře přítomnosti fosforečnanů, bikarbonátů, křemičitanů a přírodních organických látek (NOM - natural organic matter). Cílem této práce bylo otestovat účinnost železnanu draselného na odstranění arseničnanu v přítomnosti chloridů (Cl⁻), dusičnanů (NO₃⁻), uhličitanů (CO₃²⁻), síranů (SO₄²⁻), fosforečnanů (PO₄³⁻) a kyseliny huminové (KH). Dále byl vysvětlen mechanismus snížení účinnosti odstranění arseničnanů pomocí železnanu draselného. Pro tyto účely byly připraveny in-situ vzorky obsahující 10 mg/l As (z arseničnanu), 30 mg/l Fe (ze železnanu draselného) a jeden z aniontů či KH v různé koncentraci. Stejně jako v předchozích studiích, vzorek in-situ byl vytvořen nasypáním pevného železnanu draselného přímo do roztoku obsahujícího arseničnan a jeden z aniontů či KH. Po smíchání bylo pH roztoku upraveno pomocí 2% HCl na hodnotu 6,6. Pro porovnání účinnosti byly také připraveny ex-situ vzorky. Vzorky ex-situ byly také vytvořeny jako v předchozích pracích. To znamená, že ionty As(V) a jeden z aniontů nebo byly KH přidány k sekundárním nanočásticím oxidu/hydroxidu železa(III). Počáteční koncentrace arseničnanu byla 10 mg/l As a železnanu draselného 60 mg/l Fe. Z naměřených hodnot zbytkové koncentrace arsenu, fosforu a železa pak byly sestrojeny závislosti rozpuštěných iontů a sorpční

kapacity v závislosti na množství fosforečnanu ve vzorcích. Pro přesné pochopení vlivu fosforečnanu na odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného byly pevné části vzorků po reakci vysušeny a podrobeny charakterizaci pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), chemického mapování a Mössbauerovy spektroskopie. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost a vliv iontů. Také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se také podílel na vyhodnocení výsledků, sepisování publikace a je také prvoautorem publikace. Práce byla publikována ve článku Kolařík J., Pucek R., Tuček J., et al. Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): Understanding a complex effect of phosphates ions. *Wat. Res.* 2018, 141, 357-365.

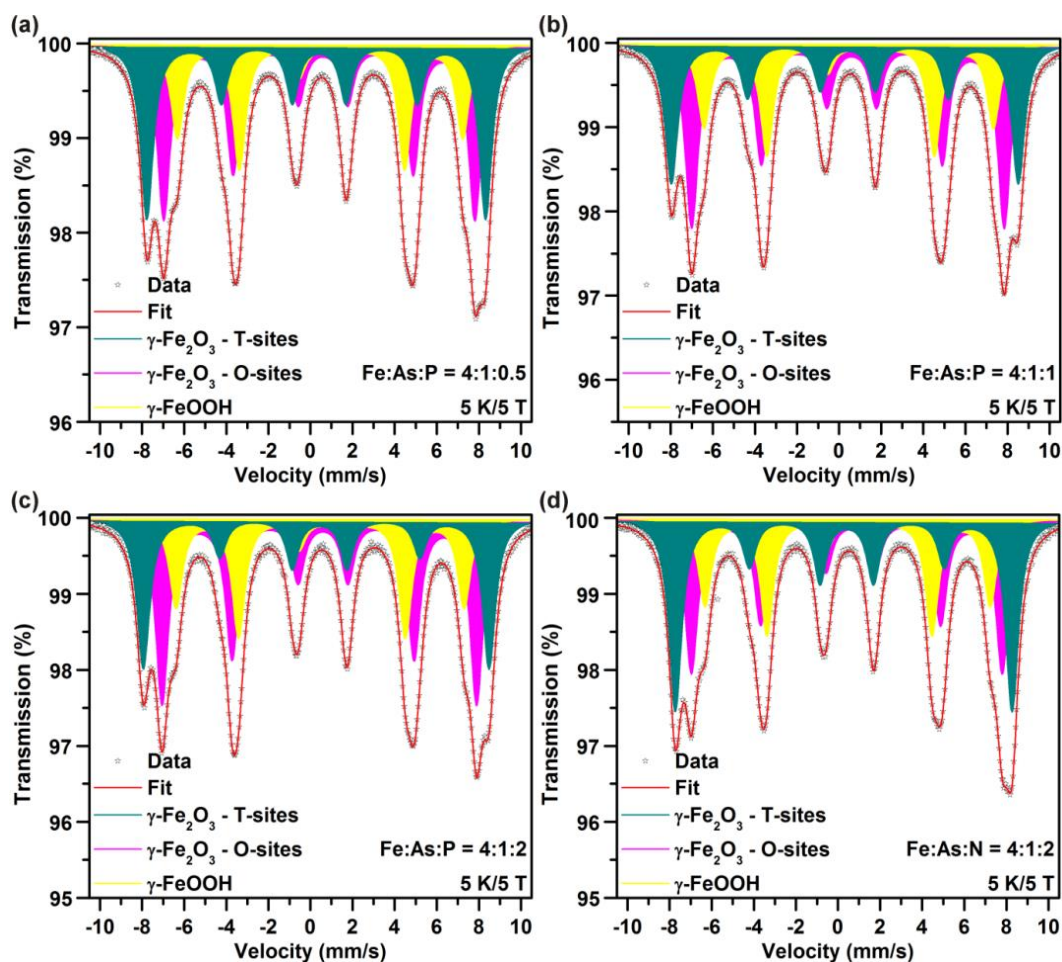
Výsledky experimentů (obr. 13a) ukazují, že pokud je železan draselný aplikován in-situ, je v hmotnostním poměru Fe:As = 3:1 odstraněno veškeré množství arseničnanu z vody. Pokud je přítomný jeden z aniontů síranu, dusičnanu, uhličitanu, chloridu a kyseliny huminové, nedochází ke změně účinnosti odstranění arseničnanu a to v celém rozsahu koncentrací aniontů až do 100 mg/l (desetinásobek koncentrace arseničnanu). Tyto přírodní anionty a kyselina huminová nemají žádný vliv na účinnost železnanu draselného při odstranění arseničnanu. Jedině přítomnost fosforečnanu měla jasný vliv na účinnost. S růstem koncentrace fosforečnanu v roztoku se



Obrázek 13: Vliv koncentrace aniontů a kyseliny huminové na odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného za podmínek (a) in-situ a (b) ex-situ (konc. As = 10 mg/l; konc. Fe = 30 mg/l (in-situ) a 60 mg/l (ex-situ); pH = 6,6 a čas =24h). Vliv koncentrace fosforečnanu na (c) koncentrace rozpuštěných iontů As, P a Fe a (d) sorpční kapacitu arseničnanu a fosforečnanu (konc. As = 10 mg/l; Fe = 30 mg/l; pH = 6,6 a čas 24 h). Copyright © Elsevier 2018.

účinnost rychle snižovala. Při koncentraci fosforečnanu 100 mg/l P (P:As = 10:1) došlo k úplnému zablokování odstranění arseničnanu. Při hmotnostním poměru P:As kolem 1:1 byla účinnost snížena na 50 %. V předchozích studiích byl prokázán účinek železnanu draselného na odstranění arseničnanu i fosforečnanu z vody. Vzhledem k podobným hodnotám pK_a (As $pK_2 = 6,94$ a P $pK_2 = 7,21$) a také iontovému poloměru obou iontů dochází ke konkurenčnímu boji o volná místa na povrchu nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III), jak naznačují i výsledky experimentů. V případě výsledků ex-situ experimentů (obr. 13b) došlo ke zhoršení účinnosti odstranění arseničnanu pomocí železnanu draselného i při dvojnásobném hmotnostním poměru Fe:As = 6:1 o 14 % v porovnání s in-situ výsledky. Toto snížení účinnosti odstranění je vysvětlitelné jako důsledek přístupu ex-situ, kdy je arseničnan pouze adsorbován na vytvořené a částečně agregované nanočástice oxidu/hydroxidu železa(III). Přítomnost iontů chloridu, síranu a kyseliny huminové neměla žádný vliv na účinnost odstranění arseničnanu a to až do koncentrace 100 mg/l. K nepatrnému snížení účinnosti došlo, pokud byla koncentrace uhličitanu a dusičnanu zvýšena na koncentraci 100 mg/l. Naopak účinnost rychle klesala v přítomnosti fosforečnanu, stejně jako v případě in-situ vzorku. K utlumení odstranění arseničnanu došlo, když koncentrace fosforečnanu dosáhla 60 mg/l P (P:As = 6:1). Pro pochopení vlivu fosforečnanu byly sledovány koncentrace rozpuštěných iontů arseničnanu, fosforečnanu a železa v roztoku po reakci (po filtraci přes 0,2 μm filtr) (obr. 13c). Výsledky jasně ukazují, že se zvyšující se koncentrací fosforečnanu v roztoku roste koncentrace rozpuštěného železa. To má za následek pokles pevných povrchů vytvářených nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III), a tudíž pokles sorpce arseničnanu a fosforečnanu (tedy nárůst rozpuštěných arseničnanů a fosforečnanů v roztoku). Vysvětlení je v komplexaci železa přítomnými fosforečnany a tím zamezení sražení nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III). Z naměřených hodnot byla také vypočtena sorpční kapacita v závislosti na koncentraci fosforečnanu (obr. 13d). Sorpční kapacita arseničnanu poklesla, pokud množství fosforečnanu překročilo hmotnostní poměr P:As 0,4:1 (to je rovno molárnímu poměru P:As = 1:1). Na druhou stranu kapacita fosforečnanu rostla až k hmotnostnímu poměru 0,8:1 (molární poměr P:As = 2:1). Poté sorpční kapacita fosforečnanu klesla. To znamená, že povrch nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III) poskytuje až do hmotnostního poměru Fe:P:As 3:0,4:1 (tj. molární poměr Fe:P:As = 4:1:1) dostatek místa pro sorpci arseničnanu i fosforečnanu. Při dalším nárůstu koncentrace fosforečnanu začíná soupeření o volný povrch nanočástic mezi arseničnanem a fosforečnanem. Tento povrchový boj a strukturní uspořádání byly specifikovány charakterizací pevného vzorku po reakci.

U předchozích studií bylo prokázáno, že se železan draselný rychle transformuje ve vodě na nanočástice s $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jádrem a $\gamma\text{-FeOOH}$ obalem. Pokud se tato transformace děje v přítomnosti iontů arseničnanu, dochází k částečnému začlenění iontů do krystalové struktury $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v tetraedrických pozicích. Oproti tomu pokud jsou v reakci železanu draselného s vodou přítomny ionty fosforečnanu, dochází pouze k adsorpci na povrchu nanočástic, bez strukturální inkorporace.



Obrázek 14: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra v poli (5T) pevných vzorků z vodných roztoků s různými molárními poměry Fe:As:P (or N) při pH6,6 (konc. As = 10 mg/l; konc. Fe = 30 mg/l; čas = 24 h): (a) Fe:As:P = 4:1:0,5; (b) Fe:As:P = 4:1:1; (c) Fe:As:P = 4:1:2, a (d) Fe:As:N = 4:1:2. Copyright © Elsevier 2018.

Na těchto základech byl zkoumán mechanismus reakce železanu draselného v přítomnosti obou cizích iontů (arseničnan i fosforečnan) a to v různých poměrech. Mössbauerova nízkoteplotní (5 K) spektra v poli (5T) byla naměřena pro vzorky s molárním poměrem Fe:As:P 4:1:0,5; 4:1:1 a 4:1:2 (obr. 14a - c). Ve všech případech došlo ke vzniku $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$ nanočástic reprezentovaných třemi sextety. Pokud porovnáme intenzitu oktaedrických a tetraedrických pozic zjistíme, že dochází ke snížení množství iontů As v krystalové struktuře. Jinými slovy, fosforečnany zabraňují začlenění arsenu do struktury maghemitu. To přináší zhoršení účinnosti jeho odstranění. Pro

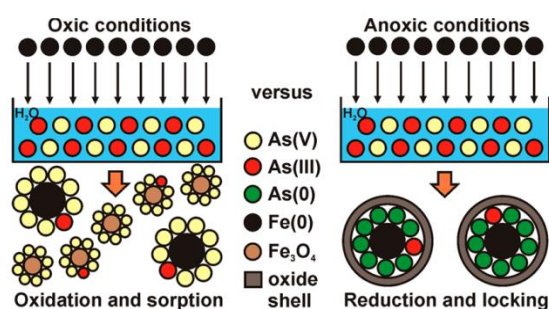
porovnání byl analyzován vzorek tvořený železanem draselným, arseničnanem a dusičnanem v molárním poměru 4:1:2 (obr. 14d). Výsledné spektrum a fázový poměr naznačuje, že nedochází k potlačení strukturního zabudování As(V).

Shrnutí.

Získané výsledky ukázaly, že anorganické ionty a organická hmota, typicky přítomné v přírodních vodách, mají odlišný účinek na odstranění arseničnanu z vody pomocí železanu draselného. Je zajímavé, že ionty, jako jsou chloridy, sírany, uhličitany, dusičnany a stejně tak kyselina huminová, nemají žádný nebo jen nepatrný vliv na účinnost a mechanismus odstranění arseničnanu železanem draselným. Naopak fosforečnany hrají významnou roli v účinnosti a mechanismu odstranění arseničnanu. Stručně řečeno existují tři klíčové aspekty vlivu fosforečnanu. Jednak při nízké koncentraci fosforečnanu (do molárního poměru P:As = 1:1) byla potlačena inkorporace iontů arsenu do krystalové struktury nanočástic γ -Fe₂O₃. Při zvýšení koncentrace fosforečnanu (nad molární poměr P:As = 1:1) dochází ke konkurenčnímu boji na povrchu nanočástic mezi arseničnanem a fosforečnanem. To vede ke snížení arseničnanu na povrchu a tedy ke snížení účinnosti odstranění. Konečně, s dalším navýšením koncentrace fosforečnanu dochází k výrazné komplexaci iontů železa(III), což vede k dalšímu poklesu účinnosti odstranění arseničnanů. Jelikož jsou arseničnany v kontaminovaných vodách často doprovázeny zvýšenými koncentracemi fosforečnanů, je potřeba všechny popsané aspekty brát v potaz při reálných aplikacích. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze E

7.5 Odstranění arsenitanů a arseničnanů pomocí nanočástic nulamocného železa (nZVI)

Sloučeniny arsenu se liší svou toxicitou a mobilitou ve vodném prostředí. Díky tomu je problém najít vhodný sorbent s univerzálním využitím pro širokou škálu sloučenin arsenu. Nanočástice nulamocného železa (nZVI) vykazují vysoké redukční účinky a mají také vysoké sorpční účinky. V této práci byly využity povrchově nestabilizované (pyroforické) nanočástice nulamocného železa k odstranění arsenitanu a arseničnanu za oxidických a anoxických podmínek.

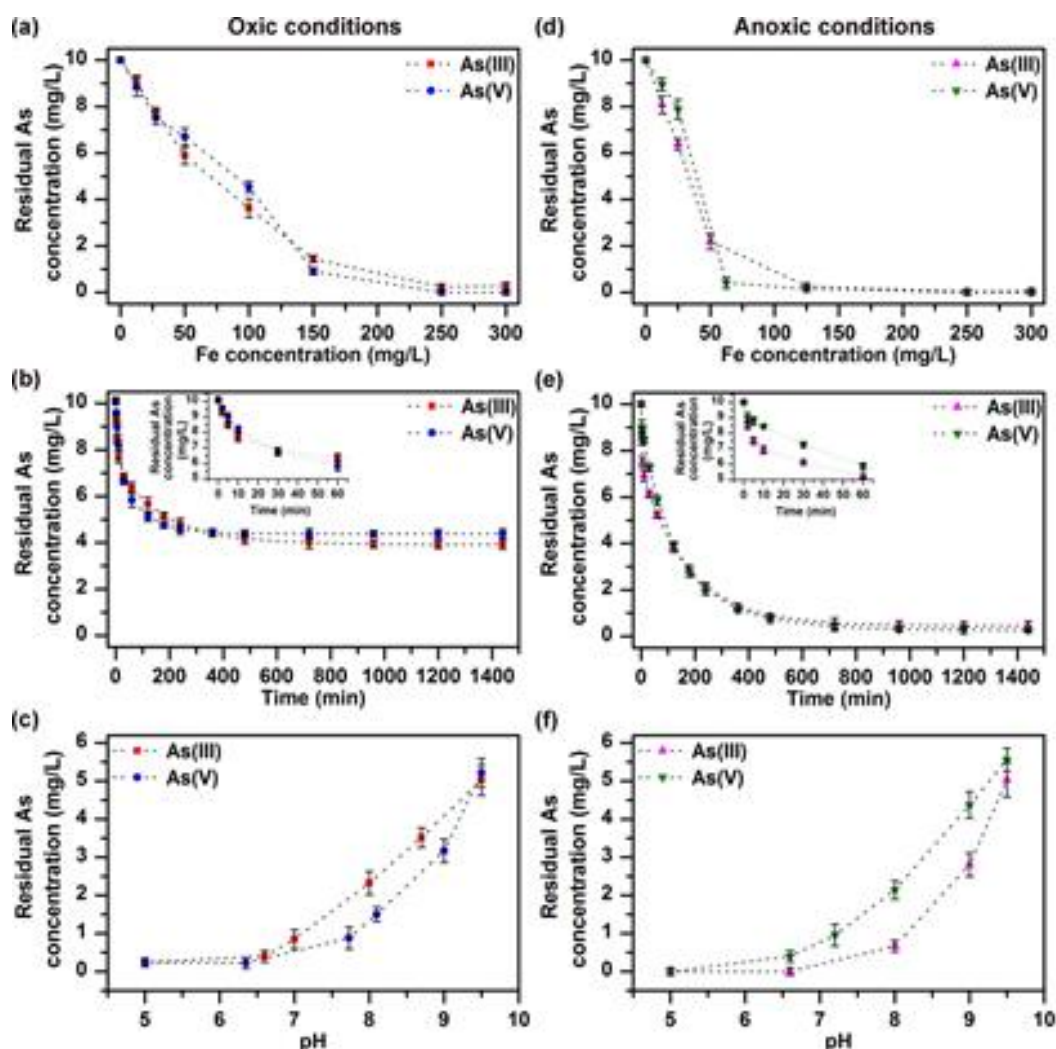


Copyright © ACS Publication 2017

Arsenitany a arseničnany svou vysokou toxicitou vzbuzují otázku, zda kromě sorpce nepřinesou také jejich oxidace či redukce a pevné zakotvení na sorbentu optimální řešení kontaminace zdrojů pitných vod. Z těchto důvodů byly testovány nanočástice nulamocného železa bez povrchové stabilizace z hlediska možnosti odstranění arsenitanů a arseničnanů z vod. Pro tyto účely byly navrženy dva druhy experimentů. Jednak byly připraveny vzorky za aerobních podmínek (oxidické prostředí). Vzorky byly připraveny na vzduchu za přístupu kyslíku. Tyto podmínky simulovaly situaci v povrchových vodách jako zdroji pitné vody. Vedle toho byla připravena řada vzorků bez přístupu vzduchu, anaerobní (anoxické) podmínky. Vzorky byly probublány dusíkem a byly připraveny v rukavicovém boxu s inertní atmosférou. Tyto vzorky simulovaly podmínky v podzemních vodách. Všechny vzorky byly vytvořeny přidáním nZVI přímo do roztoku obsahujícího arsenitan nebo arseničnan a ihned po smíchání byla hodnota pH upravena na ~7 pomocí 2% roztoku HCl. Pro pochopení reaktivity a mechanismu byly připraveny vzorky s počáteční koncentrací arsenitanu nebo arseničnanu 10 mg/l As a různou koncentrací nZVI. Dále byla sledována kinetika reakcí s koncentrací nZVI 100 mg/l. Po celou dobu experimentu byla hodnota pH udržována na ~7. Nakonec byl studován vliv různého pH na účinnost odstranění arsenitanu a arseničnanu, při koncentraci nZVI 200 mg/l. Všechny experimenty byly provedeny za oxidických a anoxických podmínek. Mechanismus odstranění arsenitanu a arseničnanu za obou podmínek byl studován charakterizací pevného vzorku, který byl po reakci zfiltrován a vysušen v dusíkaté atmosféře bez kyslíku. Pro popis mechanismu byly použity metody Mössbauerovy spektroskopie (MS), XPS, TEM a chemického mapování. Autor disertační práce optimalizoval proces přípravy všech vzorků, provedl veškeré experimenty studující účinnost, kinetiku, vliv pH a vliv přítomnosti kyslíku. Také připravil vzorky pro charakterizační techniky. Autor se podílel na vyhodnocení výsledků a sepisování publikace. Práce byla publikována ve článku Tuček J., Pucek R., Kolařík J., et al. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure – Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017, 5, 3027-3038.

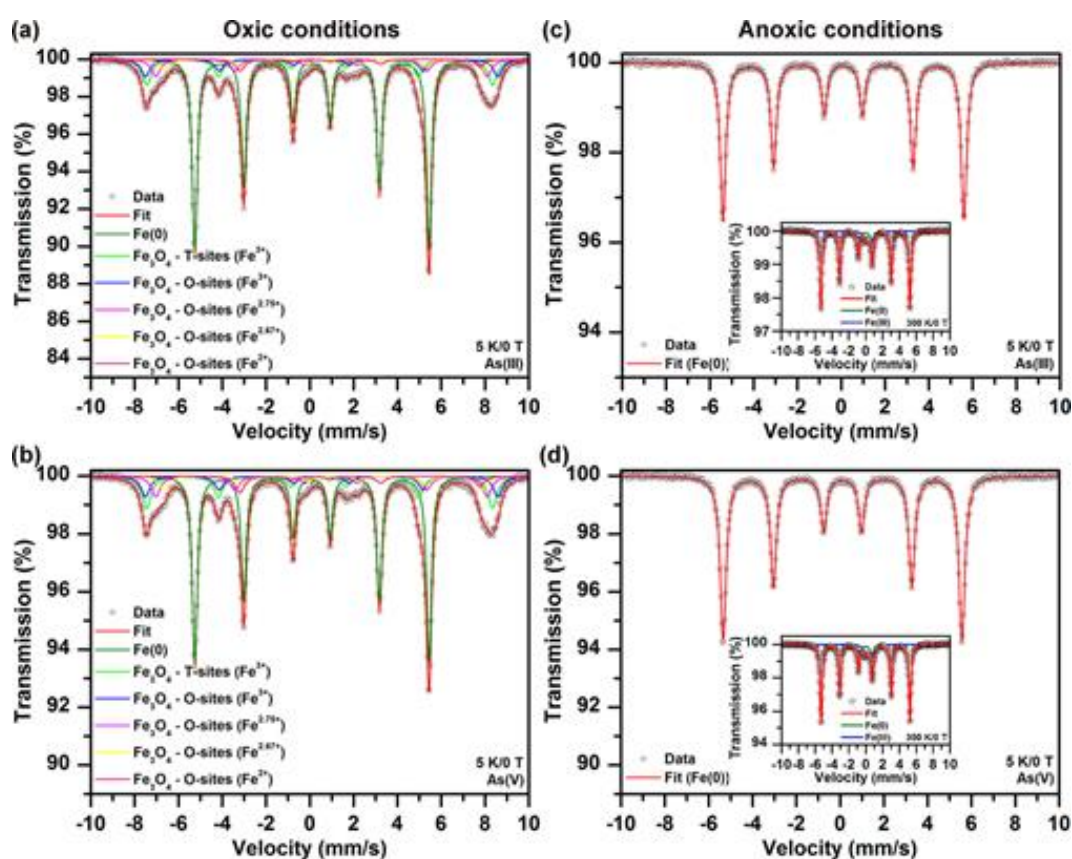
V prvních experimentech byla porovnána účinnost nZVI na odstranění arsenitanu a arseničnanu za oxidických a anoxických podmínek (obr. 15a,d). Výsledky ukazují, že pokud jsou sloučeniny arsenu odstraňovány anoxicky je účinnost vyšší. Pro odstranění veškerého arsenitanu je potřeba použít nZVI v hmotnostním poměru Fe:As 12:1 pro odstranění arseničnanu pak poměr 10:1. Naproti tomu, pokud je arsenitan a arseničnan odstraněn za oxidických podmínek, je zapotřebí

použít nZVI v poměru Fe:As 20:1, resp. 10:1. Zvýšená účinnost při odstranění arsenitanu a arseničnanu bez přístupu vzduchu byla patrná i při kinetických testech (obr. 15b, e), kdy při hmotnostním poměru Fe:As 10:1 bylo po 24 hodinách odstraněno téměř veškeré množství, zatímco v oxidických podmínkách byly nanočástice nZVI schopny odstranit pouze asi 60% arsenitanu a arseničnanu. Výsledky tedy poukazují na odlišný průběh a mechanismus odstraňování sloučenin arsenu při simulaci povrchové a podzemní vody. Kapacita sorpce arsenitanu a arseničnanu je závislá na hodnotě pH, jak je patrné z výsledků na obrázku 15c, f. Při snížení pH z 9,5 na 5 došlo ke zvýšení účinnosti odstranění ze 40 – 50 % (za oxidických podmínek) nebo z 30 – 40 % (za anoxických podmínek) na 100 %. Důležitý výsledek z těchto experimentů je, že při hodnotách pH běžných pro reálné přírodní vody (7-8) se účinnost odstranění pohybuje okolo 80-90 %.

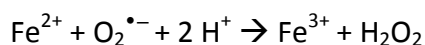
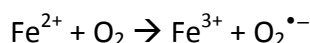
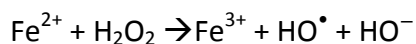
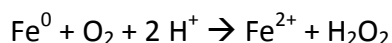


Obrázek 15: Závislost účinnosti odstranění na množství nZVI za (a) oxidických a (d) anoxických podmínek (konc. As = 10 mg/l; pH = 7; čas 24 h). Kinetika odstranění arsenitanu a arseničnanu za (b) oxidických a (e) anoxických podmínek (Fe:As = 10:1; pH = 7). Závislost účinnosti odstranění na pH za (c) oxidických a (f) anoxických podmínek (Fe:As = 20:1; čas = 24 h). Copyright © ACS Publication 2017.

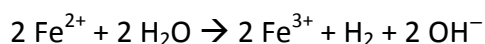
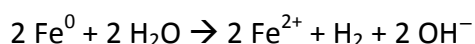
K pochopení rozdílů v mechanismu odbourání arsenitanů a arseničnanů za oxidických a anoxických podmínek, byly charakterizovány pevné podíly po reakci pomocí nízkoteplotní (5 K) ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie v externím poli (5 T). Výsledky vzorků provedených za oxidačních podmínek (obr. 16a, b) obsahují složité spektrum složené z několika frakcí odpovídajících $\text{Fe}(0)$ a Fe_3O_4 . Poměr píků naznačuje silnou oxidaci nZVI. Spektrum zároveň naznačuje strukturu vzniklých nanočástic, kdy je jádro tvořeno $\text{Fe}(0)$ a obal je tvořen oxidem železno-železitým, Fe_3O_4 . Tato oxidická slupka pak slouží jako dobrý sorbent arsenitanu a arseničnanu. Naproti tomu výsledky měření vzorků z anoxických podmínek prokazují dominantní přítomnost Fe^0 (obr. 16c, d). To by naznačovalo, že se nanočástice nZVI po reakci ve vodném prostředí s arsenem nemění (neoxidují). Vysokoteplotní MS pak prokázala nepatrnou přítomnost oxidu železitého. Tyto výsledky naznačují, že v případě použití nZVI v oxidačních podmínkách se oxiduje arsenitan díky přítomnému kyslíku, který podporuje Fentonovu reakci:^{102,103}



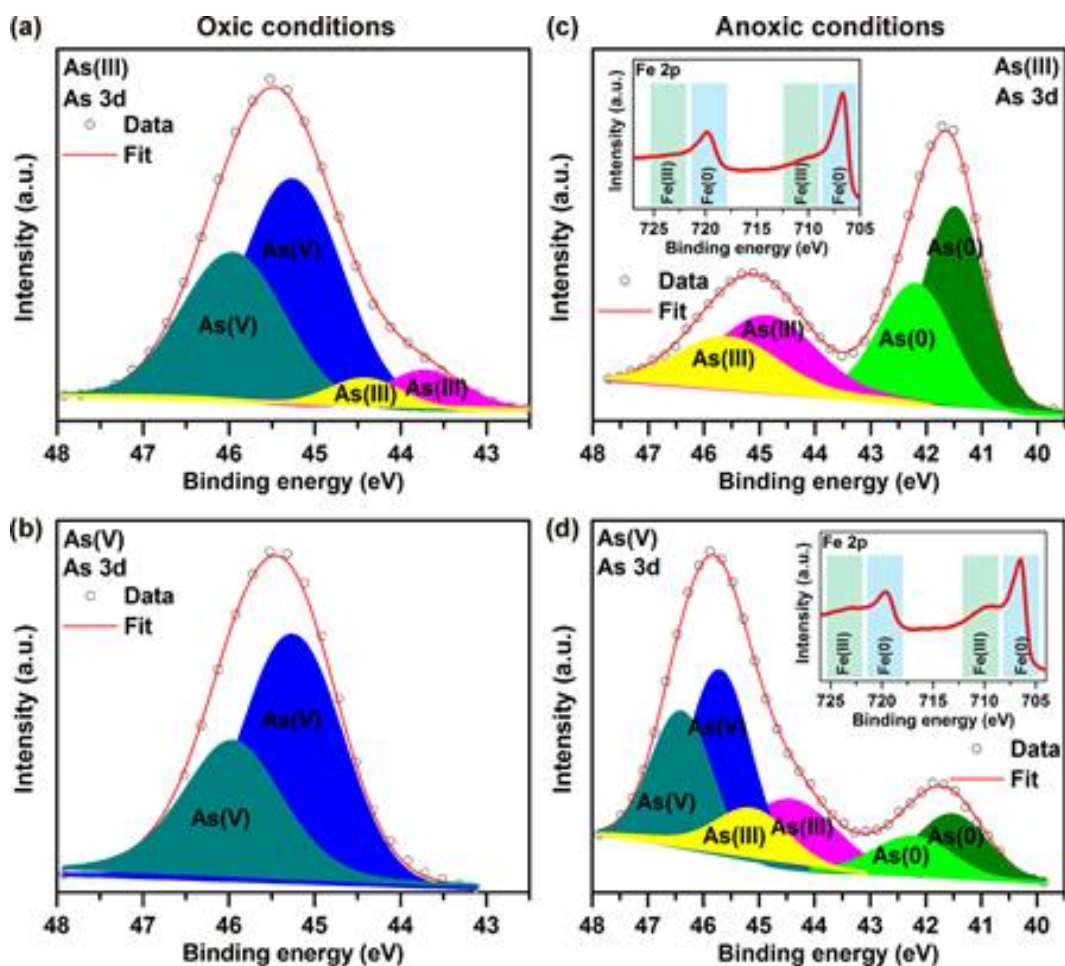
Obrázek 16: Nízkoteplotní (5K) ^{57}Fe Mössbauerova spektra vzorků po odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí nZVI z vody ($\text{Fe}:\text{AS} = 20:1$; $\text{pH} = 7$; čas 24 h) za oxidických podmínek (a, b) a anoxických podmínek (c, d). Ve výřezu jsou MS spektra za pokojové teploty. Copyright © ACS Publication 2017.



Vzniklé radikály jsou považovány za oxidanty a jsou tedy zodpovědné za oxidaci nZVI a oxidaci arsenitanu na arseničnan. Na druhou stranu pokud dochází k odstraňování arsenitanu a arseničnanu anoxicky, mohou se uplatnit redukční účinky nZVI, který v reakci s vodou produkuje molekuly redukčního vodíku:³⁷

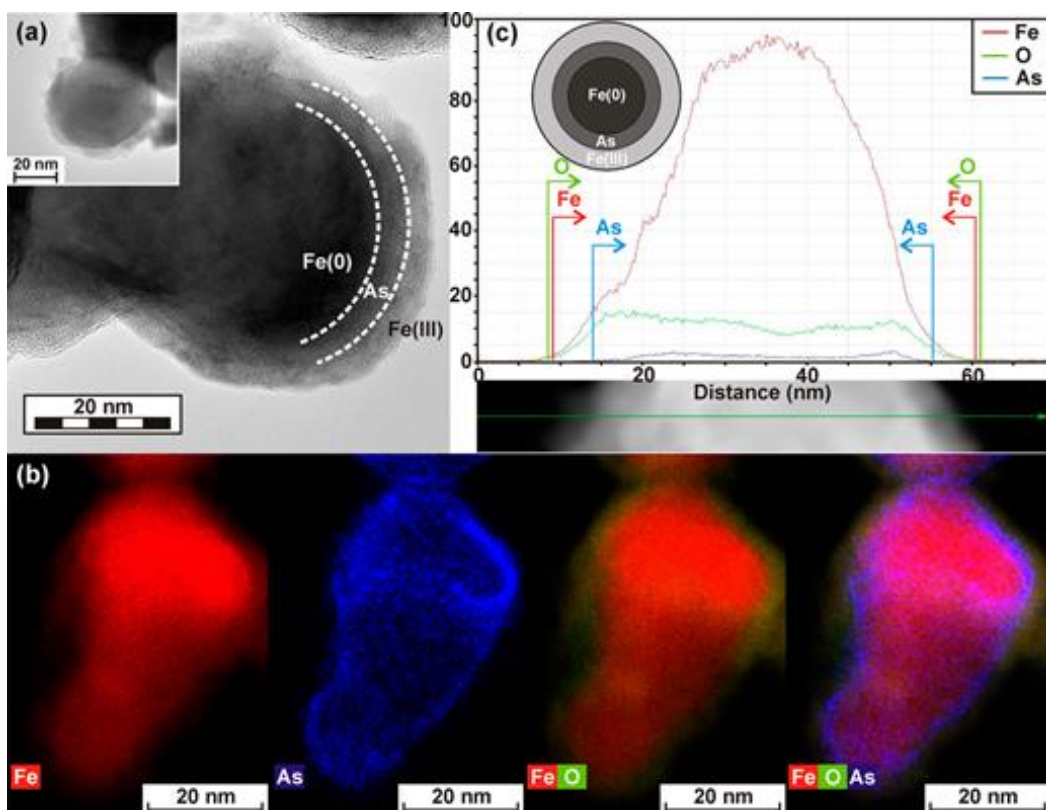


Důležité výsledky k odhalení mechanismu redukce arsenitanu a arseničnanu pomocí nZVI přinesla spektra z XPS s vysokým rozlišením. Pokud je arsenitan odstraňován pomocí nZVI za oxidativních podmínek, dochází z velké části k jeho oxidaci na arseničnan. To potvrzuje výše popsaný mechanismus zahrnující Fentonovu reakci. Zhruba 12 % arsenitanu nebylo oxidováno (obr. 17a), pravděpodobně díky rychlé sorpci na vytvářející se oxidy železa(III). Výsledky z XPS dále prokázaly, že 45 % Fe(0) bylo oxidováno na Fe(III). V případě odstraňování arseničnanu za stejných podmínek nedošlo k žádné změně z pohledu arsenu (obr. 17b) a z původního množství Fe(0) bylo oxidováno asi 50 %. Zajímavější výsledky byly získány ze vzorků provedených za anoxických podmínek. V případě arsenitanu nedošlo k oxidaci, ale k redukci až na kovový arsen As(0) (obr. 17c). K redukci došlo u 65 % z celkového množství arsenu. Zároveň bylo asi 13 % Fe(0) oxidováno na Fe(III). Podobných výsledků bylo dosaženo u arseničnanu (obr. 17d). V tomto případě byla skladba oxidačních stavů arsenu bohatší. Z původního množství arseničnanu bylo 28 % redukováno na arsenitan a dále pak 21 % až na arsen As(0). Zbýlých 51 % zůstalo v původním oxidačním stavu. U tohoto vzorku bylo 23 % železa oxidováno na Fe(III). Výsledky z XPS měření prokazují redukci arsenitanu a arseničnanu za anoxických podmínek až na arsen As(0). Žádné slitiny s železem (FeAS) nebo vazba Fe-As nebyly ovšem prokázány. Až snímky z transmisního elektronového mikroskopu a chemické mapování zcela jednoznačně ukázaly stavbu nanočástic.



Obrázek 17: 3d XPS spektra arsenu vzorků po odstranění arsenitanu a arseničnanu pomocí nZVI za (a, b) oxidických podmínek a (c, d) anoxických podmínek. Vložené malé spektra ukazují 2p železa. (Fe:As = 20:1; pH = 7; čas 24 h). Copyright © ACS Publication 2017.

TEM snímek (obr. 18a) ukazuje nanočástici, která je tvořena chemicky odlišným jádrem a obalem. Tuto strukturu přesněji ukazuje chemické mapování (obr. 18b). Z těchto snímků je zřejmá skladby nanočástice, která je tvořena jádrem Fe(0) a dvojitou slupkou, kterou tvoří primární vrstva arsenu As(0) pokrytá sekundární vrstvou oxidu železa. Chemický profil řezu nanočásticí (obr. 18c) demonstruje místo výskytu jednotlivých prvků ve struktuře. Takto „uzamčený nulamocný arsen“ je dobře chráněn před vyplavením zpět do roztoku, což potvrdily dlouhodobé vyluhovací experimenty.



Obrázek 18: (a) HRTEM snímek vzorku vysušeného po reakci As(III)/As(V) s nZVI. (b) EDS chemické mapování zobrazující Fe, As a O. (c) Profil nanočástice ukazující zabudování As. Copyright © ACS Publication 2017.

Shrnutí.

V této práci se podařilo zcela objasnit mechanismus odstranění arsenitanů a arseničnanů z vod pomocí nestabilizovaného (pyroforického) nulamocného železa (nZVI). Výsledky ukázaly, že účinnost odstranění sloučenin arsenu je asi dvakrát vyšší za anoxických podmínek (podzemní voda) v porovnání s oxidickými podmínkami (povrchová voda). Dále byla prokázána redukce arsenitanu a arseničnanu až na arsen As(0) v anoxických podmínkách a jeho pevné zakotvení do struktury „core-shell“ nanočástic. Tyto nanočástice byly tvořeny kovovým jádrem Fe(0), zachyceným arsenem As(0) a svrchní kompaktní vrstvou γ -Fe₃O₄, tedy strukturou typu Fe(0)-As(0)-Fe(III). Vzniklá komplexní struktura brání zpětnému vyplavení arsenu do vody, což je jedna z hlavních nevýhod všech doposud používaných technologií odstraňování arsenu, obvykle na bázi sorpce. K úplnému odstranění arsenitanu a arseničnanu z vody za anoxických podmínek dochází při hmotnostním poměru Fe:As ~10:1, což je v porovnání s komerčně používanými sorbenty mnohonásobně vyšší účinnost. To potvrzuje pozitivní synergický účinek nanočástic nZVI při redukci a sorpci sloučenin arsenu. Výsledky tedy ukazují, že využití nZVI v silně znečištěných podzemních vodách arsenem, může být výborným a ekologicky šetrným řešením. Podrobnější diskuse výsledků je uvedena v příloze D.

8 ZÁVĚR

Tato disertační práce měla za cíl popsat možnosti využití materiálů na bázi železa, zejména nanočástic nulamocného železa a železanů alkalických kovů, v oblasti čištění vod. Bylo jednoznačně prokázáno, že každý ze studovaných materiálů přináší nové řešení v odstranění vybraných anorganických polutantů. V průběhu výzkumu byly popsány mechanismy a kinetika odstranění řady toxických sloučenin arsenu, těžkých kovů, fosforečnanů a chromanů a také byly pomocí pokročilých analytických technik analyzovány reakční produkty. Byly tak naplněny vytyčené cíle disertační práce.

Železan draselný byl testován z hlediska možnosti odstranění arseničnanů a arsenitanů, iontů těžkých kovů a fosforečnanů z vody. Výsledky shrnuté v disertační práci ukázaly, že oproti běžně používaným sorbentům, je železan draselný výrazně účinnější díky synergickému účinku v podobě vysoké oxidační kapacity, sorpce na povrchu vznikajících nanočástic oxidů železa a zabudování toxických iontů do struktury těchto nanočástic. Díky oxidačním vlastnostem je například schopen velmi rychle oxidovat toxičtější formu arsenu As(III) na As(V), jak prokázaly výsledky experimentů. Zároveň dochází při jeho aplikaci k zabudování iontů As(V) do krystalové struktury vzniklých nanočástic. Železan draselný je také schopen účinně odstranit ionty kovů Cu(II), Co(II), Ni(II), a Al(III), kdy dochází ke kombinovanému efektu sorpce, zabudování iontů do struktury nanočástic oxidů železa, případně tvorbě spinelových feritických fází (Cu, Co, Ni). Byla prokázána také vysoká účinnost železanu draselného na odstranění fosforečnanů a mechanismus, kdy jsou ionty fosforečnanů adsorbovány na povrchu nanočástic oxidu/hydroxidu železa(III). Jelikož se fosforečnany často vyskytují společně s dalšími ionty ve vodách kontaminovaných arsenem, byl dále sledován vliv iontů typicky přítomných ve vodách na odstranění arseničnanů pomocí železanu draselného. Výsledky experimentů prokázali, že ze studovaných iontů (chloridy, dusičnany, sírany, uhličitany, fosforečnany a kyselina huminová) ovlivňuje odstranění arseničnanů pouze přítomnost fosforečnanů. Při nárůstu koncentrace fosforečnanů dochází nejdříve k zablokování vstupu iontů As do krystalové struktury nanočástic, dále dochází ke kompetici arseničnanů a fosforečnanů o volná místa na povrchu nanočástic k adsorpci a na závěr ke komplexaci železitých iontů v roztoku. Všechny tyto děje snižují schopnost železanu draselného odstranit arseničnany z vody v přítomnosti fosforečnanů.

Druhým testovaným materiálem v této disertační práci byly nanočástice nulamocného železa (nZVI). Tyto nanočástice využívají k odstranění polutantů z vod kombinaci redukčních vlastností s vysokou sorpční kapacitou nanočástic. Povrchově nestabilizované nZVI účinně odstranily arsenitany a arseničnany z vody a to jak za oxidických tak anoxických podmínek. Za anoxických podmínek byly tyto nanočástice navíc schopny zredukovat As(III) a As(V) až na kovový As(0) a pevně tak uzavřít arsen v komplexní Fe(0)-As(0)-Fe(III) struktuře.

Závěrem lze konstatovat, že se podařilo popsat nové možnosti aplikace materiálů na bázi železa v problematice odstranění anorganických polutantů. Všechny testované materiály vykazují vysokou účinnost, nové mechanismy odstranění polutantů a v neposlední řadě možnost separovat produkty reakce po vyčištění pomocí externího magnetu, neboť všechny produkty vykazují magnetické vlastnosti. Získané výsledky tedy přináší nové slibné možnosti v oblasti čištění široké škály vod, včetně vod podzemních, odpadních i povrchových.

9 SUMMARY

The aim of this study was to address the use of iron-based materials, primarily nanoscale zero-valent iron and alkali metal ferrates(VI), for water purification. It has been unequivocally proven that all of the studied materials bring new solutions to the problem of removing the selected inorganic pollutants. The dissertation objectives have been met through describing the removal mechanisms and kinetics of a number of toxic arsenic compounds, heavy metals, phosphates, and chromates.

Potassium ferrate(VI) has been tested for the potential to remove arsenites and arsenates, heavy metal ions, and phosphates from water. The results summarized in the thesis show, compared to commonly used sorbents, that potassium ferrate(VI) is significantly more efficient because of the synergistic effect of high oxidation capacity, sorption on the surface of iron nanoparticles, and the incorporation of toxic ions into the structure of these nanoparticles. As the oxidation agent, it is able to oxidize As(III), the more toxic form of As, to As(V), which has been confirmed by the results of the experiments. Simultaneously, arsenates ions can be incorporated into the crystal structure of the produced nanoparticles. Potassium ferrate(VI) is also capable of effectively removing Cu(II), Co(II), Ni(II), and Al(III) ions where the combined effect of sorption, incorporation of ions into the structure of iron oxide nanoparticles or the formation of spinel

ferrite phases (Cu, Co, Ni). It has also been demonstrated that potassium ferrate(VI) is highly effective in phosphate removal, where phosphate ions are only adsorbed on the surface of oxide/hydroxide iron(III) nanoparticles. Since phosphates and other natural ions often occur together with arsenic in contaminated water, the influence of these ions (typically present in the natural water) on removing arsenic by potassium ferrate(VI) was monitored. The results of the experiments show that among the studied ions (chlorides, nitrates, sulphates, carbonates, phosphates, and humic acid), only the phosphates influence the arsenate removal in both in situ and ex-situ processes. As the phosphate concentration increased, three different aspects were revealed. Initially, the entry of arsenate ions into the crystalline structure was blocked, then the competition for occupying the free space on the surface of the nanoparticles between arsenate and phosphate occurred and finally, phosphate complexed iron(III) ions in the solution. All these aspects were found to decrease the efficiency of arsenate removal by potassium ferrate(VI) from the water in the presence of phosphates.

The second tested material in this dissertation was nanoparticles of zero-valent iron (nZVI). These nanoparticles combine reducing properties for removing pollutants from water with high sorption capacity. Non-surface-stabilized zero-valent iron nanoparticles effectively remove arsenites and arsenates from water under oxidic and anoxic conditions. Under anoxic conditions, these nanoparticles were able to reduce As(III) and As(V) to metal As(0) and strongly encapsulate the reduced forms of As into the complex Fe(0)-As(0)-Fe(III) architecture.

In conclusion, we have managed to describe new methods of applying iron-based materials resulting in the elimination of inorganic pollutants. All the tested materials show high efficiency, new mechanisms of pollutant removal and, last but not least, the possibility of separating reaction products after the purification with an external magnet. The results thus bring new auspicious technology in the treatment of a wide range of water, including groundwater, waste, and surface water.

10 SEZNAM PUBLIKACÍ

- (1) Kilianová, M.; Pucek, R.; Filip, J.; [Kolařík, J.](#); Kvítek, L.; Panáček, A.; Tuček, J.; Zbořil, R. Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment. *Chemosphere*. **2013**, 93, 2690–2697.
- (2) Pucek, 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. *Environmental Science Technology*. **2013**, 47, 3283–3292. **Příloha A**
- (3) Pucek, 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. *Environmental Science and Technology*. **2015**, 49, 2319–2327. **Příloha B**
- (4) Kralchevska, R.P.; Pucek, R.; [Kolařík, J.](#); Tuček, J.; Machala, L.; Filip, J.; Sharma, V.K.; Zbořil, R. Remarkable efficiency of phosphate removal: Ferrate(VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. *Water Research*. **2016**, 103, 83–91. **Příloha C**
- (5) Tuček, J.; Pucek, R.; [Kolařík, J.](#); Zoppellaro, G.; Petr, M.; Filip, J.; Sharma, V.K.; Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure – Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. **2017**, 5, 3027–3038. **Příloha D**
- (6) [Kolařík, J.](#); Pucek, R.; Tuček, J.; Filip, J.; Sharma, V.K.; Zbořil, R. Impact of inorganic ions and natural organic matter on arsenates removal by ferrate(VI): Understanding a complex effect of phosphates ions. *Water Research*. **2018**, 141, 357–365. **Příloha E**
- (7) Kašlík, J.; [Kolařík, J.](#); Medřík, I.; Tomanec, O.; Petr, M.; Malina, O.; Zbořil, R.; Tratnyek, P.G. Nanoarchitecture of Advanced Core-shell Zero-Valent Iron Particles with Controlled Reactivity for Contaminant Removal. *Chemical Engineering Journal*. **2018**, 354, 335–345.
- (8) Chupani, L.; Niksirat, H.; Velíšek, J.; Stará, A.; Hradilová, Š.; [Kolařík, J.](#); Panáček, A.; Zuzková, E. Chronic dietary toxicity of zinc oxide nanoparticles in common carp (*Cyprinus carpio* L.): Tissue accumulation and physiological responses. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**, 147, 110–116.
- (9) Smékalová, M.; Panáček, A.; Jančula, D.; Maršálek, B.; [Kolařík, J.](#); Pucek, R.; Kvítek, L.; Zbořil, R. Culture medium mediated aggregation and recrystallization of silver nanoparticles reduce their toxicity. *Applied Materials Today*. **2018**, 12, 198–206.

11 SEZNAM LITERATURY

1. Bongaarts, J. & Programme, U. N. E. *Global Environment Outlook. Population and Development Review* 24, (1998).
2. Croce, N. *Oceanography and hydrology*. (the Study of Sciency, 2017).
3. WWC. Water Crisis. *Water.Org* 2010, np (2010).
4. Ma, J., Ding, Z., Wei, G., Zhao, H. & Huang, T. Sources of water pollution and evolution of water quality in the Wuwei basin of Shiyang river, Northwest China. *J. Environ. Manage.* 90, 1168–1177 (2009).
5. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. & Buxton, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211 (2002).
6. Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182 (2003).
7. the Maritime Executive. The World's Worst Oil Spills. Available at: <https://www.maritime-executive.com/article/worlds-worst-oil-spills#gs.5LE6HV0>. (Accessed: 27th August 2018)
8. Ellegren, H., Lindgren, G., Primmer, C. R. & Møller, A. P. Fitness loss and germline mutations in barn swallows breeding in Chernobyl. *Nature* 389, 593–596 (1997).
9. Blacconiere, W. G. & Patten, D. M. Environmental disclosures, regulatory costs, and changes in firm value. *J. Account. Econ.* 18, 357–377 (1994).
10. Pal, G. K., Kannan, N., Pal, P., Nanda, N. & Rao, B. N. Effect of injections of serotonin into nucleus caudatus on food and water intake and body weight in albino rats. *Biomedicine* 24, 1–8 (2004).
11. Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G. & Ahmed, K. M. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochemistry* 15, 403–413 (2000).
12. Azizullah, A., Khattak, M. N. K., Richter, P. & Häder, D. P. Water pollution in Pakistan and its impact on public health - A review. *Environ. Int.* 37, 479–497 (2011).
13. Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. & Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216 (2010).
14. Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F. & Monroy, M. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water. Air. Soil Pollut.* 152, 129–152 (2004).
15. Karn, S. K. & Harada, H. Surface water pollution in three urban territories of Nepal, India, and Bangladesh. *Environ. Manage.* 28, 483–496 (2001).
16. Fayiga, A. O., Ipinmoroti, M. O. & Chirenje, T. Environmental pollution in Africa. *Environ. Dev. Sustain.* 20, 41–73 (2018).
17. Gagneten, A. M., Gervasio, S. & Paggi, J. C. Heavy metal pollution and eutrophication in the lower Salado River basin (Argentina). *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 335–349 (2007).
18. Griffith, J., Duncan, R. C., Riggan, W. B. & Pellom, A. C. Cancer Mortality in U.S. Counties with Hazardous Waste Sites and Ground Water Pollution. *Arch. Environ. Heal. An Int. J.* 44, 69–74 (1989).
19. Wang, Q. & Yang, Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environ. Pollut.* 218, 358–365 (2016).
20. Rumyantsev, V. A., Izmailova, A. V., Drabkova, V. G. & Kondrat'ev, S. A. The Current Status and Problems of the Lake Fund of European Russia. *Her. Russ. Acad. Sci.* 88, 230–240 (2018).

21. Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J. & Mayes, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452, 301–310 (2008).
22. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085 (2006).
23. Mohan, D. & Pittman, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53 (2007).
24. Ali, I. & Gupta, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat. Protoc.* 1, 2661–2667 (2007).
25. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater.* 97, 219–243 (2003).
26. Savage, N. & Diallo, M. S. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *J. Nanoparticle Res.* 7, 331–342 (2005).
27. Ali, I. New generation adsorbents for water treatment. *Chem. Rev.* 112, 5073–5091 (2012).
28. Querol, X., Moreno, N., Umaa, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A. & Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.* 50, 413–423 (2002).
29. Caro, J. & Noack, M. Zeolite membranes - Recent developments and progress. *Microporous Mesoporous Mater.* 115, 215–233 (2008).
30. Xiao, S., Ma, H., Shen, M., Wang, S., Huang, Q. & Shi, X. Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 381, 48–54 (2011).
31. Kilianová, M., Pucek, R., Filip, J., Kolařík, J., Kvítek, L., Panáček, A., Tuček, J. & Zbořil, R. Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment. *Chemosphere* 93, 2690–2697 (2013).
32. Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. & Wang, X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10454–10462 (2011).
33. Hosseinzadeh, H. & Ramin, S. Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* 113, 859–868 (2018).
34. Wang, X., Jialong, L. U. & Xing, B. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: Influence of adsorbed organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3207–3212 (2008).
35. Tuček, J., Pucek, R., Kolařík, J., Zoppellaro, G., Petr, M., Filip, J., Sharma, V. K. & Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 3027–3038 (2017).
36. Li, L., Hu, J., Shi, X., Fan, M., Luo, J. & Wei, X. Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 17880–17900 (2016).
37. Crane, R. A. & Scott, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 112–125 (2012).
38. Sharma, V. K. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coord. Chem. Rev.* 257, 495–510 (2013).
39. Mura, S., Malfatti, L., Greppi, G. & Innocenzi, P. Ferrates for water remediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 16, 15–35 (2017).
40. Pucek, 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.* 47, 3283–3292 (2013).

41. 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.* 49, 2319–2327 (2015).
42. Sharma, V. K., Zboril, R. & Varma, R. S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Acc. Chem. Res.* 48, 182–191 (2015).
43. Sharma, V. K. Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5148–5152 (2010).
44. Jiang, J. Q. & Lloyd, B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* 36, 1397–1408 (2002).
45. Wood, R. H. The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate(VI) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2038–2041 (1958).
46. Licht, S., Wang, B. & Ghosh, S. Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery. *Science (80-.)*. 285, 1039–1042 (1999).
47. Licht, S., Naschitz, V., Liu, B., Ghosh, S., Halperin, N., Halperin, L. & Rozen, D. Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds. *J. Power Sources* 99, 7–14 (2001).
48. Licht, S., Tel-Vered, R. & Halperin, L. Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds. *Electrochem. commun.* 4, 933–937 (2002).
49. Licht, S., Naschitz, V. & Wang, B. Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe(VI) compound, BaFeO₄. *J. Power Sources* 109, 67–70 (2002).
50. Nasir Baig, R. B., Nadagouda, M. N. & Varma, R. S. Magnetically retrievable catalysts for asymmetric synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 287, 137–156 (2015).
51. Mácová, Z., Bouzek, K., Híveš, J., Sharma, V. K., Terry, R. J. & Baum, J. C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI). *Electrochim. Acta* 54, 2673–2683 (2009).
52. Lim, M. & Kim, M. J. Effectiveness of Potassium ferrate (K₂FeO₄) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water. *Water. Air. Soil Pollut.* 211, 313–322 (2010).
53. Sharma, V. K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* 6, 143–156 (2002).
54. Sharma, V. K., Kazama, F., Hu, J. & Ray, A. K. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *J. Water Health* 3, 45–58 (2005).
55. Murmann, R. K. & Robinson, P. R. Experiments utilizing FeO₄²⁻ for purifying water. *Water Res.* 8, 543–547 (1974).
56. Sharma, V. K., Chen, L., Marsalek, B., Zboril, R., O'Shea, K. E. & Dionysiou, D. D. Iron based sustainable greener technologies to treat cyanobacteria and microcystin-LR in water. *Water Sci. Technol. Water Supply* 17, 107–114 (2017).
57. Zhou, S., Shao, Y., Gao, N., Zhu, S., Li, L., Deng, J. & Zhu, M. Removal of Microcystis aeruginosa by potassium ferrate (VI): Impacts on cells integrity, intracellular organic matter release and disinfection by-products formation. *Chem. Eng. J.* 251, 304–309 (2014).
58. Hu, L., Page, M. A., Sigstam, T., Kohn, T., Mariñas, B. J. & Strathmann, T. J. Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate(VI). *Environ. Sci. Technol.* 46, 12079–12087 (2012).
59. Sedlak, D. L. & Von Gunten, U. The chlorine dilemma. *Science (80-.)*. 331, 42–43 (2011).
60. 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.* 44, 555–566 (2010).

61. Sharma, V. K., Mishra, S. K. & Nesnas, N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) [Fe VIO₄²⁻]. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7222–7227 (2006).
62. Read, J. F. & Wyand, A. E. H. The kinetics and mechanism of the oxidation of seleno-DL-methionine by potassium ferrate. *Transit. Met. Chem.* 23, 755–762 (1998).
63. Waldemer, R. H. & Tratnyek, P. G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1055–1061 (2006).
64. Graham, N., Jiang, C. C., Li, X. Z., Jiang, J. Q. & Ma, J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere* 56, 949–956 (2004).
65. Jain, A., Sharma, V. K. & Mbuya, O. S. Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: Effect of pH and anions. *J. Hazard. Mater.* 169, 339–344 (2009).
66. Osathaphan, K., Tiyanont, P., Yngard, R. A. & Sharma, V. K. Removal of cyanide in Ni(II)-cyanide, Ni(II)-cyanide-EDTA, and electroplating rinse wastewater by ferrate(VI). *Water. Air. Soil Pollut.* 219, 527–534 (2011).
67. Yngard, R. A., Sharma, V. K., Filip, J. & Zboril, R. Ferrate(VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3005–3010 (2008).
68. Filip, J., Yngard, R. A., Siskova, K., Marusak, Z., Ettler, V., Sajdl, P., Sharma, V. K. & Zboril, R. 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. - A Eur. J.* 17, 10097–10105 (2011).
69. Yu, M., Zhang, J. & Tian, Y. Change of heavy metal speciation, mobility, bioavailability, and ecological risk during potassium ferrate treatment of waste-activated sludge. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 13569–13578 (2018).
70. Lee, Y., Um, I. H. & Yoon, J. Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5750–5756 (2003).
71. Potts, M. E. & Churchwell, D. R. Removal of Radionuclides in Wastewaters Utilizing Potassium Ferrate(VI). *Water Environ. Res.* 66, 107–109 (1994).
72. Petrov, V. G., Perfiliev, Y. D., Dedushenko, S. K., Kuchinskaya, T. S. & Kalmykov, S. N. Radionuclide removal from aqueous solutions using potassium ferrate(VI). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 310, 347–352 (2016).
73. Rai, P. K., Lee, J., Kailasa, S. K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Ok, Y. S. & Kim, K. H. A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environ. Res.* 160, 420–448 (2018).
74. Ma, J., He, D., Collins, R. N., He, C. & Waite, T. D. The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants. *Water Res.* 105, 331–340 (2016).
75. Macé, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrisnan, R. & Zhang, W. X. Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediation* 16, 23–33 (2006).
76. Lofrano, G., Libralato, G. & Brown, J. *Nanotechnologies for environmental remediation: Applications and implications. Nanotechnologies for Environmental Remediation: Applications and Implications* (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-53162-5
77. Filip, J., Karlický, F., Marušák, Z., Lazar, P., Černík, M., Otyepka, M. & Zbořil, R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C* 118, 13817–13825 (2014).
78. Machado, S., Stawiński, W., Slonina, P., Pinto, A. R., Grosso, J. P., Nouws, H. P. A., Albergaria, J. T. & Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* 461–462, 323–329

- (2013).
79. Kašlík, J., Kolařík, J., Filip, J., Medřík, I., Tomanec, O., Petr, M., Malina, O., Zbořil, R. & Tratnyek, P. G. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* 354, 335–345 (2018).
 80. Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T. & Zhao, D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 100, 245–266 (2016).
 81. Yan, W., Ramos, M. A. V, Koel, B. E. & Zhang, W. X. Multi-tiered distributions of arsenic in iron nanoparticles: Observation of dual redox functionality enabled by a core-shell structure. *Chem. Commun.* 46, 6995–6997 (2010).
 82. Martin, J. E., Herzing, A. A., Yan, W., Li, X. Q., Koel, B. E., Kiely, C. J. & Zhang, W. X. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles. *Langmuir* 24, 4329–4334 (2008).
 83. Gould, J. P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.* 16, 871–877 (1982).
 84. Stefaniuk, M., Oleszczuk, P. & Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* 287, 618–632 (2016).
 85. Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045–2053 (1994).
 86. Kim, J.-H., Tratnyek, P. G. & Chang, Y.-S. Rapid dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) by bimetallic and nano-sized zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4106–4112 (2008).
 87. Bandstra, J. Z., Miehr, R., Johnson, R. L. & Tratnyek, P. G. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distributions in batch experiments. *Environ. Sci. Technol.* 39, 230–238 (2005).
 88. Zhang, X., Lin, Y. man, Shan, X. quan & Chen, Z. liang. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 158, 566–570 (2010).
 89. Xu, C., Zhang, B., Wang, Y., Shao, Q., Zhou, W., Fan, D., Bandstra, J. Z., Shi, Z. & Tratnyek, P. G. Effects of Sulfidation, Magnetization, and Oxygenation on Azo Dye Reduction by Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 50, 11879–11887 (2016).
 90. Riba, O., Scott, T. B., Vala Ragnarsdottir, K. & Allen, G. C. Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4047–4057 (2008).
 91. Wang, W., Wang, J., Guo, Y., Zhu, C., Pan, F., Wu, R. & Wang, C. Removal of multiple nitrosamines from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon: Influencing factors and reaction mechanism. *Sci. Total Environ.* 639, 934–943 (2018).
 92. Fiedor, J. N., Bostick, W. D., Jarabek, R. J. & Farrell, J. Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1466–1473 (1998).
 93. Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Agathos, S. N. & Diels, L. Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8460–8465 (2005).
 94. Sleiman, N., Deluchat, V., Wazne, M., Mallet, M., Courtin-Nomade, A., Kazpard, V. & Baudu, M. Phosphate removal from aqueous solution using ZVI/sand bed reactor: Behavior and mechanism. *Water Res.* 99, 56–65 (2016).
 95. Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T. & Wang, X. Environmental

- Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol.* 50, 7290–7304 (2016).
96. Habuda-Stanić, M. & Nujić, M. Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8094–8123 (2015).
 97. Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 267, 194–205 (2014).
 98. Singh, R., Misra, V. & Singh, R. P. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles. *Environ. Monit. Assess.* 184, 3643–3651 (2012).
 99. Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D. & Zboril, R. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* 82, 1178–1184 (2011).
 100. Odziemkowski, M. S., Gui, L. & Gillham, R. W. Reduction of N-nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 2. Mechanistic studies. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3495–3500 (2000).
 101. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Techniques* 39, (Wiley-VCH, 2003).
 102. Pang, S. Y., Jiang, J. & Ma, J. Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: Evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 45, 307–312 (2011).
 103. Lee, C. & Sedlak, D. L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-iron nanoparticles in the presence of oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8528–8533 (2008).