



VII

MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ
ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE
„DOCENT DR MILENA DALMACIJA“

KNJIGA RADOVA

01-02.04.2019. Novi Sad



Organizatori



Univerzitet u Novom Sadu

Prirodno-matematički fakultet



**Departman za hemiju, biohemiju
i zaštitu životne sredine**

Fondacija Docent dr Milena Dalmacija



KNJIGA RADOVA

VII Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“

IZDAVAČ

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GLAVNI UREDNIK

**dr Đurđa Kerkez
dr Anita Leovac Maćerak**

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Библиотека Матице српске, Нови Сад

502.17(082)

МЕМОРИЈАЛНИ научни skup iz zaštite životne sredine "Доцент др Милена Далмација" (7 ; 2019 ; Нови Сад)

Knjiga radova i apstrakata [Elektronski izvor] / VII memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija", 1-2.4.2019, Novi Sad ; [glavni urednik Đurđa Kerkez, Anita Leovac Maćerak]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2019. - 1 elektronski optički disk (CD ROM) : tekst, graf. prikazi ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Tiraž 100. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7031-510-5

a) Животна средина - Заштита - Зборници
COBISS.SR-ID 328914439

ISBN:978-86-7031-510-5

Tiraž:100; Obrada: dr Đurđa Kerkez, dr Anita Leovac Maćerak, Nada Popsavin.

Odbori

Naučni odbor:

- ◆ dr Miladin Gligorić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
- ◆ dr Olga Petrović, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu, u penziji
- ◆ dr Jasmina Agbaba, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- ◆ dr Srđan Rončević, vanredni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- ◆ dr Dragan Radnović, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Dušan Mrđa, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Milena Bečelić-Tomin, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Miljana Prica, vanredni profesor FTN, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Jelena Tričković, vanredni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Snežana Maletić, vanredni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Dejan Krčmar, vanredni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Emilijan Mohora, docent Fakulteta za primenjenu ekologiju – „Futura“, Univerzitet Singidunum, Beograd

Organizacioni odbor:

- ◆ dr Đurđa Kerkez, docent, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- ◆ dr Anita Leovac-Maćerak, asistent, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- ◆ dr Dragana Tomašević Pilipović, docent, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- ◆ dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- ◆ dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ dr Vesna Pešić, docent PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- ◆ Nada Popsavin, stručni saradnik za odnose sa javnošću, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

KINETIKA I TERMODINAMIKA PROCESA ADSORPCIJE As(V) IZ VODENIH RASTVORA NA MODIFIKOVANOM ADSORBENTU SiO₂/APTES/GT

Aleksandar Jovanović¹, Slavko Mijatov², Maja Đolić³, Zlate Veličković⁴, Aleksandar Marinković¹

¹Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd,

aleksandarjovanovic.tmf@gmail.com

²Vojnotehnički institut, Ratka Resanovića 1, 11000 Beograd

³Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11000 Beograd

⁴Vojna akademija, Univerzitet odbrane, Veljka Lukića Kurjaka 33, 11000 Beograd

Izvod

Sposobnost adsorpcije silicijum-dioksida, modifikovanog sa (3-aminopropil)trietoksisilanom (APTES), a zatim sa oksidom železa u obliku getita (GT), korišćene su za uklanjanje As(V). Fazni sastav, strukturna i površinska/teksturalna svojstva dobijenog adsorbenta analizirani su FE-SEM i FTIR tehnikama. Adsorpcija As(V) ispitana je u šaržnim uslovima korišćenjem različitog vremena kontakta, mase adsorbenta i temperature. Koncentracije oksidne anjone određene su primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). Za određivanje adsorpcionih kapaciteta korišćeni su različiti modeli, u kojima se najbolje uklapaju Frojndlihov i Lengmirov model. Dobijen je visok adsorpcioni kapacitet od 55,987 mgg⁻¹ na 45 °C, što ukazuje da je dobijeni adsorbent efikasan, dok su termodinamički parametric pokazali spontani endoterman proces.

Ključne reči: arsen, prečišćavanje voda, SiO₂/APTES/GT, adsorpcija.

Uvod

Sve veća zabrinutost zbog zagađenja životne sredine dovela je do globalnog interesa u potrazi za novim, efikasnijim i jeftinijim tehnologijama za prečišćavanje vode, posebno za proizvodnju čiste vode za piće. Kontaminacija arsenom u površinskim i podzemnim vodama predstavlja ozbiljnu pretnju za zdravlje ljudi. Njegovo prisustvo u vodi je rezultat prirodnih i antropogenih aktivnosti. Prisustvo arsena u podzemnim vodama je uzrokovano raspadanjem stena bogatih arsenom [1], kao i upotrebom pesticida, herbicida i đubriva, iskopavanjem ruda, sagorevanjem fosilnih goriva, odlaganjem otpada itd. [2]. Arsen je visoko toksični i kancerogeni element. Kako bi se zaštitilo zdravlje ljudi, u mnogim zemljama je za pijaću vodu usvojena niža granična koncentracija od 10 µg L⁻¹, koju je donela Svetska zdravstvena organizacija [3,4].

Da bi se postiglo to da koncentracija arsena bude ispod maksimalne dozvoljene vrednosti, razvijene su brojne tehnike i tehnologije za prirodnu obradu vode [2,5–7], kao što su: oksidacija/taloženje, taloženje/koagulacija, nanofiltracija, reverzna osmoza, jonska izmena, elektrodijaliza, adsorpcija i bioremedijacija. Adsorpcija se smatra jednim od najjednostavnijih, najefikasnijih i najekonomičnijih načina rada koji nudi fleksibilnost u dizajnu, sa mogućnošću za regeneraciju adsorbenta i rad bez mulja, generišući visokokvalitetni efluent uzekološki prihvatljivu primenu [8,9,10].

Poslednjih godina, železo(hidroksid)oksidisu pronašli sve veću primenu u procesima uklanjanja arsena zbog njihove selektivnosti, hemijske stabilnosti, niske cene, raspoloživosti i mogućnosti da se proizvode kao nanomaterijali i porozni materijali sa velikom specifičnom površinom. Metalni oksidi se mogu sintetisati različitim tehnikama kao što su sol-gel, prisilna hidroliza i tehnike taloženja. Tehnike taloženja su verovatno najjednostavniji i najefikasniji

hemijski put za dobijanje čestica železo oksida. Generalno, železo(hidroksid)oksidise smatraju perspektivnim

adsorbujućim materijalima jer imaju jake afinitete prema neorganskim vrstama arsena, što rezultira visokom selektivnošću prema arsenu u sorpcionim procesima [11]. Dodatno, oni su jeftini i ekološki prihvatljivi.

Modifikacija površine materijala ima važnu ulogu u povećanju adsorpcionog kapaciteta. Silika se pokazala kao odlična podloga za dalju modifikaciju/funkcionalizaciju usled prisustva veće gustine aktivnih grupa (*silani*) na površini, ekološki i ekonomski prihvatljivih načina sinteze mezoporoznih silicijumskih materijala, kao i mogućnosti razvoja na industrijskim nivou i daljoj primeni adsorbenta [12,13]. Mezoporozni silikati se intenzivno koriste sa različitim primenama zahvaljujući njihovim fizičko-hemijskim svojstvima (velika specifična površina, termička i biološka stabilnost, mehanička čvrstoća, ravnomerna i podesiva veličina pora, podesiva veličina čestica, velika zapremina pora i dve funkcionalne površine - spoljašnja i unutrašnja). Funkcionalizovani mezoporozni silikati su uspešno korišćeni za adsorpciju neorganskih i organskih polutanata iz vodenih rastvora [14,15,16]. Mogu se modifikovati širokim spektrom funkcionalnih grupa, npr. sa različitim tipovima organosilana [17, 18].

Pošto su metalni oksidi obično prisutni kao fine čestice, one imaju niske energetske barijere, zbog čega se agregiraju i postižu stabilno stanje [19,20]. Agregacijom se smanjuje slobodna površina čestica, čime se smanjuje njihov kapacitet adsorpcije i reaktivnost [21]. Na taj način, smanjuje se i pokretljivost čestica, što dodatno doprinosi smanjenju njihove efikasnosti. Da bi se prevazišli problemi povezani sa agregacijom, moguće rešenje je impregnacija čestica u porozne materijale ili površinske premaze [22,23]. Getit (GT), jedan od najznačajnijih železo (hidroksid) oksida, koji ima dvostruke veze i ima sposobnost da u svoj kompleksni matriks ugradi čitav niz važnih oksidacionih i katjona. To je najzastupljeniji i najstabilniji od svih oblika oksida železa i njegova površinska hemija utiče na distribuciju rastvorljivih vrsta. Zbog toga se može koristiti kao adsorbent [24].

Eksperimentalni deo

Sinteza mezoporoznog silicijum dioksida (SiO₂)

Mezoporozne kuglice od silicijum dioksida (*silika*) su pripremljene prema sledećoj proceduri : 4 g triblok kopolimera P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, Sigma-Aldrich) je rastvoreno u 120 g 2 N vodenog rastvora HCl (Zorka Pharma, Šabac, Srbija) i 30 g destilovane vode, a smeša je mešana na 60 °C. Nakon toga, 40 ml 0,5 mas. % vodenog rastvora agara je dodato na 60 °C u smešu i snažno mešano tokom 1 h na 60 °C. Zatim se doda 8,5 g tetraetilortosilikata (TEOS, Sigma-Aldrich), nakon čega se meša 20 h na 90 °C i ostavi 24 h na 90 °C. Istaloženi produkti su filtrirani, a filtrirani uzorci su temeljno isprani destilovanom vodom i osušeni do konstantne mase na 110 °C. Zatim su pripremljeni uzorci kalcinirani na 600 °C tokom 2 h, a temperatura je povećavana brzinom od 3 °C min⁻¹.

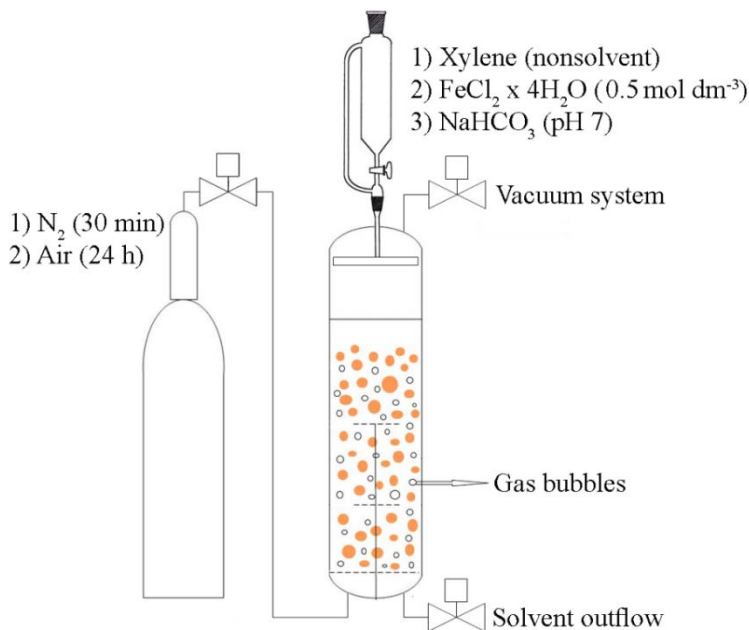
Sinteza SiO₂ modifikovana sa APTES

Mezoporozni SiO₂ (8g) je modifikovan mešanjem sa 5 mL 3-aminopropiltriethoxysilanom (APTES) u 100 mL osušenog toluola. Reakciona smeša je zagrevana na 70 °C tokom 24 h, uz

obezbeđeno blago mešanje. Nakon završetka reakcije proizvod je filtriran, ispran sa 200 mL toluena i sušen 10 h na 105 °C. Dobijeni proizvod je nazvan SiO₂/APTES.

Sistem rastvarač/ne-rastvarača (voda/ksilen) primenjen za kontrolisanu impregnaciju smole sa getitom

Porozna silika (10 g) je okvašena sa ksilenom, rastvaračem koji je korišćen za obezbeđivanje kontinuiranog toka i vlaženje smole; mešanje medijuma je postignuto uz pomoć protoka azot/vazduh mehurića od dna ka vrhu kolone. Za sintezu je korišćena perforirana kolona sa ulazom gasa/izlazni ventili, ventil za otpuštanje rastvarača i sistem za vakuumsko sušenje smole pri različitim modifikacijama (prikazano na slici 1). Nakon uspostavljanja kontinualnog protoka azota kroz dvofazni sistem ksilen/smola započinje se sa laganim dodavanjem (15 min) 30 mL vodenog rastvora FeCl₂·4H₂O (0,5 mol dm⁻³) iz levka za ukapavanje koji se nalazi na vrhu kolone. Modifikacija površine SiO₂ sa hidrofilnom amino grupom pomaže hidrataciju površine, a samim tim aktiviraju se centri za taloženje getita. Nakon dodatnog propuštanja N₂ tokom 15 min, taloženje železo(hidroksid) oksida u formi getita izvedeno je neutralizacijom reakcione smeše sa 1 M NaHCO₃ rastvora do postizanja pH 8. Promena zeleno-plave boje istaloženog oksida gvožđa na površini silike do oker nijanse je pokazatelj završetka procesa oksidacije (oko 24 h protoka vazduha). Pražnjenjem kolone (uklanjanje tečne faze), a zatim sušenjem dobijenog materijala pomoću vakuma na 40 °C tokom 6 sati dobija se osušena silika sa 6 % istaloženog železa. Precipitacija optimalne količine impregniranog getita na silici postignuta je izvođenjem još jednog uzastopnog koraka modifikacije. Proizvod je ispran, osušen na 40 °C tokom 10 h i upotrebljen kao adsorbent u daljim eksperimentima.



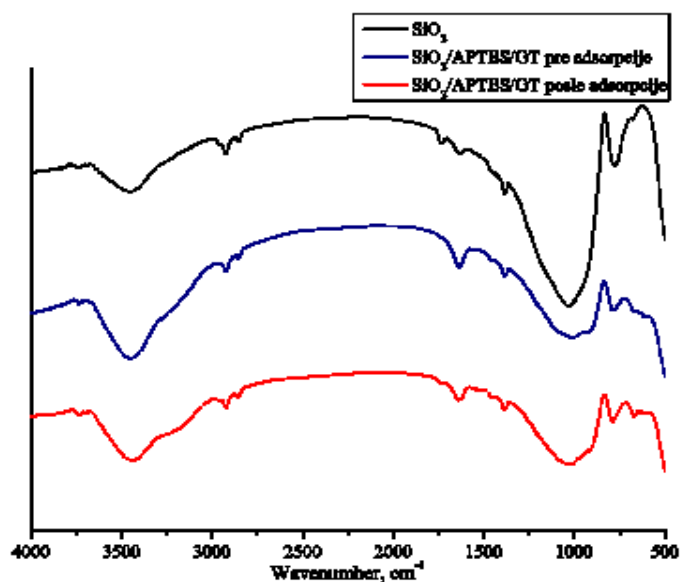
Slika 1. Šematski prikaz aparature za modifikaciju smole getitom

Rezultati i diskusija

Karakterizacija materijala

FTIR

Struktura sintetizovanog adsorbenta, SiO₂/APTES/GT, pre i posle adsorpcije, ispitivana je pomoću FTIR spektroskopije (prikazano na slici 2).

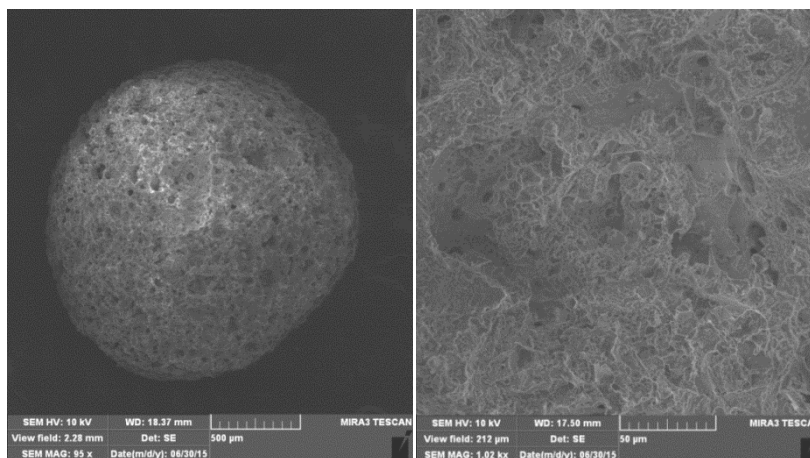


Slika 2. FTIR spektri dobijenih materijala

Karakteristična traka adsorbenata na bazi SiO₂, tj. valencione vibracije Si-O-Si veza, javlja se na 1100 cm⁻¹ u FTIR spektru svih nedomifikovanih i modifikovanih materijala. Takođe, široki pojas na 3430 cm⁻¹, dodeljenje hidroksilnoj grupi (OH) na površini (režim istezanja), kao i tri adsorpcione trake na 1636, 848 i 809 cm⁻¹, dodeljene su prisustvu hidroksilnih grupa i vlage na površini silicijum dioksida. U FTIR spektrima različitih modifikovanih adsorbenata na bazi silike, pikovi na 2961, 2923 i 2861 cm⁻¹ potiču od vibracija CH₃ i CH₂ istezanja, a pikovi koji su između 1560 i 1411 cm⁻¹ potiču od valencionih vibracija rastezanja. Vibracija rastezanja NH₂ grupe tj. ν(N-H) su uočene na oko 800 cm⁻¹. Ne uočavaju se značajne razlike u FTIR spektrima SiO₂/APTES/GT adsorbenta pre i nakon adsorpcije As(V) jona.

FE-SEM

Površinska morfologija modifikovanog sorbenata ispitana je primenom FE-SEM tehnike. Reprezentativni snimci SiO₂/APTES/GT sorbenata prikazani su na slici 3 (levo i desno, redom).



Slika 3. FE-SEM snimak SiO₂/APTES/GT

Adsorpcione izoterme

Ravnotežno stanje između rastvora i adsorbenta može se opisati korišćenjem adsorpcionih izotermi koje daju opis stanja sistema u ravnoteži. Za fitovanje eksperimentalnih podataka korišćeni su modeli prikazani u tabeli 1. Dobijeni parametri adsorpcionih izotermi predstavljeni su u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri adsorpcionih izotermi za uklanjanje jona As(V) na SiO₂/APTES/GT

Model/ parametar		As (V)		
		25 °C	35 °C	45 °C
Lengmirova izoterma	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	44.487	50.482	55.987
	$q_m, \text{mol g}^{-1}$	0,000594	0,000674	0,000747
	$K_L, \text{L mol}^{-1}$	44050.28	50056.28	54100.72
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0.58796	0.66813	0.72211
	R^2	0.993	0.994	0.984
Frojdnlilova izoterma	$K_F, (\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	16.2346	19.202	22.1291
	n^{-1}	0.40347	0.40178	0.37533
	R^2	0.982	0.986	0.996
Temkinova izoterma	$A_T, \text{L g}^{-1}$	7.12186	8.43735	11.5335
	$B, \text{mg g}^{-1}$	8.80	9.81	9.98
	B	281.64	261.21	265.09
	R^2	0.99240	0.98402	0.95721
DR	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	28.97	32.05	33.21
	$E_a, \text{KJ mol}^{-1}$	7.97686	8.02867	8.04712
	R^2	0.85508	0.81549	0.73914

Na osnovu rezultata datih u Tabeli 1 može se učiti da se adsorpcioni kapacitet povećava se sa porastom temperature. Poređenjem ravnotežnih podataka za adsorpciju jona As(V) primećen je isti trend slaganja sa izotermnim modelima kako sledi: Lengmir>Frojdnlil > Temkin > Dabinin-Raduškevič.

Kinetika adsorpcije

Rezultati kinetičkih parametara pseudo-prvog, pseudo-drugog (PSO) i drugog reda za uklanjanje jona As(V) predstavljani su u tabeli 2. Prema vrednostima korelacionih koeficijenata eksperimentalni podaci najbolje odgovaraju PSO modelu, i pokazuju dobro slaganje vrednosti q_e sa eksperimentalnim, prikazanim u tabeli 1. Kinetika adsorpcije jona As(V) odvija se prema kinetičkom zakonu pseudo-drugog reda.

Tabela 2. Kinetički parametric uklanjanja As(V) na SiO₂/APTES/GT

Adsorbent	Jon	Parametar	Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Drugi red
SiO ₂ /APTES/GT	As	q_e	6,798895	11,29302	11,29302
		$k (k_1, k_2)$	0,001448	0,001756	0,00019
		R^2	0,569243	0,993489	0,644551

Termodinamika adsorpcije

Uticaj temperature na proces adsorpcije ispitan je na temperaturama 298, 308 i 318 K. Dobijeni termodinamički parametri predstavljeni su u tabeli 3. Negativna vrednosti Gibsove energije ΔG^0 ukazuje da je proces adsorpcije spontan. Smanjenje vrednosti Gibsove energije na višoj temperaturi ukazuje da se spontanost procesa povećava sa povećanjem temperature. Imajući u vidu da je promena ΔG^0 za proces fizisorpcije između -20 i 0 kJ mol⁻¹, za oba procesa fizisorpcije i hemisorpcije između -20 i -80 kJ mol⁻¹ i za hemisorpciju -80 i -400 kJ mol⁻¹, dobijene vrednosti ΔG^0 ukazuju da je interakcija jona As(V), adsorbenta rezultat fizisorpcije i hemisorpcije.

Tabela 3. Termodinamički parametri za uklanjanje jona As(V) na SiO₂/APTES/GT

Adsorbent	Jon	ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	R^2
		298 K	308 K	318 K			
SiO ₂ /APTES/GT	As(V)	-36.46	-38.01	-39.45	8.12	149.60	0.98539

Pozitivne vrednosti ΔH^0 ukazuju da je uticaj temperature na povećanje adsorpcionog kapaciteta nizak i da je proces endoterman. Pozitivne vrednosti entropije ΔS^0 ukazuju na afinitet adsorbenta prema ispitanom jonu i ukazuje na povećanje stepena neuređenosti sistema usled adsorpcije.

Zaključak

Strukturnom i površinskom karakterizacijom potvrđeno je da se dobijaju sferične čestice silicijum dikosida u opsegu 0,8 – 1,4 mm koje imaju visoku poroznost kao i prisustvo

hidroksilnih grupa, što je potvrđeno na osnovu rezultata FTIR analize, koje su pogodne za postupke silanizacije. Uvođenjem amino terminalnih grupa, tretiranjem SiO₂ sa APTES-om, stvaraju se aktivna mesta pogodna za taloženje oksida gvožđa u obliku getita čime je sintetisan adsorbent SiO₂/APTES/GT pogodan za uklanjanje As(V) iz vode. Sorpcioni kapacitet SiO₂/APTES/GT od 55,987 mgg⁻¹ na 45 °C, izračunat preko Lengmirovog modela, kao i određene konstante brzine ukazao je da je ovaj modifikovani materijal visoko efikasan adsorbent. Na osnovu vrednosti termodinamičkih parametara, utvrđeno je da adsorpcija jona As(V) spontan i endoterman proces.

Literatura

- [1] Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry* 2002, 17, 517–568, doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5.
- [2] Markovski, J. S.; Marković, D. D.; Dokić, V. R.; Mitrić, M.; Ristić, M. D.; Onjia, A. E.; Marinković, A. D. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chem. Eng. J.* 2014, 237, 430–442, doi:10.1016/j.cej.2013.10.031.
- [3] Zhang, G.; Liu, H.; Liu, R.; Qu, J. Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 820–825, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.137.
- [4] López-García, M.; Martínez-Cabanas, M.; Vilariño, T.; Lodeiro, P.; Rodríguez-Barro, P.; Herrero, R.; Barriada, J. L. New polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite for large scale applications in As(V) removal. *Chem. Eng. J.* 2017, 311, 117–125, doi:10.1016/j.cej.2016.11.081.
- [5] Chaudhry, S. A.; Khan, T. A.; Ali, I. Zirconium oxide-coated sand based batch and column adsorptive removal of arsenic from water: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Egypt. J. Pet.* 2017, 26, 553–563, doi:10.1016/j.ejpe.2016.11.006.
- [6] Lan, L.; Zheng, B.; Zhang, Y.; Hu, Y. Rapid and effective removal of As(III) and As(V) using spore@Ti⁴⁺-microspheres. *Chemosphere* 2018, 206, 742–749, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.089.
- [7] Jadhav, S. V.; Bringas, E.; Yadav, G. D.; Rathod, V. K.; Ortiz, I.; Marathe, K. V. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *J. Environ. Manage.* 2015, 162, 306–325, doi:10.1016/j.jenvman.2015.07.020.
- [8] Martínez-Vargas, S.; Martínez, A. I.; Hernández-Beteta, E. E.; Mijangos-Ricardez, O. F.; Vázquez-Hipólito, V.; Patiño-Carachure, C.; López-Luna, J. As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 2018, 1154, 524–534, doi:10.1016/j.molstruc.2017.10.076.
- [9] Baig, S. A.; Sheng, T.; Hu, Y.; Xu, J.; Xu, X. Arsenic Removal from Natural Water Using Low Cost Granulated Adsorbents: A Review. *Clean - Soil, Air, Water* 2015, 43, 13–26, doi:10.1002/clen.201200466.
- [10] Yin, H.; Kong, M.; Gu, X.; Chen, H. Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in batch and column modes. *J. Clean. Prod.* 2017, 166, 88–97, doi:10.1016/j.jclepro.2017.08.026.
- [11] Mohan, D.; Pittman, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J. Hazard. Mater.* 2007, 142, 1–53, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [12] Castillo, X.; Pizarro, J.; Ortiz, C.; Cid, H.; Flores, M.; De Canck, E.; Van Der Voort, P. A cheap mesoporous silica from fly ash as an outstanding adsorbent for sulfate in water. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, 272, 184–192, doi:10.1016/j.micromeso.2018.06.014.
- [13] Gérardin, C.; Reboul, J.; Bonne, M.; Lebeau, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 4217–4255, doi:10.1039/c3cs35451b.
- [14] Makavipour, F.; Pashley, R. M. A study of ion adsorption onto surface functionalized silica particles. *Chem. Eng. J.* 2015, 262, 119–124, doi:10.1016/j.cej.2014.09.046.
- [15] Lewandowski, D.; Cegłowski, M.; Smoluch, M.; Reszke, E.; Silberring, J.; Schroeder, G. Magnetic mesoporous silica Fe₃O₄@SiO₂@meso-SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂@meso-SiO₂-NH₂ as adsorbents for the determination of trace organic compounds. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017, 240, 80–90, doi:10.1016/j.micromeso.2016.11.010.
- [16] Hao, S.; Verlotta, A.; Aprea, P.; Pepe, F.; Caputo, D.; Zhu, W. Optimal synthesis of amino-functionalized mesoporous silicas for the adsorption of heavy metal ions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, 236, 250–259, doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.008.
- [17] Hozhabr Araghi, S.; Entezari, M. H.; Sadeghi Googheri, M. S. Configurational study of amino-functionalized silica surfaces: A density functional theory modeling. *J. Mol. Graph. Model.* 2015, 59, 21–30,

- doi:10.1016/j.jmgm.2015.03.006.
- [18] Blitz, J. P.; Gun'ko, V. M.; Samala, R.; Lawrence, B. A. Mixed bifunctional surface-modified silicas using tethered aminofunctional silane catalysts. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2014, 462, 1–8, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.08.010.
- [19] Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* 2012, 211–212, 317–331, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.016.
- [20] Petosa, A. R.; Jaisi, D. P.; Quevedo, I. R.; Elimelech, M.; Tufenkji, N. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 6532–6549, doi:10.1021/es100598h.
- [21] Tang, S. C. N.; Lo, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res.* 2013, 47, 2613–2632, doi:10.1016/j.watres.2013.02.039.
- [22] Jang, M.; Chen, W.; Cannon, F. S. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 3369–3374, doi:10.1021/es7025399.
- [23] Chang, Y. C.; Chen, D. H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 283, 446–451, doi:10.1016/j.jcis.2004.09.010.
- [24] Jaiswal, A.; Banerjee, S.; Mani, R.; Chattopadhyaya, M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 2013, 1, 281–289, doi:10.1016/j.jece.2013.05.007.