

## ОДЕРЖАННЯ ФЕРУМВМІСНИХ СИЛІКАТНИХ КОМПОЗИТИВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД ВІД СПОЛУК АРСЕНУ

Бондарєва А. І., Тобілко В. Ю., Холодько Ю. М., Корнілович Б. Ю.

### 1. Вступ

Захист природного водного середовища від забруднення небезпечними неорганічними токсикантами, в тому числі, сполуками арсену, є важливим екологічним завданням сьогодення. Арсен належить до хімічних елементів, які проявляють канцерогенну та мутагенну дію на живі організми. Директивними документами Всесвітньої організації охорони здоров'я та країнами Європейського Союзу (ЄС) допустима концентрація арсену в питній воді мусить не перевищувати  $10 \text{ мкг/дм}^3$  [1]. За українськими нормативними документами вміст арсену в питній воді також регламентується на рівні  $10 \text{ мкг/дм}^3$ , в стічних водах –  $20 \text{ мкг/дм}^3$  [2].

Забруднення водних об'єктів сполуками арсену обумовлене як природними факторами (проходженням процесів геохімічного вилуговування з арсеновмісних гірських порід), так і антропогенними (стічні води підприємств гірничодобувної промисловості, кольорової металургії, нафтопереробних заводів, електростанцій, що працюють на кам'яному вугіллі). Потенційним джерелом забруднення вод є використання арсену у виробництві пігментів, фарб, керамічних виробів і речовин для запобігання біообростань.

У природних поверхневих водах ступінь окиснення арсену залежить від концентрації в них розчиненого кисню, окисно-відновного потенціалу та рН водного середовища. Серед неорганічних форм арсену найбільшого поширення набули арсеніти (ступінь окиснення +3) та арсенати (ступінь окиснення +5). Перші домінують у водних об'єктах з анаеробними умовами, другі переважають у воді, яка насичена киснем. У незабруднених природних водах концентрація арсену не перевищує  $1\text{--}10 \text{ мкг/дм}^3$ . Однак, у водних об'єктах регіонів, що зазнають впливу стічних вод металовидобувних підприємств, його вміст досягає десятків і сотень мікрограмів у  $1 \text{ дм}^3$ . Особливо забруднені сполуками арсену ґрунтові води цих регіонів. Ця проблема дуже важлива для країн, де ґрунтові води використовуються в якості джерела питного водопостачання для населення [2].

Для очищення вод від забруднення іонами металів застосовуються різноманітні хімічні та фізико-хімічні методи. Проте, існуючі традиційні водоочисні технології не завжди забезпечують нормативну якість очищеної води.

На сьогоднішній день одним із найбільш перспективних і ефективних методів очищення великих об'ємів вод від іонів металів, які містяться у дуже малих концентраціях у порівнянні з іншими сполуками, є сорбційні. Саме їх застосування при доочищенні вод дозволяє досягти високого ступеня вилучення іонів металів. Наразі існує велика кількість синтетичних

сорбційних матеріалів. Проте, поряд з високою ефективністю вони мають суттєвий недолік – потребують складних схем синтезу та відносно дорого коштують. Тому одержання сорбентів на основі дешевих природних шаруватих силікатів для очищення вод від неорганічних токсикантів є досить перспективним. Особливості структури глинистих мінералів дозволяють модифікувати їх поверхню різними сполуками та одержувати при цьому нові функціональні матеріали з унікальними властивостями.

Одним із методів підвищення адсорбційної здатності алюмосилікатів по відношенню до іонів металів є обробка їх поверхні оксидами та гідроксидами металів. Відомо, що композиційні сорбенти на основі глинистих мінералів та оксидів заліза мають підвищену адсорбційну здатність порівняно з вихідними алюмосилікатами та набувають аніонообмінних властивостей, зберігаючи при цьому катіонообмінну здатність.

У зв'язку з цим актуальність роботи обумовлена необхідністю розробки високоефективних композиційних матеріалів на основі природних глинистих мінералів для очищення вод від сполук As(V).

## **2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит**

Об'єктом дослідження є палигорськіт – природний глинистий мінерал шарувато-стрічкової структури. В основі його структури лежать здвоєні нескінченні кремнекисневі стрічки піроксенового типу. Два протилежно повернуті один до одного вершинами тетраедри кремнекисневих елементів з'єднуються в стрічки іонами  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  та  $Fe^{3+}$  в октаедричній координації. Оскільки між собою стрічки поєднуються основами тетраедрів в шаховому порядку, виникають жорсткі внутрішні «цеолітні» канали розміром 0,37 нм на 1,2 нм та розвинена вторинна пориста структура. Структурна формула цього мінералу має такий вигляд:  $Mg_5(H_2O)_4(OH)_2[Si_4O_{10}]x4H_2O$  [3].

Відомо, що сорбційні матеріали на основі природних глин, в тому числі палигорськіт, широко застосовують в процесах очищення вод від іоннорозчинних сполук. Проте, технологічний аудит свідчить, що очищення вод від аніонів металів, наприклад, сполук арсену, природними силікатами є складним завданням, адже їх поверхня, головним чином, негативно заряджена. Крім того, суттєвим недоліком застосування високодисперсних глинистих мінералів є складність розділення твердої та рідкої фаз при сорбційному очищенні вод від іонів металів в статичному режимі.

## **3. Мета та задачі дослідження**

Мета дослідження – одержання ферумвмісних силікатних композитів на основі палигорськіту для захисту навколишнього середовища.

Задачі дослідження:

1. Дослідити параметри синтезу ферумвмісних силікатних композитів на основі палигорськіту та визначити структурно-сорбційні характеристики одержаних композитів.
2. Вивчити фізико-хімічні особливості очищення водних розчинів від іонів металів на прикладі сполук арсену(V) із використанням одержаних зразків.

#### 4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Для вилучення сполук арсену із забруднених вод застосовують ряд методів: окислення  $As(III)$  до  $As(V)$  різними реагентами, коагуляцію та флокуляцію, фільтрування, методи мембранного розділення і сорбційні методи [4, 5]. Саме сорбційні методи є одними із найбільш ефективних, що обумовлено можливістю досягти високого ступеня очищення за порівняно невеликих затрат. Ідеальним методом видалення малих кількостей домішок арсену з розведених забруднених вод є іонний обмін [6].

На сьогоднішній день розроблена велика кількість різноманітних сорбентів для вилучення сполук арсену із забруднених вод [7, 8]. При цьому, високу ефективність мають оксиди металів, зокрема:

- титану [9];
- цирконію [10];
- купруму [11];
- феруму [12].

Особливу увагу при розробці дешевих сорбційних матеріалів приділяють різним сполукам феруму (оксидам, гідроксидам та оксигідроксидам) [13, 14], що обумовлено високою адсорбційною схильністю останніх до видалення арсену. Проте, поряд із їх ефективністю та дешевизною, вони мають суттєвий недолік – високу дисперсність, що ускладнює розділення твердої і рідкої фаз при їх застосуванні в водоочисних сорбційних технологіях [15, 16]. Тому доцільно ферумвмісні сполуки наносити на різні підложки, що значно підвищує технологічність сорбційних процесів. В якості підложки застосовуються:

- іонообмінні смоли [17, 18];
- активоване вугілля [19];
- органічні пористі матеріали [20];
- діатоміт [21];
- нанотрубки на основі нітриду бору [22];
- полімерні матеріали [23].

Природні глинисті мінерали мало ефективні при очищенні вод від аніонів арсену. Проте, існуючі технології модифікування їх поверхні дозволяють розробити композиційні сорбційні матеріали на їх основі. Так, оксиди заліза наносять на пілардовані глини [24], в результаті можливо одержати матеріали із підвищеною пористістю та сорбційною здатністю. Застосування при синтезі силікатних сорбційних матеріалів поверхнево-активних речовин та полікатионів заліза також дозволяє значно покращити селективність монтморилоніту щодо сполук арсену [25]. А нанесення на поверхню шаруватих мінералів нанорозмірного заліза приводить до одержання високоефективного реакційно здатного матеріалу [26].

Таким чином, результати літературного аналізу дозволяють зробити висновок про те, що отримання сорбційних матеріалів на основі природних глинистих мінералів та ферумвмісних сполук дозволить створювати ефективні, більш технологічні та економічно доцільні схеми очищення вод від забруднення арсеном.

## 5. Методи досліджень

Синтез оксигідроксиду заліза(III) – феригідриту (Fh) проводили згідно модифікованої методики [27]. Для цього до 200 см<sup>3</sup> 0,2 М розчину Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O при постійному перемішуванні додавали певний об'єм 1 М розчину КОН до рН до 7–8. Отриманий осад промивали дистильованою водою, відстоювали та відділяли темно-коричневий осад фільтруванням під вакуумом. Зразок висушували при 80 °С, розтирали в порцеляновій ступці, просіювали до одержання фракції ≤0,2 мм та зберігали у ємності без доступу повітря.

Обробку поверхні природної форми палигорськіту (ПГ) ферумвмісними сполуками проводили із використанням солей заліза(III). Для цього в розчин Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O вносили наважку силікату у різних масових співвідношеннях Fe (г):глинистий мінерал (г) – 0,01:1, 0,025:1, 0,05:1, 0,075:1, 0,1:1, 0,25:1, 0,5:1, 0,75:1 та 1:1. Суспензію перемішували протягом 1 год., а потім додавали 1 М розчин КОН до рН 7–8 для утворення силікатних композитів «ПГ-Fh». Отриманий осад декілька разів промивали дистильованою водою від надлишку солей та відстоювали протягом певного часу. Після чого фільтрували суспензію під вакуумом. Одержані зразки висушували при 80 °С у сушильній шафі, розтирали і просіювали до одержання фракції ≤0,2 мм та зберігали у ємності без доступу повітря.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри вихідного палигорськіту та його модифікованого феригідритом зразку були отримані на спектрометрі Spectrum Two FT-IR Perkin Elmer, США) в конфігурації повного внутрішнього відображення (ATR-IR) на кристалі ZnSe в області 4000–450 см<sup>-1</sup> при 4-разовому скануванні (режим Absorption).

Для визначення параметрів поруватої структури природних глинистих мінералів та ферумвмісних силікатів використовували метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer, США). Зразки вакуумували при кімнатній температурі продовж 30 хв. та витримували по 5 хв. після встановлення рівноваги у кожній точці ізотерми. Визначення питомої поверхні та загального об'єму пор проводили методом Брунауера, Еммета та Теллера (БЕТ), а розподіл пор за розміром – методом Барретта-Джойнера-Халенді (Barrett-Joyner-Halenda, BJH) [28].

Очищення вод від забруднення сполуками As(V) з використанням природних глинистих мінералів та ферумвмісних композиційних матеріалів вивчали в широкому діапазоні концентрацій. Для приготування водних розчинів As(V) використовували стандартний розчин H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (концентрація 1000 мг/дм<sup>3</sup>). Всі зразки готували на дистильованій воді з додаванням 1 М розчину NaCl для створення іонної сили (I=0,01). Величину рН водних систем корегували 0,1 М розчином NaOH та контролювали іонміром.

Сорбцію As(V) природним палигорськітом та композиційними матеріалами на його основі проводили в статичних умовах при кімнатній температурі. При цьому об'єм водної фази становив – 50 см<sup>3</sup>, наважка сорбенту – 0,1 г. Для встановлення адсорбційної рівноваги зразки безперервно струшувались протягом 1 год. Після чого відділяли водну фазу центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію металу

методом атомно-адсорбційної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

Значення величини сорбції  $a$  (мг/г) розраховували за формулою:

$$a = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

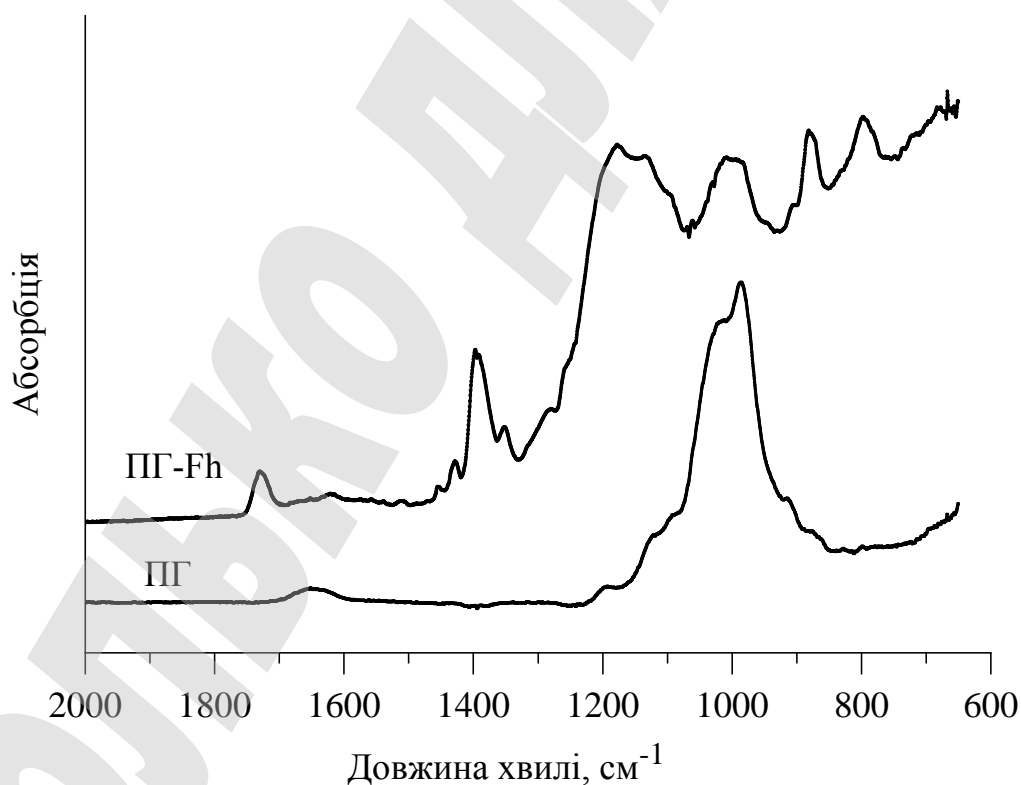
де  $C_0$ ,  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки сорбенту, г.

## 6. Результати досліджень

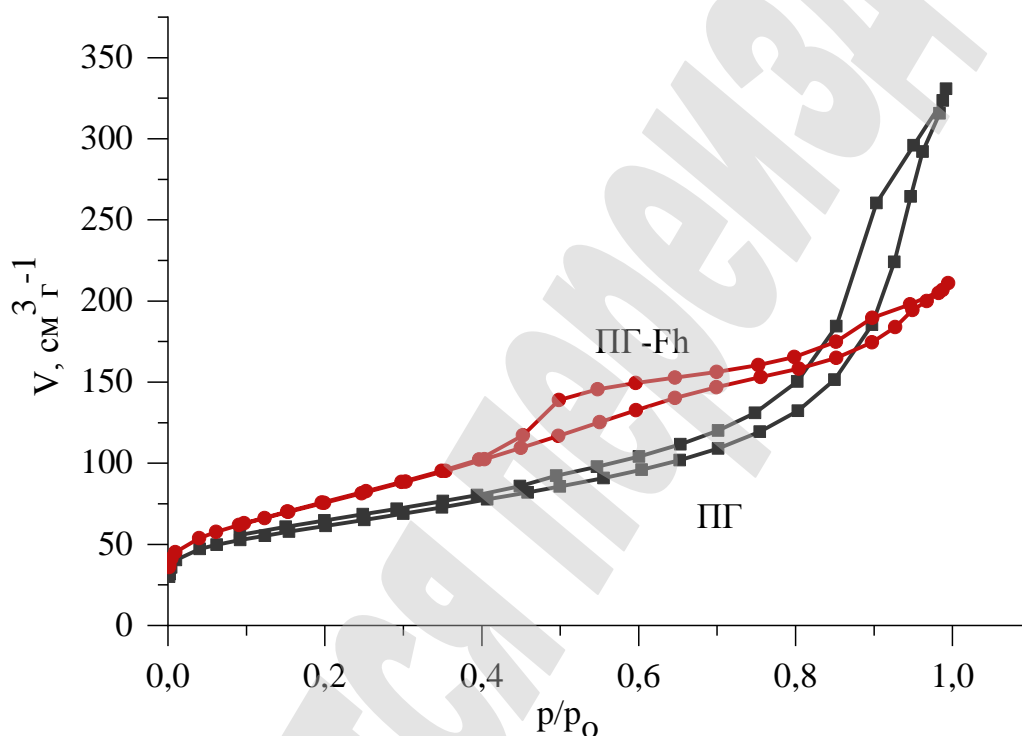
На рис. 1 наведено ІЧ-спектри ферумвмісного силікатного композиту (ПГ-Fh) та вихідного палигорськіту (ПГ). В ІЧ-спектрі глинистого мінералу спостерігаються основні характеристичні смуги поглинання палигорськіту, см<sup>-1</sup>: 990 – коливання групи Si-O-Si та 910 – коливання групи Si-O [29]. Після проведення модифікування сполуками феруму в ІЧ-спектрах фіксуються чітко виражені смуги при 883 см<sup>-1</sup> та 1619 см<sup>-1</sup>, які відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням Fe-O та OH-груп феригідриту, що сорбуються на поверхні мінералу [30].



**Рис. 1.** Інфрачервоні спектри вихідного (ПГ) та модифікованого палигорськіту (ПГ-Fh)

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (рис. 2) як для модифікованого, так і для вихідного палигорськіту мають форму хвилі, що властива шаруватим силікатам, і належать до ізотерм II типу відповідно до класифікації IUPAC [31].

У діапазоні значень  $p/p_0 > 0,4$  спостерігаються чітко виражені петлі гістерезису, що вказує на наявність добре розвиненої структури мезо- і макропор, характерної для таких зразків. В табл. 1 представлені параметри поруватої структури зразків (питомої поверхні  $S$ ,  $m^2/g$ , сумарного об'єму пор  $V_{\Sigma}$ ,  $cm^3/g$ , об'єму мікропор  $V_{\mu}$ ,  $cm^3/g$  та розподіл пор за розмірами  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $nm$ ). Так, після проведення процесу модифікування палигорськіту феригідритом величина питомої поверхні зростає і становить  $275 m^2/g$ , а об'єм пор збільшився з  $1,9 nm$  до  $2,25 nm$ .



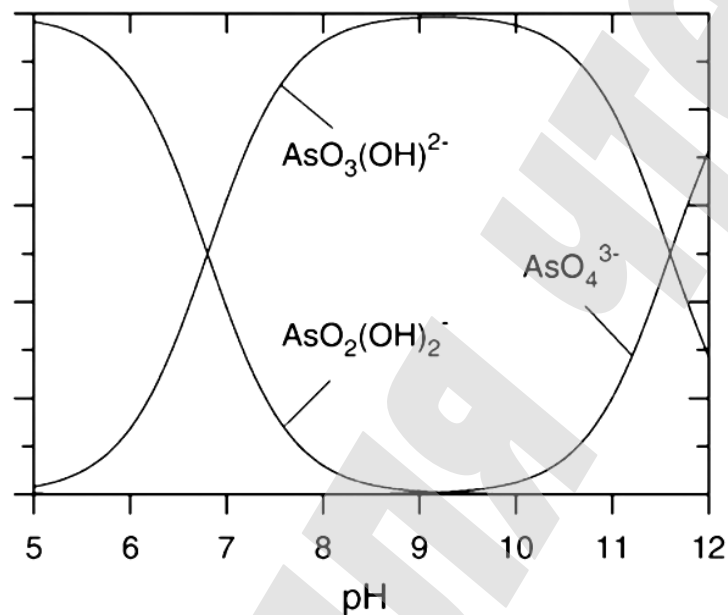
**Рис. 2.** Ізотерми сорбції-десорбції азоту на вихідному (ПГ) та модифікованому палигорськіті (ПГ-Fh)

**Таблиця 1**

Характеристика пористої структури зразків

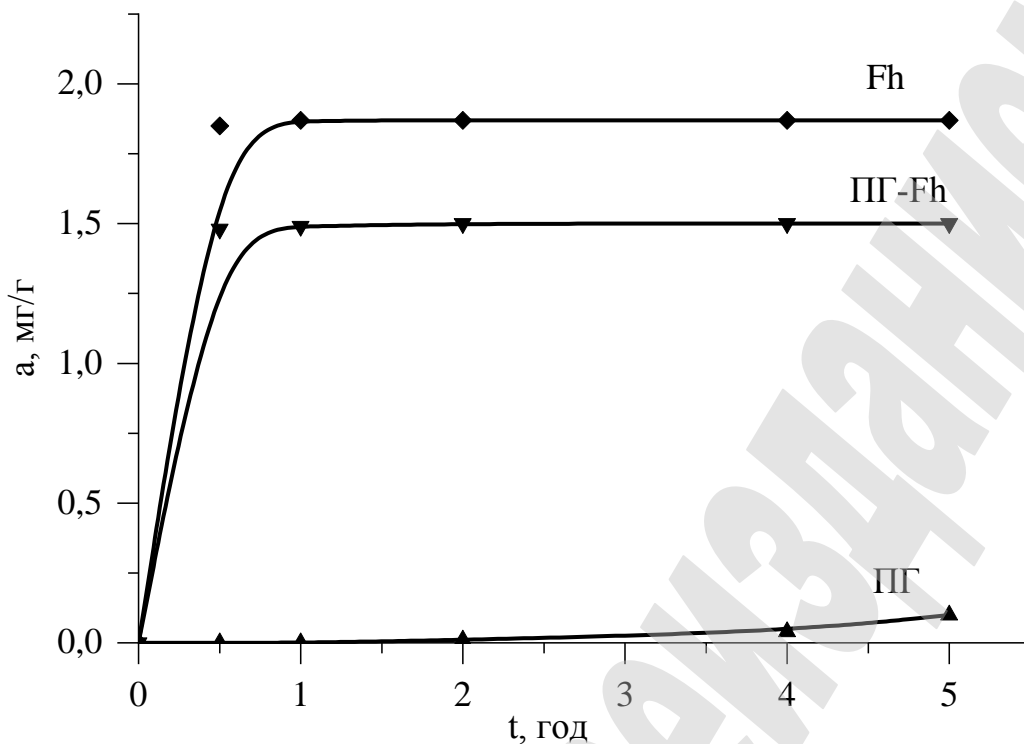
Зразок	$S$ , $m^2/g$	$V_{\Sigma}$ , $cm^3/g$	$V_{\mu}$ , $cm^3/g$	Розподіл пор за розміром, $nm$	
				ВЖН $dV(r)$	
				$r_1$	$r_2$
Pg	213	0,512	0,084	1,90	6,26
Fh-Pg	275	0,327	0,089	2,25	6,2

На процес вилучення арсену із вод впливає форма його знаходження. В природних водах As, в основному, знаходиться у вигляді неорганічних форм  $As^{3+}$  та  $As^{5+}$ , співвідношення між якими обумовлюється окисно-відновним потенціалом середовища та величиною його рН. Домінуючою формою арсену у воді, в окисних умовах є  $As^{5+}$ ,  $As^{3+}$  – термодинамічно стабільніший у відновному середовищі. Відомо, що  $As^{5+}$  знаходиться у формі арсенатної кислоти  $H_3AsO_4$  та її аніонів  $H_2AsO_4^-$  і  $HAsO_4^{2-}$ . Розподіл форм арсену(V) у водах в залежності від рН представлено на рис. 3. Представлені дані вказують на те, що в широкому діапазоні величин рН розчину сполуки  $As^{5+}$  переважно заряджені негативно [32].



**Рис. 3.** Розподіл форм арсену(V) у водному середовищі в залежності від рН

При вивченні оптимальних умов проведення сорбційних експериментів першочерговим є встановлення часу сорбційної рівноваги. Тому була вивчена кінетика процесів сорбції  $As(V)$  природним палигорськітом, феригідритом та ферумвмісним матеріалом. На рис. 4 представлені кінетичні залежності, отримані при рН 6.

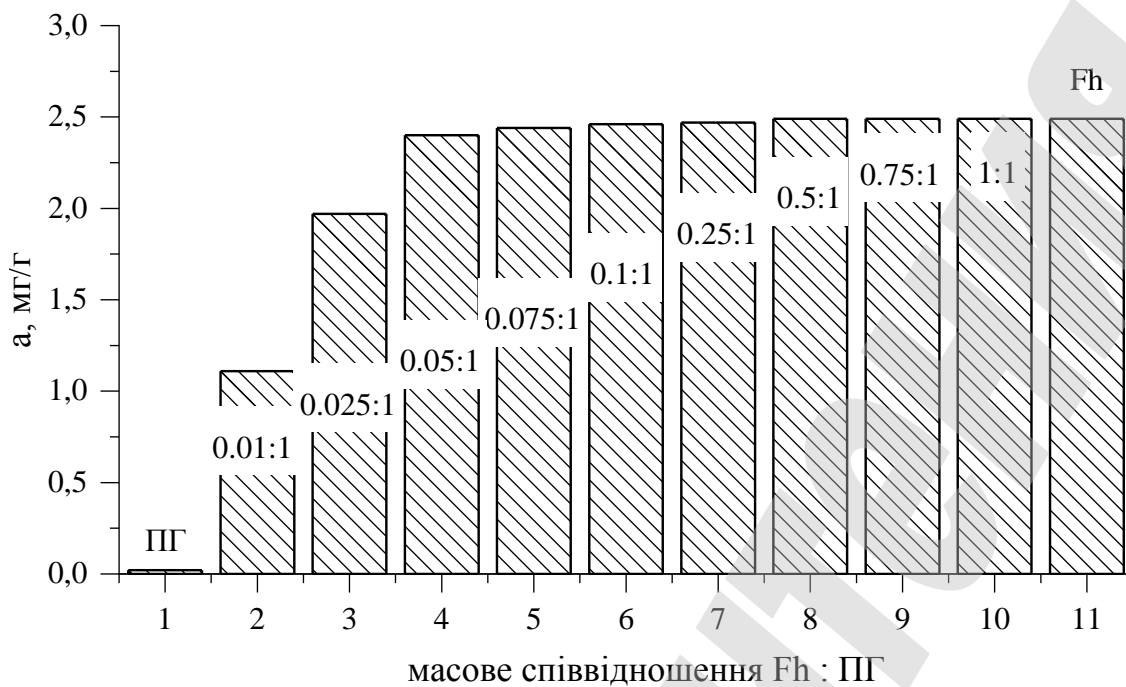


**Рис. 4.** Кінетичні залежності сорбції As(V) природним палигорськітїм (ПГ), феригідритїм (Fh) та ферумвміснїм матеріалїм (ПГ-Fh)

Представлені на рис. 4 експериментальні дані вказують на те, що процес видалення арсену сорбційними матеріалами протікає досить швидко. За перші хвилини сорбується більша частина арсенатів, а після 1 год. контакту величина адсорбції майже не змінюється. Тому в подальших дослідженнях тривалість сорбційного процесу становила 1 год.

Для визначення оптимальних умов одержання ферумвміснїх силїкатних композитів було вивчено вплив масового співвідношення феригідриту (в перерахунку на залїзо) до палигорськіту на сорбцію арсену із вод. На рис. 5 представлена діаграма залежності сорбції As(V) від вмісту Fe(III) на поверхнї глинистого мінералу. Отримані дані вказують на те, що при збільшенї вмісту (окси)гїдроксидів залїза (III) у складї композиту сорбція арсену спочатку підвищується, а після досягнення максимального значення не змінюється. Це обумовлено повним покриттям поверхнї палигорськіту феригідритїм.

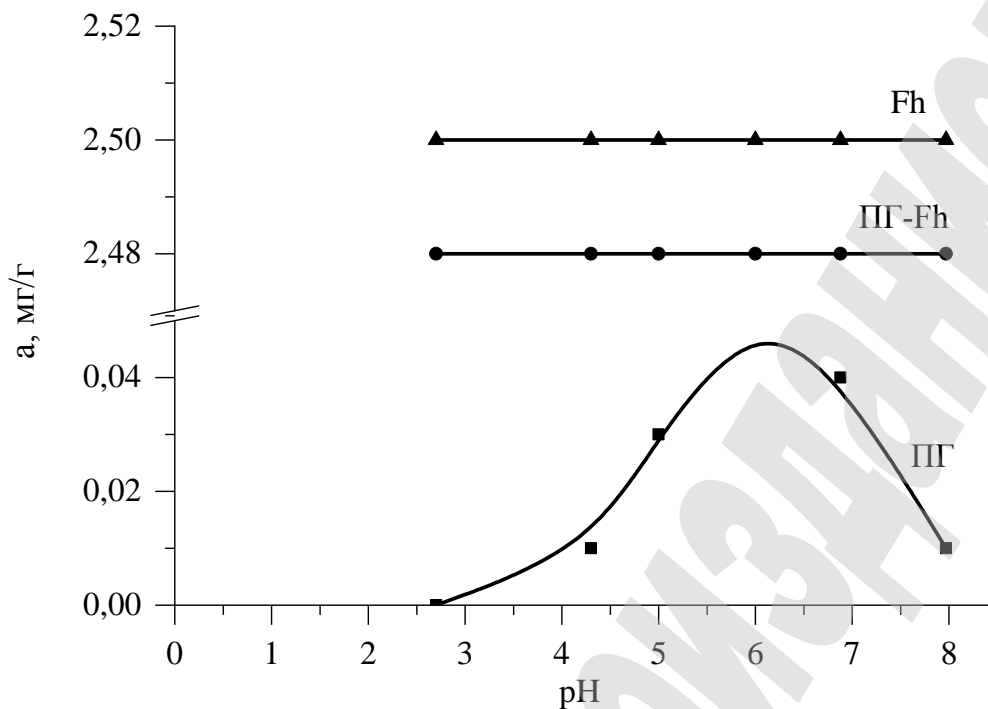




**Рис. 5.** Діаграма залежності сорбції As(V) від вмісту Fe(III) на поверхні глинистого мінералу

Отже, оптимальними співвідношенням феригідрит:глинистий мінерал, при яких спостерігається максимум сорбційної здатності при даних умовах проведення експерименту є 0,1:1.

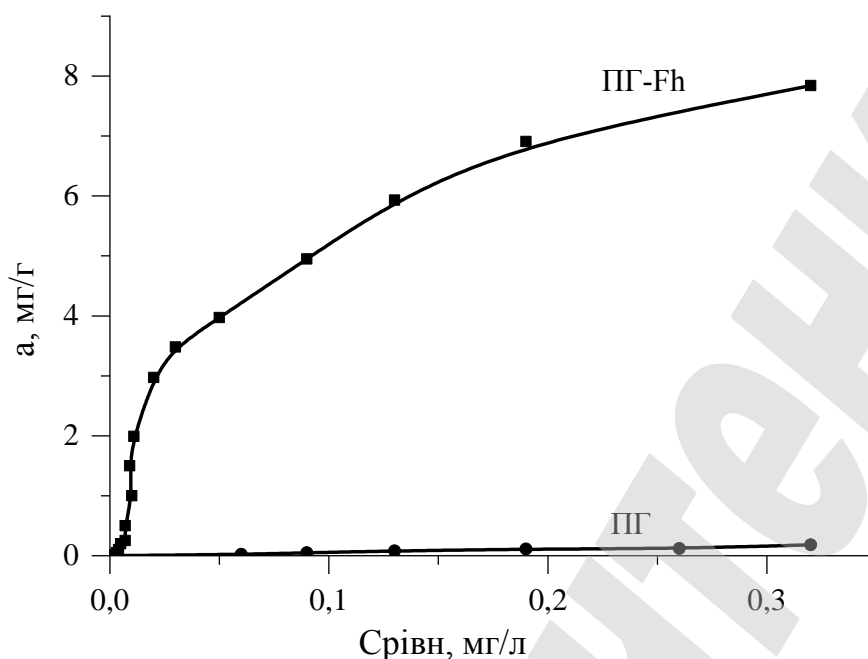
Відомо, що величина рН водного середовища впливає на процес вилучення іонів металів сорбційними матеріалами. На рис.6 показана залежність величини сорбції As(V) ферумвмісним силікатним матеріалом від рН водного розчину. Для порівняння приведені залежності на природному палигорськіті та феригідриті. Отримані експериментальні дані вказують на те, що для композиційного сорбенту та феригідриту величина рН не впливає на процес сорбції As(V) в діапазоні 3–8, що обумовлено фізико-хімічними особливостями поверхні одержаного сорбенту. Так, при обробці ферумвмісними сполуками поверхні палигорськіту утворюється композит з підвищеною реакційною здатність за рахунок ОН-груп феригідриту, з якими арсенати можуть зв'язуватись як за рахунок іонного обміну, так і комплексоутворення.



**Рис. 6.** Вплив рН на сорбцію As(V) природним палигорськітом (ПГ), феригідритом (Fh) та ферумвмісним матеріалом (ПГ-Fh)

Для вихідного палигорськіту спостерігається екстремальна залежність сорбції As(V) від рН водного розчину. В кислому середовищі сорбція арсену незначна (до 0,02 мг/г), а з підвищенням рН вона зростає, досягає свого максимуму при рН  $6 \pm 0,5$  (0,05 мг/г) і потім знижується в слабко лужному середовищі. Це обумовлено як розподілом форм арсенатів у водному середовищі, так і хімією поверхні палигорськіту.

На рис. 7 представлені ізотерми сорбції As(V) ферумвмісним композиційним матеріалом та природним палигорськітом. Одержані дані вказують на те, що при модифікуванні поверхні палигорськіту оксигідрооксидами заліза сорбційна здатність одержаних зразків по відношенню до As(V) суттєво підвищується. Максимальна величина сорбції арсену для ферумвмісного сорбенту складає 7,8 мг/г, а для природного мінералу – 0,2 мг/г. Це обумовлено збільшенням кількості активних центрів та поверхні ферумвмісного композиту після модифікації.



**Рис. 7.** Ізотерми сорбції As(V) вихідним палигорськітом (ПГ) та модифікованим зразком (ПГ-Fh)

Для оцінки адсорбційної здатності сорбентів щодо сполук арсену були розраховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 2).

**Таблиця 2**

Параметри емпіричних рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для сорбції арсену(V) модифікованом та вихідним палигорськітом

Метал	Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
		$a_{\max}$ , мг/г	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /г	$R^2$	$1/n$	$K_F$ , дм <sup>3</sup> /г	$R^2$
As(V)	Pg	0,25	1,6	0,97	1,08	0,63	0,92
	Pg-Fh	8,3	24	0,99	0,36	12,3	0,95

Отримані дані вказують на те, що сорбція арсену як природним палигорськітом, так і ферумвмісним силікатом, краще описується рівнянням Ленгмюра – коефіцієнт кореляції  $R^2$  складає 0,97–0,99.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

*Strengths.* Головною перевагою застосування ферумвмісних силікатних матеріалів на основі природних глинистих мінералів для очищення вод від забруднення сполуками арсену є їх екологічність, дешевизна, доступність та технологічність. Аналогічні сорбційні матеріали одержують із застосуванням складних схем синтезу та дорогих хімічних реагентів, що значно підвищує їх собівартість.

*Weaknesses.* Використання солей заліза(III) високої чистоти в якості реагентів в процесі одержання композиційного сорбенту збільшує його собівартість.

*Opportunities.* Перспективним напрямком подальших досліджень є розробка технології гранулювання ферумвмісного силікатного сорбенту із

застосуванням та вивчення можливості заміни сполук заліза(III) на більш дешеві аналоги.

*Threats.* Наявність на світовому ринку високо ефективних сорбційних матеріалів на основі дорогих, але широко вживаних іонообмінних смол, активованого вугілля, неорганічних синтетичних оксидів металів створює досить сильне конкурентне середовище.

## 8. Висновки

1. Шляхом обробки поверхні палигорськіту оксигідрооксидами феруму(III) одержано ферумвмісні силікатні матеріали та вивчено їх структурно-сорбційні та властивості. Показано, що після нанесення реакційного шару феригідриту на поверхню глинистого мінералу збільшується питома поверхня модифікованого зразка з 213 м<sup>2</sup>/г до 275 м<sup>2</sup>/г та розмір пор з 1,9 нм до 2,25 нм. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність оксигідроксида заліза(III) на поверхні палигорськіту.

2. Досліджено фізико-хімічні особливості видалення сполук арсену з вод із використанням одержаних ферумвмісних силікатів. Встановлено, що сорбційна здатність одержаних сорбційних матеріалів значно перевищує таку для вихідного палигорськіту. Так, для арсенатів максимальна величина сорбції сполук арсену композиційними сорбентами становить 7,8 мг/г, а на вихідному палигорськіті – 0,2 мг/г, відповідно. Показано, що рН водного середовища не впливає на процес сорбції ферумвмісними силікатними сорбентами в широкому діапазоні.

## Література

1. *Environmental Health Criteria 224 Arsenic and Arsenic Compounds* (2011). Geneva: World Health Organization, 521.
2. Линник, П. Н. (2015). Мышьяк в природных водах: формы нахождения, особенности миграции, токсичность (обзор). *Гидробиологический журнал*, 51 (4), 91–116.
3. Тарасевич, Ю. И. (1981). *Природные сорбенты в процессах очистки воды*. Киев: Наукова думка, 208.
4. Nicomel, N., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., Du Laing, G. (2015). Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13 (1), 62. doi: <http://doi.org/10.3390/ijerph13010062>
5. Стрелко, В. В., Чубарь, Н. И. (2000). Мышьяк и основные методы его удаления при водоподготовке. *Химия и технология воды*, 22 (1), 74–90.
6. Awual, M. R., Hossain, M. A., Shenashen, M. A., Yaita, T., Suzuki, S., Jyo, A. (2012). Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (1), 421–430. doi: <http://doi.org/10.1007/s11356-012-0936-7>
7. Mohan, D., Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 1–53. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
8. Verma, P., Agarwal, A., Singh, V. K. (2014). Arsenic removal from water through adsorption – A Review. *Recent Research in Science and Technology*, 6 (1), 219–226.

9. Pena, M. E., Korfiatis, G. P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X. (2005). Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research*, 39 (11), 2327–2337. doi: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.006>
10. Hristovski, K. D., Westerhoff, P. K., Crittenden, J. C., Olson, L. W. (2008). Arsenate Removal by Nanostructured ZrO<sub>2</sub>Spheres. *Environmental Science & Technology*, 42 (10), 3786–3790. doi: <http://doi.org/10.1021/es702952p>
11. Martinson, C. A., Reddy, K. J. (2009). Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 (2), 406–411. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.075>
12. Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G. (2009). As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 1415–1420. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.069>
13. Perez, J. P. H., Freeman, H. M., Schuessler, J. A., Benning, L. G. (2019). The interfacial reactivity of arsenic species with green rust sulfate (GRSO<sub>4</sub>). *Science of The Total Environment*, 648, 1161–1170. doi: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.163>
14. Pintor, A. M. A., Vieira, B. R. C., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., Botelho, C. M. S. (2018). Arsenate and arsenite adsorption onto iron-coated cork granulates. *Science of The Total Environment*, 642, 1075–1089. doi: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.170>
15. Hristovski, K. D., Markovski, J. (2017). Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes. *Science of The Total Environment*, 598, 258–271. doi: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.108>
16. Siddiqui, S. I., Chaudhry, S. A. (2017). Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592–626. doi: <http://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.009>
17. Wang, J., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L. (2011). Hydrous ferric oxide–resin nanocomposites of tunable structure for arsenite removal: Effect of the host pore structure. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 241–246. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.036>
18. Tandorn, S., Arqueropanyo, O.-A., Naksata, W., Sooksamiti, P. (2017). Preparation of Anion Exchange Resin Loaded with Ferric Oxide for Arsenic (V) Removal from Aqueous Solution. *International Journal of Environmental Science and Development*, 8 (6), 399–403. doi: <http://doi.org/10.18178/ijesd.2017.8.6.985>
19. Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F. S., Dempsey, B. A. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41 (9), 1851–1858. doi: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.052>
20. Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Kandasamy, J. (2010). Arsenic removal by iron oxide coated sponge: Experimental performance and mathematical models. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), 723–729. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.094>
21. Jang, M., Min, S.-H., Kim, T.-H., Park, J. K. (2006). Removal of Arsenite and Arsenate Using Hydrous Ferric Oxide Incorporated into Naturally Occurring Porous Diatomite. *Environmental Science & Technology*, 40 (5), 1636–1643. doi: <http://doi.org/10.1021/es051501t>

22. Chen, R., Zhi, C., Yang, H., Bando, Y., Zhang, Z., Sugiur, N., Golberg, D. (2011). Arsenic (V) adsorption on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359 (1), 261–268. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.071>
23. Zhang, Q., Pan, B., Zhang, W., Pan, B., Zhang, Q., Ren, H. (2008). Arsenate Removal from Aqueous Media by Nanosized Hydrated Ferric Oxide (HFO)-Loaded Polymeric Sorbents: Effect of HFO Loadings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (11), 3957–3962. doi: <http://doi.org/10.1021/ie800275k>
24. Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.-C. (2002). Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255 (1), 52–58. doi: <http://doi.org/10.1006/jcis.2002.8646>
25. Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., Li, L. (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, 97-98, 17–23. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.028>
26. Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G. et. al. (2014). Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 243, 14–23. doi: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>
27. Schwertman, U., Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 188.
28. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Amsterdam: Academic Press, 646.
29. Suárez, M., García-Romero, E. (2006). FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, 31 (1-2), 154–163. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.005>
30. Chang, R. R., Wang, S. L., Liu, Y. T., Chan, Y. T., Hung, J. T., Tzou, Y. M., Tseng, K. J. (2016). Interactions of the products of oxidative polymerization of hydroquinone as catalyzed by birnessite with Fe (hydr)oxides – an implication of the reactive pathway for humic substance formation. *RSC Advances*, 6 (25), 20750–20760. doi: <http://doi.org/10.1039/c5ra19734a>
31. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. et. al. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. doi: <http://doi.org/10.1351/pac198557040603>
32. Smedley, P., Nicolli, H., Macdonald, D. M., Barros, A., Tullio, J. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17 (3), 259–284. doi: [http://doi.org/10.1016/s0883-2927\(01\)00082-8](http://doi.org/10.1016/s0883-2927(01)00082-8)