

UDK: 628.3:66.017(045)=163.41

Primljen: 28.05.2021.

NAUČNI RAD

Prerađen: 01.06.2021.

Oblast: Materijali i hemijske tehnologije

Prihvaćen: 02.06.2021.

**NANOADSORBENSI NA BAZI METALA/METAL OKSIDA U
FUNKCIJI PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA OD ZAGAĐIVAČA**
**NANOADSORBENTS ON THE BASIS OF METAL/METAL OXIDE IN A
FUNCTION OF WASTEWATER TREATMENT FROM POLLUTANTS**

Vesna Krstić^{1,2}, Vesna Marjanović¹, Branka Pešovski¹, Danijela Simonović¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, 19210 Bor

E-mail: vesna.krstic@irmbor.co.rs

Izvod

Sa naglim naučno-tehnološkim razvojem u svim granama privrede, povećana je emisija toksičnih mikroelemenata, koji su na taj način postali značajni zagađivači životne sredine. Sa povećanjem emisije teških metala, povećavaju se i njihove koncentracije u sedimentima, zemljištu i vodi. Neki od značajnih izvora zagađenja ovim elementima su atmosferski talozi, sagorevanje fosilnih goriva, upotreba mineralnih đubriva i pesticida, organskih đubriva, otpadne vode iz različitih industrija, rudarstvo i rudarska industrija, odlaganje i uništavanje urbanih i industrijskih otpadaka, posebno metalurška industrija, rudnici i topionice obojenih metala i njihove otpadne vode koje dospevaju u vodotokove i mnogi drugi. Na taj način su površinske i podzemne vode direktno ili indirektno ugrožene usled svakodnevnog zagađivanja industrijskim otpadnim vodama najrazličitijeg sastava. Adsorbensi na bazi nano-materijala, uključujući metal/metal oksidne nano-materijale, pokazali su se kao dobar izbor za prečišćavanje otpadnih voda od organskih i neorganskih zagađivača.

Ključne reči: nanoadsorbensi, nanomaterijali metal/metalnih oksida, tretman otpadnih voda, zaštita životne sredine

Abstract

With the rapid scientific and technological development in all branches of economy, the emission of toxic microelements is increased, which thus become the significant polluters of the environment. With the increasing emission of heavy metals, their concentrations in the sediments, soil, and water also increase. Some of the significant sources of pollution with these elements are the atmospheric precipitates, combustion of fossil fuels, use of mineral fertilizers and pesticides, organic fertilizers, wastewater from various industries, mining and mining industry, disposal and destruction of urban and industrial waste, in particular the metallurgical industry, mines and smelters of non-ferrous metals and their wastewater that reaches the watercourses and many others. In this way, surface and groundwater are directly or indirectly endangered due to the daily pollution of industrial wastewater of various compositions. Nano-material adsorbents, including the metal/metal oxide nanomaterials, have proven to be a good choice for the wastewater treatment from organic and inorganic pollutants.

Keywords: nanoadsorbents, metal/metal oxide nanomaterials, wastewater treatment, environmental protection

1. UVOD

U novije vreme ispitivani su brojni postupci za razvoj jeftinijih i efikasnijih tehnologija, načini smanjenja količine otpadnih voda i poboljšanje kvaliteta tretiranih efluenata. Adsorpcija je jedan od alternativnih tretmana. Međutim, poslednjih godina interesovanje za jeftinim adsorbensima koji imaju bolje kapacitete metalnih veza izuzetno je intenzivirano [1]. Adsorbujući materijali mogu biti mineralnog, organskog ili biološkog porekla, zeoliti, industrijski nusproizvodi, poljoprivredni otpad, biomasa, metali/metalni oksidi i polimerni materijali [2]. Membranske separacije nalaze sve veću primenu u tretmanu neorganskih efluenata zbog jednostavnosti upotrebe. Postoje različite vrste membranskih filtracija: ultrafiltracija (UF), nano filtracija (NF) i reversna osmoza (RO) [3]. Elektro-tretmani, kao što su elektrodijaliza [4], su takođe doprineli zaštiti životne sredine. Fotokatalitički proces je inovativna i obećavajuća tehnika za efikasno odstranjivanje zagađivača iz voda [5].

Biološko prečišćavanje otpadnih voda se široko primenjuje, ali je obično sporo, ograničeno je zbog prisustva bionerazgradivih zagađivača i ponekad izaziva toksičnost za mikroorganizme usled nekih toksičnih kontaminanata [6]. Fizički procesi kao što je filtracija mogu ukloniti kontaminante transformacijom jedne faze u drugu, pri tome proizvodeći visoko koncentrovani mulj koji je toksičan i nepogodan za odlaganje. U tom kontekstu, postoji realna potreba za efikasnijim i moćnijim tehnologijama za tretman komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Ovo se može postići bilo razvojem potpuno novih metoda ili poboljšanjem postojećih metoda kroz neke modifikacije.

Među različitim tehnologijama u razvoju, napredak u nanotehnologiji je pokazao neverovatan potencijal za sanaciju otpadnih voda i raznih drugih ekoloških problema [7,8]. Nanotehnologija je citirana u literaturi kao jedan od najnaprednijih procesa za prečišćavanje otpadnih voda. Klasifikacija je urađena na osnovu prirode nanomaterijala u tri osnovne kategorije: nanoadsorbensi, nanokatalizatori, nanomembrane, a navodi se takođe i integracija navedenih nanotehnologija sa biološkim metodama. U nanoadsorpciji nedavno su objavljeni brojni i značajni radovi i tehnologije, sa ciljem da se istraži uklanjanje zagađivača iz otpadnih voda upotrebom nanoadsorbenasa [9-12]. Nanoadsorbensi se mogu proizvesti korišćenjem atoma onih elemenata koji su hemijski aktivni i imaju visok kapacitet adsorpcije na površini nanomaterijala. Ovi materijali uključuju aktivni ugalj, silicijum, razne gline, zeolite, metalne okside, nanopolimere i modifikovana jedinjenja u obliku kompozita [13].

Iako se mnoge tehnike koriste za prečišćavanje otpadnih voda, odstranjivanje teških metala treba da omogući ne samo tehnološki pogodan tretman u konkretnim uslovima rada već i mogućnost zadovoljenja maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK), koje su propisane usvojenim standardima.

Prema istraživanju Ujedinjenih Nacija, Srbija se nalazi na 47-om mestu od 180 zemalja po količini i kvalitetu vodenih resursa, a to znači da Srbija ne spada u zemlje siromašne vodom. Međutim, stepen istraženosti i eksploatacije prirodnih izvora je veoma mali. Smatra se da se Srbija prilično neekonomski i neekološki ponaša prema rezervama vode, jer se voda nenamenski koristi, imajući u vidu relativno nisku cenu vode iz vodovoda. Najviše vode koja se koristi (45%) zahteva određen kvalitet, tj. ispunjenje samo nekih parametara biološke ispravnosti. Stvarna potreba za vodom najvišeg kvaliteta je tek oko 20% od ukupne potrošnje.

S obzirom da se broj stanovnika na našoj planeti ubrzano povećava, potreba za vodom je sve veća, a njena količina se ne menja, pa su procene da će se u bliskoj budućnosti, dve trećine čovečanstva suočiti sa ozbiljnim nedostatkom vode. Ove činjenice ukazuju na aktuelnost problema prečišćavanja otpadnih voda i potrebu za razvojem efikasnijih, jeftinijih i ekološki prihvatljivijih metoda za uklanjanje zagađujućih materija iz voda.

U ovom radu će se razmotriti mogućnost upotrebe nanoadsorbentasa na bazi metala i metalnih oksida za prečišćavanje voda od različitih zagađivača.

2. NANOADSORBENSI NA BAZI METALA I METALNIH OKSIDA

Nanočestice metali/oksidi metala izuzetno dobro deluju na uklanjanje opasnih zagađivača zbog velike specifične površine, odličnih magnetnih svojstava i visokog potencijala adsorpcije [14-16]. Veća specifična površina, brojna mesta reakcije, pokazuju veću sposobnost adsorpcije, kao i bržu kinetiku reakcije. Pored toga, odvajanje zagađivača može se postići korišćenjem spoljnog magnetnog polja. Auffan i saradnici [17] su komentarisali „efekt nanočestica“ kao bitan značaj čestica veličine na nano nivou. Kada se smanjuje veličina čestica ispod 20 nm, tada se adsorpcioni kapacitet čestica na nano nivou povećava zbog povećanja specifične površine. Ovaj efekat su dokazali demonstrirajući proces adsorpcije arsena, As(III), na površini nanočestica magnetita (6 nm). Videlo se da se veličina nanočestica magnetita kondenzovala na manje od 20 nm, zatim adsorpcioni kapacitet je poboljšan usled promene na površins-

koj nanostrukтури što je dalje stvorilo nova upražnjena aktivna mesta kao visoko reaktivna mesta adsorpcije. Štaviše, obilje dostupnih prirodnih metala poput aluminijuma, gvožđa, titana i jednostavniji i jeftiniji postupak sinteze njihovih oksida, učinili su ove metale/metalne okside dobrim nano adsorbensima za teške metale i adsorpciju opasnih radio-nukleida.

Nedavno su He i saradnici [18] objavili podatak da je za uklanjanje nitrata i Cr(VI) iz podzemnih voda korišćeno nula valentno gvožđe (*Zero-valent Iron*, nZVI) bimetalnog zeolita, Z-Fe/Pd. Eksperiment je u velikoj meri zavisio od pH gde su kiseli uslovi (pH = 3,0) olakšavali proces sanacije sa vrlo visokim kapacitetom uklanjanja od 121, odnosno 95,5 mg g⁻¹ za Cr(VI) i nitrate, respektivno. Adsorpcija Cr(VI) iz podzemnih voda bila je rezultat procesa precipitacije i adsorpcije, dok je redukcija nitrata katalizovana katalitičkom kombinacijom Fe i Pd. Druga grupa je prijavila adsorpciju jona Pb²⁺ do 99,0% na površini nanokompozita zasnovanih na montmorionitu (*Montmorillonite*, Mt) i zeolitu (*Zeolite*, Z) koji su funkcionalizovani sa nZVI česticama u vrlo kratkom vremenu od 40 minuta [19]. Proučavali su uporednu adsorpcionu sposobnost jona Pb²⁺ na nanokompozitima Mt-nZVI, Z-nZVI i njihovim priorodnim materijalima, zeolitu, montmorionitu i nZVI. Veoma visok sorpcioni kapacitet postignut je na nanokompozitima Mt-nZVI i pripisan je sinergijskom efektu nanočestica gline i gvožđa. Zeolit modifikovani heksametilendiaminom (HMDA) obeležen kao HMDA-zeolit, korišćen je za saniranje anjonskih boja kao što su Reaktivno plavo 250 i Reaktivno crveno 239 iz otpadnih voda [20]. U ovoj površinskoj modifikaciji, molekuli HMDA prekrili su površinu zeolita da bi sprečili odbijanje između anjonskih molekula boje i negativno naelektrisanog zeolita, povećavajući sposobnost adsorpcije.

Nula valentno gvožđe koristi se za redukciju selenijumovih oksijona u elementarni selen. Fero katjoni takođe mogu redukovati selenat u selenit, nakon toga ukloniti selenit adsorpcijom na gvožđe hidroksidu. U vodenoj sredini, nZVI može da se oksiduje u tro-valentni feri oblik Fe(III) i dvo-valentni fero oblik Fe(II). Ovi joni reaguju sa hidroksilnim jonima prisutnim u vodi i formiraju feri i fero hidrokside. Selenat se redukuje u selenit, dok se dvovalentno (fero) gvožđe oksidiše do trovalentnog (feri) gvožđa. Selenit se potom adsorbuje na feri i fero hidroksid i uklanja iz rastvora [21,22].

Etteieb i saradnici [23] dali su pregled tehnologija za uklanjanje Se iz vodenih rastvora redukcijom sa nula valentnim Fe, a nedostaci ove tehnologije su: rastvoreni kiseonik i drugi anjoni koji ometaju adsorpciju, povećana je upotreba hemikalija zbog nZVI, skladištenje i odlaganje mulja, potrebno je podešavanje temperature i pH vrednosti.

Mironyuk i saradnici [24] su proučavali efekte hemisorbovanih arsenatnih grupa na mezoporozne (metalne) nanočestice TiO_2 i otkrili su da se povećala sposobnost adsorpcije teških metalnih jona Sr(II). Mezoporozne nanočestice TiO_2 pokazale su bolji adsorpcioni kapacitet od osnovnog nemodifikovanog TiO_2 , što dalje sugeriše bolju primenu metalnih nanočestica u uklanjanju jona teških metala iz otpadnih voda. Autori su takođe proučavali efekat mezoporoznih TiO_2 nano-adsorbenasa u uklanjanju jona Sr(II) iz vodenog rastvora i otkrili da je koncentracija od 4 mas% optimalni uzorak za uklanjanje Sr(II) [25]. U drugoj studiji, grupa istraživača radila je na adsorpciji jona teških metala Pb(II) i Cu(II) na nanočesticama metalnog oksida Al_2O_3 [26]. Rezultati istraživanja su pokazali da adsorpcija zavisi od pH vrednosti rastvora i prisutnih koloida koji poboljšavaju proces adsorpcije jona Pb(II) i Cu(II) promenom njihovih površinskih svojstava formiranjem $\text{Al}(\text{OH})_3$ i jona metala. Ovim je pokazano da su sastav rastvora uzorka i prisustvo koloida u otpadnoj vodi, dva bitna parametra koji utiču na adsorpcioni kapacitet nanočestica Al_2O_3 .

U tabeli 1 su prikazani rezultati uklanjanja različitih zagađivača metalnim/metal oksidnim i nano-kompozitnim adsorbensima.

Tabela 1. Uklanjanje različitih zagađivača vode pomoću metalnih/metal oksidnih i kompozitnih nano adsorbenasa

Zagađivač	Matriks (Nanoadsorbens)	Maksimalni kapacitet adsorpcije (mg/g)	Model	Uslovi / Ključne karakteristike	Rastvor	Ref.
Cr(VI)	Nula-valento	121	-	- Zavisno od pH vrednosti (optimalna pH = 3) - Kiseli uslovi ublažavaju proces	Podzemne vode	[18]
Nitrat	Z-Fe/Pd zeolit aktiviran bimetalom	95.5				
Pb(II)	Mt-nZVI	115.1 ± 11.0	Langmuir	- Vremenski zavisno (optimalno vreme 40 min) - Sinergetsko ponašanje između nanočestica gline i Fe rezultiralo je većim sorpcionim kapacitetima nanokompozita	Vodeni rastvor	[19]
	Z-nZVI	105.5 ± 9.0				
	Zeolit	68.3 ± 1.3				
	Mt	54.2 ± 1.3				
	nZVI	50.3 ± 4.2				
RR-239	HMDA-Z	28.57	Freundlich ($R^2 = 0.99$)	- Ne zavisi od pH vrednosti (nema značajnih promena u opsegu od 2 do 10)	Otpadne vode	[20]
RB-250		17.63				
Sr(II)	4As-TiO ₂	262.9	Langmuir ($R^2 > 0.993$)	- Optimalna adsorpcija sa 4 mas% uzorka - Uklanjanje Sr(II) iz vodenog medija olakšavaju grupe Ti (O ₂ AsOON) smeštene na površinama mezopora	Vodeni rastvor	[24]
	TiO ₂	92.1				

Sr(II)	2C-TiO ₂	170.4	Langmuir (R ² >0.98)	- Optimalna adsorpcija sa 4 mas% uzorka - Uklanjanje Sr(II) iz vodenog medija olakšavaju mezoporozni ugljenični nanoadsorbensi TiO ₂ - Alkalni medijum podržava uklanjanje Sr(II) zbog stvaranja SrON ⁺ katjona	Vodeni rastvor	[25]
	4C-TiO ₂	204.4				
	8C-TiO ₂	190.8				
	TiO ₂	70.9				
Cu(II)	Al ₂ O ₃ nanočestice	Wenyu river: 8.75-15.09 Yellow river: 16.02-17.19	R ² >0.98	- Zavisno od pH vrednosti (optimalna pH) - Adsorpciju je promovisalo prisustvo koloidnih čestica u vodi reke Wenyu Data frakcija iz Žute reke (Yellow river) pokazala je veći adsorpcioni kapacitet zbog prisustva nižih koncentracija TOC i glavnih elemenata	Rečna voda (Wenyu i Yellow reka)	[26]
Pb(II)		Wenyu river: 29.10-30.80 Yellow river: 34.10-36.97	R ² >0.99			
Radio J ⁻ anjoni	Nanokompozitne membrane od AuNPs i celuloznog acetata	~ 12 μmol	-	- Au-CAM filter je efikasan za jon-selektivnu separaciju radioaktivnog joda	Vodeni rastvor	[27]
Cu(II)	Schiff baza DSDH ligand nanokompozit	173.62	Langmuir (R ² =0.982)	- Zavisno od pH vrednosti (optimalna pH = 7) - Visoko selektivni matriks - Vremenski zavisno (optimalno vreme 50 min)	Otpadne vode	[28]
Pd(II)	THTB imobilizovani nanokompozit na bazi mezoporoznog silicijum-dioksida	171.65	Langmuir (R ² >0.98)	- Visoko selektivni matriks - Prisustvo konkurentskih jona nije uticalo na adsorpciju	Otpadne vode	[29]
Co(II)	Schiff baza ligand DDPD na osnovu nano-conjugovanog materijala	170.17	Langmuir	- Zavisno od pH vrednosti (optimalna pH = 7) - Veoma osetljiv i selektivan matriks - Višekratna upotreba do nekoliko ciklusa	Otpadne vode	[30]
MB	PANI/ZrO ₂	77.51	Langmuir (R ² >0.97)	- Efikasnost uklanjanja se povećava sa povećanjem vremena kontakta - Efikasnost adsorpcije se povećava sa porastom temperature	Vodeni rastvor	[31]
	PANI	192.30				
Pb(II)	MDA- Fe ₃ O ₄	333.3	-	- Zavisno od pH vrednosti (optimalna pH = 3-5)	Vodeni rastvor	[32]
MB	PES/čestice biljnog otpada MMM	1055-1173	Langmuir (R ² =0.99)	- Niski materijalni troškovi - Odlična ponovna upotreba membrane - Zavisno od pH vrednosti (optimalna pH = 4)	Sintetičke otpadne vode	[33]
Methyl violet 2B		1085-1244				

3. PREDNOSTI I NEDOSTACI METALNIH/METAL OKSIDNIH NANOADSORBENASA

Proučavani nanomaterijali kao što su metalni/metal oksidi materijali, poseduju izvrsna fizikohemijska svojstva i kapacitete za uklanjanje zagađivača, što ukazuje na njihovu potencijalnu upotrebu u problemu sanacije vode. Iako nanočestice pokazuju izuzetno dobre rezultate u sanaciji otpadnih voda, ipak postoje neki još uvek nerešeni problemi, koji ograničavaju komercijalnu upotrebu nanočestica u raznim procesima. Ovi nedostaci uključuju odgovarajuću disperziju metalnih/metal oksidnih materijala, isplativost, upotrebu, recikliranje i ponovnu upotrebu nakon procesa recikliranja, unutrašnju toksičnost, gubitak aktivnosti tokom vremena, itd. [34,35]. Disperzija nano metalnih/metal oksida po datoj podlozi uslovljava bolje karakteristike, ali kada se koriste u procesu prečišćavanja otpadnih voda, tada imaju tendenciju da se agregiraju, što uzrokuje njihove lošije karakteristike zbog smanjene efektivne površine. Potrebno je pravilno zadržavanje i recikliranje kako bi se ovi nano materijali mogli ponovo koristiti nakon procesa, čime bi se smanjili ukupni troškovi. Još jedan glavni problem je gubitak aktivnosti nano metala/metala oksida tokom dužeg vremenskog perioda, što povećava troškove prečišćavanja otpadnih voda.

Nanomaterijali imaju veći potencijal rizika, jer ih karakteriše mogućnost emisije u životnu sredinu, gde se mogu duže akumulirati i zagađiti region [36,37]. Metalni i metal oksidni nano-adsorbensi kao što su nano-Ag, nano-ZnO, nano-CeO₂, nano-TiO₂ su ekonomski manje isplativi i zbog ograničene dostupnosti i trajnosti. Čak i nano-TiO₂ zahteva ultraljubičastu aktivaciju da bi započeo proces. Još jedno ograničenje upotrebe nanomaterijala u sanaciji vode je mogućnost ekstrakcije novih kompleksa ili zagađivača u vodi iz nanokompozita zbog tekućeg mehanizma sanacije. Ovi metalni oksidi, kao što je nano-TiO₂, teško da se mogu i biološki razgraditi, što dalje ugrožava život vodenih i kopnenih organizama. Obraštanje membrana za prečišćavanje voda je još jedan nedostatak ovih materijala, jer nakon višestruke upotrebe efikasnost opada. Ovo pitanje se može rešiti uključivanjem sredstava protiv obraštanja kao što su nano Ag, Cu, Au, GO, CNT, TiO₂ i Zn [38].

4. ZAKLJUČAK

Zagađenje vode je nesumnjivo ozbiljan razlog za zabrinutost za život na Zemlji i treba ga razmatrati na siguran i održiv način. Od različitih metoda i tehnika korišćenih za tretman otpadnih voda, najnovija je upotreba funkcional-

nih nanomaterijala, od kojih su metal/metalni oksidi sve više razmatrani zadnjih godina. Među raznim tehnikama uklanjanja zagađivača utvrđeno je da su metode zasnovane na nanotehnologiji veoma efikasne.

Istraživani su različiti materijali na nano nivou za prečišćavanje otpadnih voda. Očekivanja od novosintetisanih nanomaterijala su vrlo velika, jer ih istraživači vide kao najprikladnije savremene materijale koji se koriste za tretman zagađenih voda. U radu je objedinjena većina funkcionalnih metal/metal oksidnih nanomaterijala. Razmatrani su različiti metal/metal oksidni materijali sa prikazanim efikasnim vrednostima adsorpcije organskih i neorganskih zagađivača iz otpadnih voda. Detaljno su razmotreni aspekti sanacije vode korišćenjem različitih metal/metal oksidnih nanomaterijala i njihove mogućnosti adsorpcije zagađivača. Takođe su pažljivo razmatrane prednosti i ograničenja ovih nanomaterijala.

U radu sa nanomaterijalima na bazi metal/metal oksida postoje određeni rizici po ljudsko zdravlje, pa bi trebalo obratiti dodatnu pažnju na razvoj nanomaterijala koji su ekološki prihvatljivi tokom njihovog životnog ciklusa. Neophodno je precizno istraživanje procene bezbednosti za izradu novih nanomaterijala. Potrebni su dodatni opisi novih i ažuriranje postojećih informacija o osobinama i karakteristikama nanomaterijala na bazi metal/metalnih oksida, kao i razmatranje pitanja rizika i toksičnosti, kako bi se bolje razumele i postavile najprikladnije nanotehnologije za njihovu sintezu i primenu. Pored toga, takođe je potrebna odgovarajuća procena rizika tokom životnog ciklusa nanometala/metalnih oksida, tj. praćenje i kontrola procesa od njihovog nastanka, upotrebe, rezaktivacije i odlaganja.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansijski podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike u okviru finansiranja naučnoistraživačkog rada u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, prema ugovoru br. 451-03-9/2021-14/200052, na čemu se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] Urošević T., Milivojević M., Petrović Z., Đorđijevski S., Krstić V., Petrović N., Petrović J., Kinetika sorpcije arsena iz voda na sorbent titan dioksid dopovan gvožđem, Bakar 2(2014), 13-20.
- [2] Elezović N., Takić Lj., Jovanić P., New Approach for Water Quality Analysis and Modeling, Mining and Metallurgy Engineering Bor, 1/2015, 117-129

- [3] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 83-98.
- [4] Pedersen, A.J., Characterization and electrolytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium, *Biomass Bioener.*, 25(4) (2003) 447-458.
- [5] Danijela Simonović, Branka Pešovski, Vesna Krstić, Electrochemical synthesis of ferrate (VI) for the wastewater treatment, *Mining and Metallurgy Engineering Bor 3-4* (2018) 49-54.
- [6] Zelmanov G., Semiat R., Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Res.* 42 (2008) 492–498.
- [7] Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., Kazemi, M., Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes de coratedby magnetic ironoxide nanoparticles, *Int. Lett.*, 4 (2014)129-135.
- [8] Gupta, V.K., Tyagi, I., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekand, R., Makhoulouf, A.S.H., Maazinejad, B., Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: A review, *Sci. Technol. Dev.*, 34 (2015) 195.
- [9] Zhang, Q., Xu, R., Xu, P., Chen, R., He, Q., Hong, J., Gu, X., Performance study of ZrO₂ ceramic micro-filtration membranes used in pre-treatment of DMF wastewater, *Desalination*, 346 (2014) 1-8.
- [10] Zhang, Y., Yan, L., Xu, W., Guo, X., Cui, L., Gao, L., Wei, Q., Du, B., Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄ reduced grapheme oxide, *J. Mol. Liq.*, 191 (2014) 177-182.
- [11] Tang, X., Zhang, Q., Liu, Z., Pan, K., Dong, Y., Li, Y., By loofah fibers as a natural low-cost adsorbent from aqueous solutions, *J.Mol.Liq.*, 199 (2014) 401-407.
- [12] Shamsizadeh, A.A., Ghaedi, M., Ansari, A., Azizian, S., Purkait, M.K., Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: non-linear kinetics and isotherm study, *J. Mol. Liq.*, 195 (2014) 212-218.
- [13] Kyzas, G.Z., Matis, K.A., Nano adsorbents for pollutants removal: A review, *J. Mol. Liq.*, 203 (2015) 159-168.
- [14] Hua, M., Zhang, S.J., Pan, B.C., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212 (2012) 317-331.

-
- [15] Giammar, D.E., Maus, C.J., Xie, L.Y., Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles. *Envi. Eng. Sci.*, 24(1) (2007) 85-95.
- [16] Zheng, Y.M., Yu, L., Wu, D., Paul Chen, J., Removal of arsenite from aqueous solution by a zirconia nanoparticle. *Chem. Eng. J.*, 188 (2012) 15-22.
- [17] Auffan, M., Rose, J., Proux, O., Borschneck, D., Masion, A., Chaurand, P., Bottero, J.Y., Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As (III) as a probe of the surface structure and heterogeneity, *Langmuir*, 24(7) (2008) 3215-3222.
- [18] He, Y., Lin, H., Luo, M., Liu, J., Dong, Y., Li, B., Highly efficient remediation of groundwater co-contaminated with Cr(VI) and nitrate by using nano-Fe/Pd bimetal-loaded zeolite: Process product and interaction mechanism, *Env. Pollut.*, 263(A) (2020) 114479.
- [19] Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M.A., Altbir, D., Nanoscale zero valent supported by zeolite and montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 301 (2016) 371-380.
- [20] Alver, E., A. Egül Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chem. Eng. J.*, 200-202 (2012) 59-67.
- [21] Huang, Y.H., Peddi, P.K., Tang, C., Zeng, H., Teng, X., Hybrid zero-valent iron processes for removing heavy metals and nitrate from flue-gas-desulfurization wastewater, *Separ. Purif. Techn.*, 118 (2013) 690-698.
- [22] Yoon, I.H., Bang, S., Kim, K.W., Kim, M.G., Park, S.Y., Choi, W.K. Selenate removal by zero-valent iron in oxic condition: the role of Fe(II) and selenate removal mechanism, *Environ. Sci. Pollut. Resear.*, 23(2) (2016) 1081-1090.
- [23] Etteieb, S., Magdouli, S., Zolfaghari, M., Brar, S.K., Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review, *Sci. Total Envir.*, 698 (2020) 134339.
- [24] Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Vasylyeva, H., Gun'ko, V.M., Mykytyn, I., Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr (II) cations, *Gun. J. Molecul. Liq.*, 282 (2019) 587-597.

- [25] Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Naushad, M., Vasylyeva, H., Mykytyn, I., Highly efficient adsorption of strontium ions by carbonated mesoporous TiO₂, *J. Molecul. Liqu.*, 285 (2019) 742-753.
- [26] Sun, W., Yin, K., Yu, X., Effect of natural aquatic colloids on Cu (II) and Pb (II) adsorption by Al₂O₃ nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 225 (2013) 464-473.
- [27] Mushtaq, S., Yun, S.J., Yang, J.E., Jeong, S.W., Shim, H.E., Choi, M.H., Jeon, J., Efficient and selective removal of radioactive iodine anions using engineered nanocomposite membranes, *Environ. Sci. Nano*, 4(11) (2017) 2157-2163.
- [28] Awual, M.R., Eldesoky, G.E., Yaita, T., Naushad, M., Shiwaku, H., Al Othman, Z.A., Suzuki, S., Schiff based ligand containing nanocomposite adsorbent for optical copper (II) ions removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 279 (2015) 639-647.
- [29] Awual, M.R., Hasan, M.M., Naushad, M., Shiwaku, H., Yaita, T., Preparation of new class composite adsorbent for enhanced palladium (II) detection and recovery, *Sens. Actu. B*, 209 (2015) 790-797.
- [30] Awual, M.R., Alharthi, N.H., Hasan, M.M., Karim, M.R., Islam, A., Znad, H., Khaleque, M.A., Inorganic-organic based novel nanoconjugate material for effective cobalt (II) ions capturing from wastewater, *Chem. Eng. J.*, 324 (2017) 130-139.
- [31] Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Golbaz, F., Golikand, A.N., Moradi, O., Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application, *J. Mol. Liquids*, 218 (2016) 494-498.
- [32] Sharahi, F.J., Shahbazi, A., Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology, *Chemosph.*, 189 (2017) 291-300.
- [33] Lin, C.-H., Gung, C.-H., Sun, J.J., Suen, S.-Y. Preparation of polyether-sulfone/plant-waste-particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water, *J. Membran. Sci.*, 471, (2014) 285-298.
- [34] Krstić, V., Pešovski, B., Đorđijevski, S. Simonović, D., Urošević, T., The possibility of reducing the hardness of drinking water by using zeolites on the example of a pilot plant by Chinese researchers, *Bakar* 45 (1) (2020) 13-22.

-
- [35] Pešovski, B., Simonović, D., Krstić, V., Different types of nanomaterials for the wastewater treatment, *Bakar* 43 (2) (2018) 65-80.
 - [36] Zhang, Y., Zhu, C., Liu, F., Yuan, Y., Wu, H., Li, A., Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review, *Sci. Total Environ.*, 646, (2019) 265-279.
 - [37] Zhu, Y., Liu, X., Hu, Y., Wang, R., Chen, M., Wu, J., Zhu, M., Behavior, remediation effect and toxicity of nanomaterials in water environments, *Environ. Resear.*, 174 (2019) 54-60.
 - [38] Homaeigohar, S., Botcha, N.K., Zarie, E., Elbahri, M., Ups and downs of water photodecolorization by nanocomposite polymer nanofibers, *Nanomaterials*, 9(2) (2019) 250.