

**INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIZACION, AREA SUPERFICIAL Y
DISTRIBUCION DE CARGA DE ADSORBENTES BASADOS EN SBA15 EN LA
ELIMINACION DE CO (II) Y NI (II) DE SOLUCIONES ACUOSAS**
INFLUENCE OF FUNCTIONALIZATION, SURFACE AREA AND CHARGE
DISTRIBUTION OF SBA15-BASED ADSORBENTS ON CO(II) AND NI(II)
REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**Paola Rodríguez-Estupiñán^a, María S. Legoverde^b, Sandra Simonetti^{c,d}, Andres Díaz
Compañy^{c,d,e}, Liliana Giraldo^f, Juan Carlos Moreno-Piraján^a y Elena I. Basaldella^b**

^aGrupo a Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y
Calorimetría, Universidad de los Andes, Carrera 1ra # 18A-12, Bogotá, Colombia

^bCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP),
47N° 257, 1900-La Plata, Argentina

^cInstituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av.
L. N. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina

^dUniversidad Tecnológica Nacional(UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina

^eComisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/10 y 11, 1900 – La Plata, Argentina

^fDepartamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 # 45 - 03, Bogotá,
Colombia

Palabras clave: SBA-15, Iones de metal, Adsorción simple y competitiva, Titulación potenciométrica, Grupos amino.

Resumen. Las muestras SBA-15, SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA fueron ensayadas en la adsorción simple y competitiva de iones Co (II) y Ni (II) de soluciones acuosas. Los materiales se caracterizaron por adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y titulación potenciométrica. Los datos de equilibrio se analizaron utilizando la isoterma de Langmuir mediante análisis de regresión no lineal. El análisis de los resultados mostró que la funcionalización con EDTA permite la mejor eficiencia de retención de ambos metales pesados de la solución acuosa correspondiente.

Keywords: SBA-15, Metal Ions, Simple and competitive adsorption, Potentiometric titration, Amino groups

Abstract. Samples SBA-15, SBA-15-NH₂ and SBA-15-EDTA were tested for simple and competitive adsorption of Co(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions. Materials were characterized by nitrogen adsorption-desorption, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, and potentiometric titration. Equilibrium data was analyzed using the Langmuir isotherm by nonlinear regression analysis. A complementary study based on the density functional theory was carried out. A detailed data analysis showed that the EDTA functionality allows the best retention efficiency of both heavy metals from their corresponding aqueous solution.

1 INTRODUCCION

SBA-15 tiene muchas ventajas, incluido un gran tamaño de poro, el espesor de las paredes de poros que lo hacen estable, y la combinación de micro y meso estructuras porosas. La mayoría de los trabajos de investigación sobre SBA-15 están relacionados con el control de la morfología de las partículas o el tamaño de los poros, la remoción del surfactante por diferentes técnicas (K.N. Hisao Kokusen, Y.K. Geoff Stevens, 2006), y el anclaje o alojamiento de moléculas y grupos funcionales (V. Alfredsson, H. Wennerström, 2015; E. Da'na, A. Sayari, 2012; P. Le Cloirec, C. Faur- Brasquet, 2008; K. Nakanishi, M. Tomita, K. Kato, 2015). En cuanto a la funcionalización de sólidos mesoestructurados como SBA-15, existen varios tipos de grupos que se han incluido en su estructura, como grupos amino, grupos sulfónicos, grupos fosfato y grupos aldehído (E. Da'na, A. Sayari, 2012; P. Le Cloirec, C. Faur- Brasquet, 2008; K. Nakanishi, M. Tomita, K. Kato, 2015; N. Gonzalez 2008).

Por otro lado, bajo pH favorable y otras condiciones, los metales se encuentran generalmente en los recursos hídricos naturales como especies contaminantes estables, pertenecientes a los grupos metálicos frecuentemente tóxicos, el Co (II) y el Ni (II). Se sabe que el Co(II) afecta los sistemas respiratorio y digestivo, los riñones y produce enfermedades cutáneas por contacto, mientras que la toxicidad del Ni(II) afecta los sistemas respiratorio e inmunológico. Además, se ha informado que la adsorción de un ion metálico dado puede ser inhibido o promovido por otro (B. Lebeau, F. Gaslain, C. Fernandez-Martin, F. Babonneau, 2009), con diferentes factores afectando su adsorción competitiva. Entre ellos, la formación de un complejo metal-grupo funcional parece ser uno de los principales factores que merecen ser examinados.

En este trabajo modificamos la superficie de la sílica mesoporosa SBA-15 utilizando dos agentes quelantes diferentes, 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), para producir sólidos específicos que poseen propiedades de adsorción mejoradas de iones metálicos, tales como cobalto y níquel, presentes en medios acuosos. Se realiza una caracterización de las propiedades texturales y químicas de los sólidos sintetizados, estudiando su comportamiento adsorbente en sistemas competitivos de Co y Ni. Para analizar el proceso de adsorción, también se realiza un estudio basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

2 CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

2.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

En la Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de SBA-15 prístina y funcionalizada. Las isotermas presentan esencialmente un perfil tipo IV (a), característico de los sólidos mesoporosos (M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, 2015). Se puede observar que el volumen de nitrógeno adsorbido disminuye para las muestras funcionalizadas. En la Tabla 1 se detallan los parámetros texturales obtenidos para los sólidos SBA-15, SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA.

También se puede observar que las isotermas presentan ciclos de histéresis ubicados en valores intermedios de presión relativa donde tiene lugar la fisisorción multicapa. Los bucles de histéresis H1 son característicos en el análisis textural de sólidos que tienen un tamaño de poro uniforme en el rango del mesoporo. El valor de tamaño de poro medido habitualmente correspondiente a SBA-15 es 46,34 Å, que cambia a 36,20 Å para SBA-15-NH₂ y a 36,45 Å para SBA-15-EDTA. Además, en las sílicas modificadas SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA también se observa la reducción esperada de los volúmenes de poro relacionada con el anclaje de los grupos 3-aminopropiltriétoxissilano y EDTA (M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W, 2015).

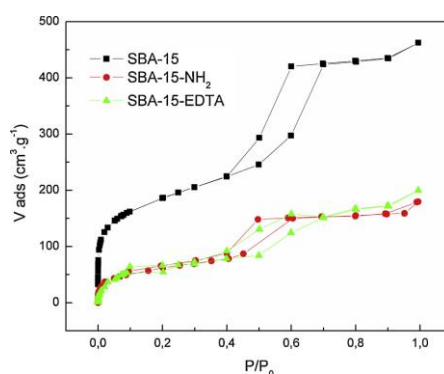


Figura 1: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para SBA-15 mesoestructurada y sus modificaciones

Variable	SBA-15	SBA-15-NH ₂	SBA-15-EDTA
S _{BET} [m ² .g ⁻¹]	663	224	200
V _{mic} [cm ³ .g ⁻¹]	0.24	0.09	0.08
Poros, vol. [cm ³ .g ⁻¹]	0.63	0.25	0.355
Poros, ancho [Å]	46.34	36.20	36.45

Tabla 1: Parámetros texturales evaluados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de las sílicas mesoestructuradas se muestran en la Figura 2. Una segunda banda más ancha, observada entre 2800 y 3600 cm⁻¹, está asociada a vibraciones de estiramiento del grupo OH, mientras que en SBA-15-NH₂ esta banda disminuye debido al anclaje del 3-aminopropiltriétoxissilano. El anclaje de los grupos amino es corroborado por la presencia de la banda centrada en 1600 cm⁻¹, asociada a la vibración de flexión del grupo NH₂, indicando la presencia de una amina primaria. La banda ubicada entre 2870 y 2490 cm⁻¹ está asociada a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de enlaces C-H de la cadena propilo de APTES. En el espectro infrarrojo de SBA-15-EDTA es posible observar la banda ubicada a 1620 cm⁻¹ correspondiente a modos vibracionales de los grupos amino, así como la banda ubicada a 2930 cm⁻¹ correspondiente a modos vibracionales de estiramiento de los grupos -CH₂, y la banda correspondiente al Si-OH disminuye en

intensidad debido a la sustitución de grupos silanol por moléculas ancladas a la superficie (S. Kim, S. Park, Y. Han, J. Choi, J. Park, 2014).

3 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN SIMPLE: DATOS EXPERIMENTALES Y MODELOS TEÓRICOS

Se obtuvieron las isothermas de adsorción y los resultados se compararon con el modelo de Langmuir. La Tabla 2 resume los parámetros obtenidos de la linealización de los datos de adsorción usando este modelo. Los parámetros de ajuste (R^2) fueron calculados. De acuerdo con los valores obtenidos de R^2 , el modelo de Langmuir puede utilizarse para describir los datos experimentales.

Muestra	Cobalto			Níquel		
	$q_0(mg.g)$	$K_L(L.mg)$	R^2	$q_0(mg.g)$	$K_L(L.mg)$	R^2
SBA-15	27.4	0.002	0.989	47.7	0.003	0.993
SBA-15-NH ₂	59.7	0.026	0.995	62.9	0.036	0.997
SBA-15-EDTA	67.7	0.022	0.999	74.0	0.046	0.998

Tabla 2: Resumen de ajuste al modelo de Langmuir para sistemas de adsorción simples.

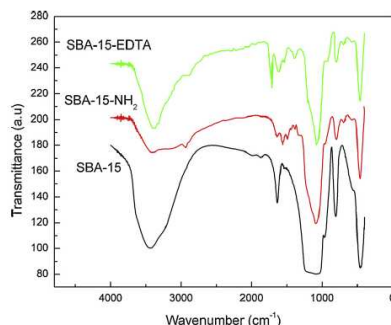


Figura 2: Espectro infrarrojo de las sílicas mesoestructuradas.

3.1 Mecanismos de adsorción

La adsorción de iones disueltos en solución acuosa se establece principalmente por interacciones específicas entre los grupos funcionales e iones, a través de diferentes mecanismos, incluida la formación de complejos metálicos, como COOH-M y M-(NH₂)₆. En la Figura 3 se esquematizan los posibles mecanismos presentes en los procesos de adsorción de los iones Ni.

Para la adsorción de Co, la formación de complejos en la superficie de SBA-15-NH₂ puede evidenciarse mediante el desarrollo de una coloración azul, cuando los iones de cobalto

interactúan con los grupos amino adyacentes a la superficie de SBA-15-NH₂, como se detalla para el Ni en la Figura 3b. Además, las reacciones de intercambio iónico que involucran grupos hidroxilo superficiales también podrían generar enlaces Si-O-M (II) -O-Si.

Se puede contemplar otro posible mecanismo de interacción entre los iones metálicos, la solución y la superficie SBA-15-EDTA. La introducción del grupo EDTA está relacionada con sus propiedades quelantes. Uno de los mecanismos para explicar este proceso es la formación de complejos EDTA con Ni(II); la alta eficiencia de remoción probablemente se deba a la alta constante de formación del complejo Ni(II)-EDTA (LogK=18,0). De esta manera, el ion puede interactuar con tres de los grupos carboxílicos disponibles, los grupos amino y completa la coordinación de los sitios con moléculas de agua (Figura 3c) (D.C. Harris, 2007). Por otro lado, la reacción entre los iones Co y las sales de EDTA pueden producir diferentes compuestos, dependiendo de las condiciones de reacción. Compuestos hexadentado octaédrico EDTA-cobalto, por ejemplo, han sido bien caracterizados, así como el complejo cobalto-aquo-EDTA (J.D. Zubkowski, D.L. Perry, E.J. Valente, S. Lott, 1995).

3.2 Densidad de estados e intercambio de carga: estudio DFT

Los cálculos computacionales (P. Hohenberg, W. Kohn, 1964; W. Kohn, L. Sham, 1965; P.E. Blöchl, 1994; G. Kresse, D. Joubert, 1999; J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 1997) (<http://www.vasp.at>), (S. Grimme, 2006 ; W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, 2009) muestran que cuando los iones son adsorbidos sobre la superficie SBA-15 funcionalizada, las interacciones se producen entre la molécula APTES (EDTA) y los iones Ni y Co; la funcionalización tiene una influencia notable en la adsorción de los iones.

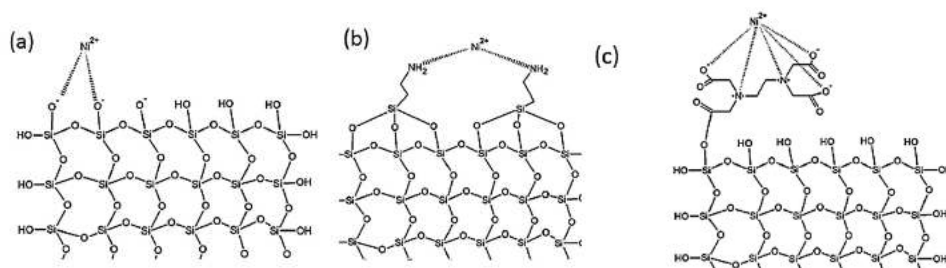


Figura 3: Mecanismos de adsorción.

Para SBA-15-NH₂, la distancia mínima N-Ni(Co) se encuentra en 1,89 Å (2,39 Å). Hay dos distancias mínimas de H-Ni(Co) de 2,25 Å (2,03 Å) y 2,32 Å (2,19 Å) respectivamente. Para el material SBA-15-EDTA, la distancia mínima N-Ni(Co) es de 2,85 Å (2,81 Å); las distancias O-Ni(Co) son 2,50 Å (2,43 Å) y 2,76 Å (2,75 Å) respectivamente; mientras que

	aislado	Ni adsorbido	Co adsorbido
APTES			
Si	1.353	1.456	1.451
N	7.792	7.264	7.616
C	5.191	5.181	5.215
C	4.036	3.988	4.026
C	3.103	3.713	3.362
H	0.888	0.882	0.854
H	0.934	0.931	0.945
H	0.968	0.988	0.981
H	0.928	0.929	0.907
H	0.958	0.986	0.985
H	0.987	1.003	0.972
H	0.001	0.004	0.002
H	0.001	0.004	0.001
Iones			
Ni	10.000	8.593	
Co	9.000		8.637

Tabla 3: Análisis de la carga para SBA-15-NH₂.

las distancias mínimas de H-Ni(Co) son 1,90 Å (1,86 Å), 2,48 Å (2,51 Å) y 2,93 Å (2,88 Å). En general, las distancias O-Ni y H-Ni son mayores que las distancias O-Co y H-Co, mientras que la distancia N-Ni es menor en SBA-15-NH₂ y mayor en SBA-15-EDTA en comparación con las distancias N-Co.

La estructura electrónica aporta datos complementarios de la interacción adsorbato (iones Ni o Co)-sustrato (APTES o EDTA) y se puede considerar para estudiar el mecanismo de unión; en consecuencia, se calculó la carga parcial de los átomos. El análisis de Bader muestra que los mayores cambios se producen sobre las especies funcionalizadas (ver Tabla 3 y Tabla 4). Después de la adsorción, se produce un reordenamiento de la carga electrónica, lo que provoca cambios en la carga parcial. Los cambios de carga en APTES (EDTA) son fundamentales por la adsorción de los cationes. Los resultados muestran que los mayores cambios se producen en las especies adsorbidas. Por otro lado, más átomos participan en el intercambio de carga cuando la adsorción ocurre sobre SBA-15-EDTA, favoreciendo las interacciones de la superficie de la sílica con los iones Ni y Co.

Los sistemas de energía más baja se utilizaron para producir los gráficos de densidad de estados (DOS) utilizando el software VASP. La Figura 4 muestra la curva DOS para Ni(Co) adsorbido en SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA, respectivamente. Para comparación se presenta la sílica funcionalizada aislada; los cambios son pequeños porque la presencia de los iones es casi imperceptible. Las contribuciones a la DOS de los orbitales Ni y Co son evidentes si se magnifican. La figura muestra las regiones en los gráficos donde los orbitales SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA se superponen mejor con los orbitales del Ni y Co respectivamente, favoreciendo las interacciones. Los valores de la energía de Fermi de los sistemas Ni(Co)-SBA-15-NH₂ y Ni(Co)-SBA-15-EDTA son -4,30 eV (-4,36 eV) y -4,48 eV (-4,42 eV) respectivamente. La superposición orbital se produce principalmente a ~ -4,5 eV para los sistemas SBA-15NH₂ y SBA-15-EDTA, correspondiente a la región cercana al nivel de Fermi.

3.3 Adsorción competitiva

Se determina la adsorción competitiva de los iones metálicos en solución por la presencia de otros iones y la naturaleza fisicoquímica del adsorbente sólido. Cuando dos iones metálicos compiten por los mismos sitios de adsorción, se observa que se suele favorecer la adsorción del ion de mayor capacidad por el mismo sólido en una adsorción simple. En el caso de no competencia por los mismos sitios, la capacidad de adsorción no será muy diferente de los valores obtenidos utilizando soluciones que contienen un solo ion (T. Bohli, A. Ouederni, I. Villaescusa, 2017).

Cuando se comparan los valores en la adsorción simple y competitiva utilizando la concentración de iones de 500 mg.L^{-1} , la capacidad de adsorción de Co en presencia de Ni disminuye hasta en un 73,7% y 61,9% en SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA respectivamente. En el caso de la adsorción de Ni en presencia de Co, se produce una reducción del 56,9% y del 52,6% para SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA, respectivamente. La selectividad del sólido con respecto a los iones Co está determinada por la capacidad del Ni para formar un complejo con la molécula de EDTA que tiene una constante de formación mayor que la de los iones Co.

Cabe mencionar que se analizó la influencia de otros factores en la selectividad de adsorción, como la valencia, el radio iónico hidratado de los iones en solución. También se consideraron las diferencias en los valores de las primeras constantes de hidrólisis de estos iones, que otros autores señalan como propiedades que pueden influir en la capacidad de adsorción (Z. Gao, T.J. Badosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, 2009; M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, 2008; Y.H. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu, B. Wei, 2003; I.M. Lima, W.E. Marhsall, T.K. Klasson, 2007; S. He, Y. Li, L. Weng, J. Wang, J. He, Y. Liu, K. Zhang, Q. Wu, Y. Zhang, Z. Zhang, 2018). En este caso, no sería de esperar que ambos cationes, tanto bivalentes como de similar radio, mostraran diferencias apreciables en la accesibilidad a la superficie microporosa del adsorbente, pero sí se favorecería una mayor adsorción del ion níquel. En cuanto a la selectividad relacionada con la primera constante de hidrólisis de los iones, los valores son 9,9 y 9,1 para Ni y Co respectivamente, por lo que en este caso también se favorecería la adsorción de Ni.

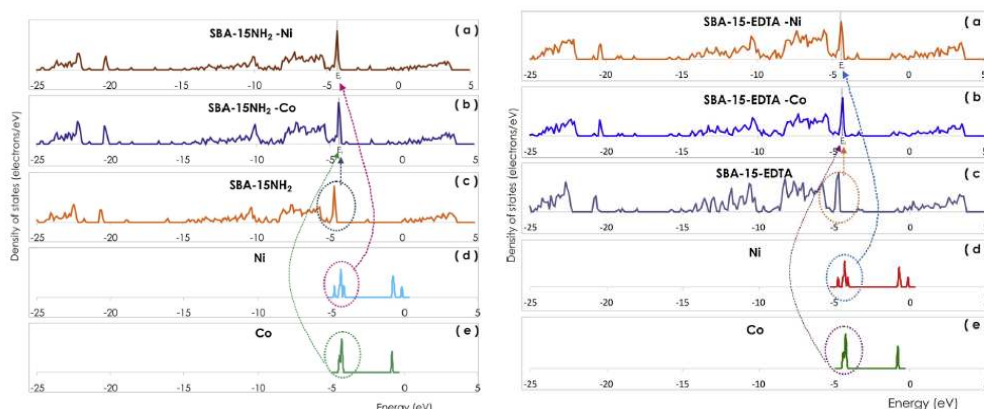


Figura 4: IZQUIERDA: Densidad de estados (DOS) para (a) SBA-15-NH₂-Ni, (b) SBA-15-NH₂-Co, (c) SBA-15-NH₂ aislado, (d) Ni aislado y (e) Co aislado. DERECHA: Densidad de estados para (a) SBA-15-EDTA-Ni, (b) SBA-15-EDTA-Co, (c) SBA-15-EDTA aislado, (d) Ni aislado y (e) Co aislado.

EDTA	aislado	Ni adsorbido	Co adsorbido
O	7.944	7.965	7.973
O	8.012	8.001	7.989
O	7.988	8.000	8.018
O	7.959	8.000	7.975
O	7.992	7.986	7.986
O	8.000	8.021	8.019
O	7.907	7.951	7.969
O	7.863	7.952	7.988
N	7.431	7.507	7.536
N	7.443	7.487	7.507
C	3.382	3.379	3.315
C	3.420	3.356	3.353
C	3.528	3.525	3.528
C	3.406	3.416	3.412
C	0.581	0.580	0.559
C	3.055	3.051	3.051
C	0.000	0.000	0.000
C	2.702	2.732	2.601
C	0.000	0.000	0.001
C	0.717	0.655	0.593
H	0.846	0.899	0.906
H	0.935	0.952	0.940
H	0.883	0.881	0.883
H	0.946	0.933	0.949
H	0.940	0.949	0.946
H	0.622	0.647	0.630
H	0.791	0.840	0.877
H	0.885	0.970	0.998
H	0.976	0.886	0.930
H	0.923	0.923	0.924
H	0.809	0.818	0.830
H	0.845	0.849	0.972
Iones			
Ni	10.000	9.490	
Co	9.000		8.409

Tabla 4: Análisis de la carga para SBA-EDTA

4 CONCLUSIONES

El anclaje de los grupos APTES o EDTA en la superficie SBA-15 modifica las propiedades químicas de la sílica mesoporosa. Cuando los sólidos funcionalizados fueron evaluados en las pruebas simple y competitiva en la adsorción de iones níquel y cobalto de solución acuosa, se observó una mayor capacidad de adsorción después de la funcionalización. Los cálculos DFT muestran que la superposición de orbitales cerca del nivel de Fermi y los intercambios de carga entre APTES/EDTA y los iones Ni/Co son

fundamentales para la adsorción. Por otro lado, más átomos superficiales participan en el intercambio de carga cuando la adsorción ocurre sobre SBA-15-EDTA, favoreciendo mejores interacciones entre la sílica y los cationes. Se encontró que después de anclar EDTA como grupo quelante en la superficie del adsorbente, se obtuvieron los valores más altos de capacidad de adsorción tanto para Co (II) como para Ni (II). En el caso de la adsorción competitiva de Ni (II) y Co (II) sobre los diferentes sólidos, el análisis de las isotermas de adsorción experimental mostró una competencia de ambos iones por la ocupación de los mismos sitios activos.

REFERENCIAS

Alfredsson V., H. Wennerström, The dynamic association processes leading from a silica precursor to a mesoporous SBA-15 material, *Acc. Chem. Res.* 48:1891–1900, 2015.

Bohli T., A. Ouederni, I. Villaescusa, Simultaneous adsorption behavior of heavy metals onto microporous olive stones activated carbon: analysis of metal interactions, *Euro-Mediterr J Environ Integr* 2: 19–33, 2017.

Da'na E., A. Sayari, Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: applications to real water samples, *Desalination* 285: 62–67, 2012.

Gao Z., T.J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 167: 357–365, 2009.

Gonzalez N., Síntesis Y Evaluación De Catalizadores Híbridos Sintetizados Mediante Polimerización De Grupos Estirensulfónicos Sobre SBA-15, Universidad Rey Juan Carlos, 2008, pp. 1–75 PhD thesis.

Grimme S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a longrange dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27: 1787–1799, 2006.

Harris D.C., EDTA titrations, in: J. Fiorillo (Ed.), *Quantitative Chemical Analysis*, 7th ed., W. H. Freeman and Company, New York, pp. 228–249, 2007.

He S., Y. Li, L. Weng, J. Wang, J. He, Y. Liu, K. Zhang, Q. Wu, Y. Zhang, Z. Zhang, Competitive adsorption of Cd²⁺, Pb²⁺ and Ni²⁺ onto Fe³⁺-modified argillaceous limestone: influence of pH, ionic strength and natural organic matters, *Sci. Total Environ.* 637–638: 69–78, 2018.

Hisao Kokusen K.N., Y.K. Geoff Stevens, Synthesis and surface modification of mesoporous silicate SBA-15 for the adsorption of metal ions, *Sep. Sci. Technol.* 41:1829–1840, 2006.

Hohenberg P., W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136: B864–B871, 1964. <http://www.vasp.at>.

Kim S., S. Park, Y. Han, J. Choi, J. Park, Adsorption of Co(II) and Mn(II) ions on mesoporous silica SBA15 functionalized with amine groups, *Mater. Trans.* 55: 1494–1499, 2014.

Kohn W., L. Sham, Self-Consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140: A1133–A1138, 1965.

Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6: 15–50, 1996.

Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B* 59: 1758–1775, 1999.

Lebeau B., F. Gaslain, C. Fernandez-Martin, F. Babonneau, Ordered Porous Solids, Elsevier Ltd., Oxford, UK, , pp. 283–308, 2009.

Li Y.H., J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu, B. Wei, Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 41:2787–2792, 2003.

Lima I.M., W.E. Marhsall, T.K. Klasson, Removal of Heavy Metals From Solution by a Novel Swine Manure-based Activated Carbon, USDA ARS Southern Regional Research Center, New Orleans, 2007.

Nakanishi K., M. Tomita, K. Kato, Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica sheets and their application for metal ion capture, *J. Asian Ceram. Soc.* 3: 70–76, 2015.

Nguyen T.P.B., J.W. Lee, W.G. Shim, H. Moon, Synthesis of functionalized SBA-15 with ordered large pore size and its adsorption properties of SBA, *Microporous Mesoporous Mater.* 110: 560–569, 2008.

Perdew J.P., K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 78: 1396–1399, 1997.

Rosenholm J.B., H. Rahiala, J. Puputti, V. Stathopoulos, P. Pomonis, I. Beurroies, K. Backfolk, Characterization of Al- and Ti-modified MCM-41 using adsorption techniques, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 250: 289–306, 2004.

Salame I., T. Bandosz, Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations, *J. Coll. Interface Sci.* 240: 252–258, 2001.

Sing K.S.W., F. Rouquerol, P. Llewellyn, J. Rouquerol, Assessment of mesoporosity, Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications, 2nd ed., Academic Press, Elsevier Ltd, Oxford, pp. 269–302, 2014.

Sulpizi M., M. Gageot, M. Sprik, The silica–water interface: how the silanols determine the surface, acidity and modulate the water properties, *J. Chem. Theory Comput.* 8:1037–1047, 2012.

Tang W., E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys. Condens. Matter* 21: 84204–84210, 2009.

Thommes M., K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87: 1051–1069, 2015.

Zubkowski J.D., D.L. Perry, E.J. Valente, S. Lott, A seven coordinate Co-EDTA complex. Crystal and molecular structure of aquo (ethylenediaminetriacetatoacetic acid) cobalt (III) dihydrate, *Inorg. Chem.* 34: 6409–6411, 1995.