المواد الليجنوسيليولوزية الطبيعية و إستخدامها كممتزات للتخلص من الملوثات الكاتيونية فى المحاليل المائية

إعداد
مرام عبدالله باعطية

تحت إشراف
أ.د. الهام بنت شفيق أعظم
د. دلال زين العابدين حسين

المستخلص

إعادة استخدام المخلفات الزراعية هي واحدة من الإستراتيجيات المتبعة في العديد من البلاد لسد الفجوة القائمة بين الموارد الطبيعية المتاحة واحتياجنا للمياه المتزايد. مياه الصرف الزراعي و الصناعي تحتوى على العديد من المعادن الثقيلة التي تضر بصحة الإنسان والبيئة. بالرغم من أن الإدمصاص يعتبر من إحدى الأساليب المناسبة لإزالة الملوثات من مياه الصرف ،فإن الجانب الاقتصادي هو العامل الحاسم للتطبيق الواسع لهذه التقنية.

هذه الدراسة وجهت إلى إعادة استخدام المخلفات الزراعية (المواد الليجنوسليلوزية) للتخلص من الكادميوم و الرصاص من المحاليل المائية. باستخدام مخلفات البطيخ و الملوخية كمواد رخيصة لتحضير ممتزات بعد التعديل عليها.

الجزء الأول موجه لدراسة إزالة أيونات الكادميوم باستخدام مخلفات البطيخ. تم تحضير أربعة ممتزات من قشر البطيخ. الممتز الأول وهو القشر قبل التعديل عليه (WM) والثاني بتعريضه لأشعه الميكروويف في وجود الماء (WMW) والثالث بتعريضه لأشعة الميكروويف في وجود

قاعدة هيدروكسيد الصوديوم (WMA) والرابع بتعريضه لأشعة الميكروويف ولكن في وجود فوق هيدروكسيد الهيدروجين (WMH). الممتزات الأربعة استخدمت لإزالة الكادميوم الثنائي من المحاليل المائية. تم توصيف الممتزات الأربعة باستخدام FTIR (طيف الأشعة تحت الحمراء) و الذي عكس نجاح عملية التعديل التي تمت على قشر البطيخ الخام. تم دراسة بعض المتغيرات على عملية الإمتزاز مثل تأثر زمن التماس، تركيز ملوث الكادميوم و كمية الممتز و تأثير درجة الحرارة و درجة الحموضة.

وجد أن بزيادة درجة الحموضة يزداد ادمصاص ايونات الكادميوم حتى درجة 9.2 وبعدها يقل نتيجة تكون هيدروكسيد الكادميوم وبالتالي ترسب ايونات الكادميوم. بالنسبة لتأثير جرعة الممتز، فقد لوحظ أنه بزيادة الجرعة من ا جم في اللتر إلى ٥ جم في اللتر، زادت النسبة المئوية للإمتزاز. و يرجع هذا إلى زيادة المراكز النشطة للإمتزاز على سطح الممتز كلما زادت جرعته.

تأثير تركيز أيونات الكادميوم تم دراستها كذلك. وأوضحت الدراسة أن سعة الإمتزاز للممتزات الأربعة تزيد بزيادة تركيز ايونات الكادميوم بينما تقل نسبة الامتزاز. نسبة الإمتزاز عند الاتزان كانت الأعلى لكل من WMWو WMH ولكن نجد أن الخطين منطبقين تقريبا و يمكن بصعوبة ملاحظة أن سعة الإزالة لـ WMWهي الأعلى. وربما يرجع هذا إلى نسبة الفراغات العالية التي حدثت لـ WMW نتيجة معالجته بالماء الساخن في وجود إشعاع الميكروويف. وهذه النتيجة تم تأكيدها في تأثير عامل جرعة الممتز سابقا.

تم تطبيق المعادلات الرياضية للانجموير و فريوندليش و تمكين و دابينين رادشكيفيتش على عملية الامتزاز وبين معامل الارتباط أن نموذج لانجموير هو الأنسب يليه تمكين ثم فريوندليتش ثم دابينين رادشكيفيتش. وبمقارنة أقصى سعة امتصاصية للكادميوم الثنائي فقد تبين أن الممتز WMW هو الأعلى.

الدراسات الحركية لعملية الامتزاز بينت أنها تتبع المعادلة الحركية من الرتبة الثانية. كانت قيم الثوابت الديناميكية الحرارية كلها سالبة (ΔH°, ΔG° and ΔS°). وقد أثبتت النتائج أن الادمصاص كان فيزيائيا ويحدث من خلال تجاذب إليكتروستاتيكى.

الجزء الثاني من هذه الرسالة خصص لفحص استخدام مخلفات الملوخية كماده رخيصة وذات قيمة لإزالة الرصاص من المحاليل المائية. ثلاث ممتزات تم تحضيرهم من مخلفات الملوخية. MW تم تحضيره من تعريض مخلفات الملوخية إلى إشعاعات الميكروويف في وجود الماء بينما تم تحضير MC من تعرض المخلفات إلى إشعاع الميكروويف في غياب الماء (على الجاف) بينما MS تم تحضيره من تعرض المخلفات للموجات الفوق صوتية. الثلاث ممتزات تم توصيفهم باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و التي أظهرت نجاح عملية المعالجة وبمقارنة الممتزات قبل و بعد عملية إدمصاص الرصاص حدث إزاحة للعدد الموجي الخاص بقمم المجموعات الوظيفية السائدة وذلك للممتزات بعد ادمصاص الرصاص. الثلاث ممتزات المحضرة MW, MS وMC تم تعريضهم لأيونات الرصاص لتقييم كفاءة مخلفات الملوخية كممتز رخيص.

تم دراسة تأثير خمس متغيرات على عملية الإدمصاص منها تأثير درجة الحموضة وجرعة الممتز وتركيز ايونات الرصاص الثنائي وتأثير زمن التماس والحرارة على كفاءة عملية إدمصاص الرصاص. وجد بالدراسة أن تأثير درجة الحموضة يتمثل في زيادة كفاءة إزالة الرصاص كلما زادت درجة الحموضة، ولكن عند درجة حموضة أعلى من 6 فإن أيونات الرصاص تترسب على هيئة هيدروكسيد الرصاص وذلك نتيجة وجود أيونات الهيدروكسيد في بيئة الإدمصاص. أما تأثير زيادة جرعة الممتزمن 1جم فى الليتر إلى 5 جم فى الليتر فان ذلك يؤدى إلى زيادة كفاءة إزالة الرصاص كما هو متوقع مسبقا. أما تغيير تركيز أيونات الرصاص فقد وجد أن له تأثير على سعة و كفاءة الإدمصاص.

أوضحت الدراسة أنه بزيادة تركيز الرصاص تزيد كفاءة الإزالة و لكن من جهة أخرى فإن سعة الإدمصاص تقل. عند تطبيق النماذج الرياضية على عملية الإدمصاص وجد أن عملية الإدمصاص تتبع لانجموير ثم دابينين راديشكسفيتش يليه تمكين ثم فروندليتش. وقد وجد أن السعة الإمتصاصية كانت 66.69 مجم لكل جم، 64.94 مجم لكل جم و250 مجم لكل جم وذلك لـ MW و MS و MC على التوالى. النتائج الإحصائية المتحصل عليها للدراسات الحركية وثوابتها أثبتت أن عملية الإدمصاص يحكمها المعادلة الحركية من الرتبة الثانية. أما تأثير زمن التلامس على عملية الإدمصاص بالنسبة لعدد أربع درجات حرارة مختلفة فإن النتائج بينت أن سعة الإدمصاص تقل كلما زادت درجة الحرارة. ربما يرجع ذلك إلى قلة نشاط السطح نتيجة أن التفاعل طارد للحرارة. أما المدلولات الديناميكية الحرارية المتحصل عليها فى هذا العمل أسفرت عن أن القيمة السالبة لـ$\Delta H°$ توضح أن عملية الإدمصاص طارد للحرارة أما القيمة السالبة لـ $\Delta S°$ تبين قلة العشوائية لتواجد ايونات الرصاص على سطح ممتزات الملوخية. أما القيم السالبة لـ$\Delta G°$ تقل بزيادة درجة الحرارة مما يدل على أن التفاعل تلقائي ويتناسب عكسي مع درجة الحرارة.

بناء على ما سبق من تعديل لمخلفات البطيخ و الملوخية فإن WMW و MC كانا الأكثر كفاءة في إزالة ايونات الكادميوم والرصاص من المحاليل المائية، على التوالي.

الجزء الثاث في الرسالة وجه لتطبيق الممتزات المحضرة من الملوخية و البطيخ لثلاث عينات لمياه حقيقية من البحر الأحمر ومن بحيرة الأربعين ومن مياه الحنفية. وقد وجد أن عملية الإدمصاص لأيونات الكادميوم والرصاص الثنائية كانت أقل فى حالة مياه البحر و البحيرة عنها فى حالة مياه الحنفية. وربما يرجع هذا إلى وجود تركيزات عالية من كاتيونات الصوديوم و البوتاسيوم و الكالسيوم فى مياه البحر و التى تنافس ايونات الكادميوم والرصاص الثنائية.

و كل ما سبق يوضح نجاح تطبيق ممتزات البطيخ و الملوخية للمعالجات البيئية و خاصة ايونات الكادميوم و الرصاص.

Natural lignocellulosic materials and its potential as adsorbents for metal cations removal from aqueous solutions

Maram Abdullah Ba-attia

Supervised By

Prof. Elham Shafik Aazam

Dr. Dalal Zein El-Abdeen Husein

Abstract

Re-use of agricultural wastes is one of the adopted strategies in different countries to close the gap between natural sources and increased water demand. Drainage and industrial wastewater contain varieties of toxic heavy metals that can potentially cause hazard on humans and environment. Although adsorption technique is considered one of the proper methods for the wastewater treatments, economic aspect is a crucial factor for the broad application of such technique.

This thesis is dedicated to the re-use of agricultural wastes (or lignocellulosic materials) to remove cadmium and lead ions from aqueous solution. Watermelon and mallow wastes as cheap materials were used to prepare modified adsorbents. This work is divided into three parts.

Part one is dedicated to remove cadmium ions by using watermelon wastes. From watermelon rinds, four adsorbents were prepared. Beside the native watermelon rind (WM), three modifications are performed. The modification was done by using microwave radiation in the presence of water (WMW), NaOH (WMA) and H_2O_2 (WMH). The prepared adsorbents in addition to the native one were utilized for the removal of Cd(II) from aqueous solution. The four adsorbents were then characterized by FTIR. The FTIR spectra of the raw and modified watermelon reflected the modification that has been done to the native material. Effect of some parameters such as contact time, cadmium concentration, adsorbent dose, temperature and pH were examined. With increasing the pH, the adsorption of cadmium ions increased and then showed a decreasing trend when the pH was higher than 9.2. This decreasing trend in adsorption capacity is due to the formation of soluble hydroxyl complexes which result in the precipitation of Cd(II) as $Cd(OH)_2$. Regarding dosage effect, it was

observed that the percentage of adsorption increased as the adsorbent dosage was increased over the range 1 g to 5 g/L. This is due to the fact that an increase in adsorbent dosage increases the number of active sites available for adsorption process.

Effect of cadmium ions concentration on watermelon was also studied. The study revealed that the adsorption capacities of the four watermelon adsorbents increased with increasing cadmium concentration while the adsorption yields of cadmium showed the opposite trend. The equilibrium uptake and adsorption yield were highest for both WMW and WMH, the two lines almost coincide together, but one can barely see that the removal capacity of WMW is the highest. This may be due to the greater micro porous structure and therefore less crystallinity of cellulose in hot water treated watermelon under microwave radiation. This was also confirmed by what was conducted by the adsorbent dosage effect.

Adsorption isotherm models were also applied. On comparing the values of the correlation coefficient, R^2, for the four tested isotherms, it can be observed that the removal data of Cd(II) onto watermelon rind fitted well with the Langmuir isotherm followed by Temkin, Freundlich isotherm and least in Dubinin-Radushkevich isotherm. Also, by comparing the maximum adsorption capacities of cadmium (II) on watermelon, WMW have great potential for the removal of Cd(II) ions from aqueous solutions.

Kinetic studies conducted showed that the adsorption process followed the pseudo second order kinetic model. The values of the thermodynamic quantities, $\Delta H°$, $\Delta G°$ and $\Delta S°$ were negative. The thermodynamic results obtained in this study was the normal consequence of the combination of physical adsorption, which takes place through electrostatic interactions and is confirmed by the mean free energy, E, that was conducted by using Dubinin-Radushkevich constants.

The second part of this thesis was to examine the use of mallow wastes as valuable and cheap adsorbent to remove lead from aqueous solutions. Three modified adsorbents were prepared from mallow wastes. MW was obtained when mallow was subjected to microwave radiation in the presence of water, while MC was obtained from the radiation of mallow *via* microwave radiation (dry). MS was obtained when mallow were sonicated. The three mallow adsorbents were characterized using FTIR.

FTIR analysis showed the success of mallow modification. By comparing the fresh mallow adsorbents and Pb(II) loaded adsorbents, shifts in the wave numbers of dominant peaks associated with the Pb(II) loaded in the FTIR spectra are detected. The three prepared adsorbents, MW, MS and MC were subjected to lead ions in aqueous solutions to evaluate the efficiency of mallow as cheap adsorbent material. The effects of five variables, initial solution pH, adsorbent dosage, concentration of Pb(II)ions, time and temperature on the removal efficiency for Pb(II) ions were evaluated. Effect of pH indicates that the lead removal efficiency increased with increasing the pH. However, At pH higher than 6, lead precipitation ($Pb(OH)_2$) occurred due to the existence of OH^- ions in the adsorption medium.

The impact of mallow dosage on the removal efficiency was also determined. As the mallow dosage increased from 1 g/ L to 5 g/L, the removal efficiency of lead increased significantly as previously predicted.

Changing lead ions concentration had different effects on capacity and removal efficiency of mallow. The study revealed that as the lead concentration increased the removal efficiency of mallow decreased. On the other hand, adsorption capacity showed a reverse trend.

Application of different adsorption isotherms to the experimental data showed that the applicability of the four isotherms models for the present study for mallow adsorbents followed the following order: Langmuir>Dubinin-Radushkevich>Temkin>Fruendlich. The maximum adsorption capacity (q_L) from Langmuir model was calculated as 66.67, 64.94 and 250.00 mg/g for MW, MS and MC, respectively.

The obtained statistical data and kinetic constants in the current investigation proved that the adsorption process of lead ions onto mallow was controlled by the Pseudo second-order model.

Lead adsorption as a function of contact time in four different temperatures showed that the uptake capacities of lead ions decreased as the temperature increased. This is mainly due to the decreased surface activity, suggesting that adsorption between lead and mallow is an exothermic process. Thermodynamic parameters that was obtained in this work revealed that the negative values of $\Delta H°$ confirmed the

exothermic nature of lead sorption onto MW, MS and MC process. The negative values of ΔS° showed the decreased randomness at the Pb(II)/mallow surface. The negative value of ΔG° decreases with an increase in temperature, indicating that the spontaneous nature of adsorption is inversely proportional to the temperature.

Therefore, upon treatment of watermelon and mallow with different treatment methods, WMW and MC are the most efficient methods for the removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions, respectively.

The third part of this study was dedicated to application of the prepared mallow and watermelon adsorbents to three real environmental samples, Red sea water, Al-Arbaien lake water and tap water. The adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto watermelon and mallow adsorbents from Red sea water and Al-Arbaien lake water was slightly low compared with tap water. This may be due to the high concentration of Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} and Mg^{2+} in sea water sample, which compete with Cd(II) and Pb(II) adsorption on watermelon and mallow binding sites. This confirms the applicability of watermelon and mallow for environmental treatment, especially with regard to cadmium and lead ions.