

# إزالة بعض المعادن الثقيلة من المياه الجوفية باستخدام متراكبات

## من النانوسيليكا المحسنة

للطالب مد أبو طالب

تحت اشراف

أ.د. محمد أبو الفتوح بركات

د. راجيف كومار

## المستخلص

أصبح تصريف أيونات المعادن الثقيلة من مختلف المصادر البشرية وكذلك الطبيعية ذا تأثير شديد على صحة الإنسان والبيئة. الكميات المفرطة من المعادن الثقيلة (HMs) بما في ذلك النحاس الثنائي Cu(II) الكروم السداسي Cr(VI) و الحديد الثنائي Fe(II) والمنجنيز الثنائي Mn(II) الموجودة في الماء تؤثر بشدة على الدورة البيئية وبالتالي على صحة الإنسان من خلال الدورة الدموية وتراكمها في السلسلة الغذائية. تم تطبيق العديد من التقنيات لإزالة المعادن الثقيلة (HMs) من النظام المائي ، من بينها الامتصاص بواسطة المواد النانوية المعدلة التي تعد حالياً مبشرة أكثر من غيرها. في الآونة الأخيرة ، تم استخدام واستكشاف السيليكا (SiO<sub>2</sub>) النانوية (بوليمرات السيليكا وأكاسيد فلز السيليكا) في التطبيقات البيئية المختلفة بما في ذلك الامتزاز بسبب خصائصها الفريدة.

في هذه الدراسة ، أكسيد الجرافين متعدد الوظائف / السيليكا @ بوليانيولين (GO / SiO<sub>2</sub> @ / PANI) والسيليكا / النحاس الفريت / البوليانيولين (SiO<sub>2</sub> / CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / PANI) تم تحضيرهم و توصيفهم وتطبيقهم لإزالة ايونات المعادن Cu(II) و Cr(VI) وكذلك أيونات Fe(II) و Mn(II) من مياه الصرف. الخصائص المورفولوجية وغيرها من الخواص الهيكلية للمواد تم توصيفها ودراستها باستخدام المجهر الإلكتروني للمسح الضوئي (SEM) ، و المجهر الإلكتروني الانتقالي (TEM)، Brunauer -Emmett- Teller (BET) ، و التحليل الطيفي الإلكتروني للأشعة السينية (XPS) ، حيود الأشعة السينية (XRD) و فورييه تحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR). المواد المحضرة تم تقييم مميزاتا في عملية الامتزاز. كذلك تم دراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز ووجدت أن امتصاص المعادن مدار الدراسة

يعتمد بدرجة كبيرة على درجة الحموضة في المحلول (pH) ودرجة الحرارة والتركيز الأولي لأيونات المعادن.

امتصاص أيونات Cu(II) و Cr(VI) على مركب GO/SiO<sub>2</sub> @ PANI كان سريعاً وكانت أفضل قيم ل pH قيم هي ٥,٣ و ٣,٠ لكلا من Cu(II) و Cr(VI) على التوالي. أوضحت نماذج الأيسوترم الكلاسيكية أن Langmuir و Freundlich قاما بتطبيق بيانات الامتزاز على Cu(II) و Cr(VI) في درجة حرارة ٣٠ و ٤٠ و ٥٠ درجة مئوية. بناءً على مدي Langmuir لسعة الامتصاص [q<sub>max</sub>] تساوي (258.27–314.11 mg / g) لمعدن النحاس Cu(II) وتساوي (512.47-540.17 mg/g) لمعدن الكروم Cr(VI) , المركز النشط ل GO/SiO<sub>2</sub> @ PANI كانت أكثر انتقائية لأيونات السابقة . أظهرت تحاليل FTIR و XPS أن التفاعل الإلكتروليتي بين أيونات Cu(II) والمجموعات الوظائف في GO/SiO<sub>2</sub> @ PANI لعبت الدور الرئيسي في عملية الامتزاز. تمت إزالة الكروم سداسي التكافؤ علي شكل كرومات (HCrO<sub>4</sub>) عبر التفاعل الكهروستاتيكي اما الكروم الثلاثي Cr(III) تمت ازالته من خلال التبادل الأيوني. كانت طاقة الامتزاز للكروم Cr(VI) والنحاس Cu(II) أقل من ٤٠ kJ/mol مما يدل على العملية ماصة للحرارة تحكمها التفاعلات الفيزيائية. أشار امتزاز GO/SiO<sub>2</sub>@ PANI في النظام الثنائي وعملية التجديد إلى أن مركب GO/SiO<sub>2</sub>@ PANI عبارة عن مادة ماصة واعدة للمياه المحتوية على المعادن.

أظهرت النتائج العملية لامتصاص Fe(II) و Mn(II) و Cu(II) على SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / PANI أن امتزاز Fe(II) و Mn(II) تم تطبيقه بشكل أفضل لنموذج Langmuir متساوي الحرارة ويحتوي علي طبقة احادية بسعة ٤١٦,٦٧ mg/g وسعة ٤٥٤,٥٥ mg/g لكلا من Fe(II) ، Mn(II) على التوالي ، في حين تمت متابعة امتصاص Cu(II) لنموذج Freundlich. أظهرت معاملات الديناميكية الحرارية أن امتزاز Fe(II) ، Mn(II) و Cu(II) على الممتزات كانت تلقائية وماصة للحرارة . أظهرت دراسة الامتصاص أن المادة الماصة مادة ممتازة قابلة للتجديد بسهولة ومناسبة للاستخدام مرة أخرى ، علاوة على ذلك ، المواد المحضرة تم تقييم فعاليتها في إزالة الملوثات الأخرى بما في ذلك المضادات الحيوية مثل الكروم سداسي التكافؤ Cr(VI) ، الأوكسيتيتراسيكلين (OTC) oxytetracycline ، الأميتريبتيلين ، amitriptyline ، السيفوكسيتين cefoxitin والسلفاميثازين sulfamethazine ، إلخ ، وكشفت أن مركب (SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / PANI) هو مادة ماصة محتملة لإزالة أيونات المعادن في وجود الملوثات من مياه الصرف.

ويتضح من مقارنة البحوث المنشورة أن مركبات النانو للسيليكا وخاصة بوليمرات السيليكا ومركبات أكاسيد فلز السيليكا قد تم استكشافها كبديل واعد بالمقارنة مع المركبات النانوية الأخرى بسبب خواصها الممتازة بما في ذلك توافق كيمياء السطح ، مساحة السطح الواسعة ، توزيع المسام بسهولة ، التجديد المثالي وغيرها ... لذلك ، تعتبر مركبات السيليكا النانوية مواد ماصة نانوية محتملة للتطبيقات البيئية بما في ذلك تنقية مياه الصرف من جميع النواحي.

# REMOVAL OF SOME HEAVY METALS FROM GROUNDWATER USING MODIFIED SILICA NANOCOMPOSITES

**Student Name:** Md. Abu Taleb

**Supervised by**

Prof. Dr. Mohamed Abu El-Fetouh Barakat

Dr. Rajeev Kumar

## ABSTRACT

The discharge of heavy metal ions from various anthropogenic as well as natural sources has a severe impact on human health and environment. The excessive concentration of heavy metals (HMs) including Cu(II), Cr(VI), Fe(II) and Mn(II) can be harmful to water also remain a severe effect on the ecological cycle and human health. Many techniques have been applied to remove HMs from the aqueous system. Adsorption by modified nanomaterials is one of the most promising technique. Silica (SiO<sub>2</sub>)-based nanocomposites (silica polymers, silica metal oxides) have been explored for the various environmental applications including adsorption due to their unique characteristics.

In this thesis, multifunctional graphene oxide/silica@polyaniline (GO/SiO<sub>2</sub>@PANI) and silica/copperferrite/polyaniline (SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI) adsorbents were synthesized and characterized. The prepared nanocomposites were applied for the removal of Cu(II), Cr(VI), Fe(II), and Mn(II), ions, respectively, from groundwater and synthetic wastewater. The morphology and other structural properties of materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Brunauer -Emmett- Teller (BET) surface area, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared (FTIR). The synthesized adsorbents were evaluated in a batch adsorption process. Different factors affecting the adsorption process were investigated and found that studied metals adsorption was highly dependent on the solution pH, temperature and the initial metal ions concentrations.

The adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions in synthetic wastewater onto GO/SiO<sub>2</sub>@PANI composite was rapid and the optimum pH values were 5.3 and 3.0

for Cu(II) and Cr(VI), respectively. Classical isotherm models indicated that Langmuir and Freundlich fitted well Cu(II) and Cr(VI) adsorption data at 30, 40, and 50 °C. The monolayer adsorption capacities were 258.27–314.11 mg/g for Cu(II) and 512.47–540.17 mg/g for Cr(VI). On the other hand, ~96% of Cr(VI) ions and ~81% of Cu(II) ions adsorption efficiency was observed in groundwater sample within 5 hours of reaction time. The FTIR and XPS analysis revealed that the electrostatic interaction between the Cu(II) ions and the deprotonated GO/SiO<sub>2</sub>@PANI function groups played the main role in adsorption process. Hexavalent chromium was removed in the form of HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> via electrostatic interaction. The adsorption energies of Cr(VI) and Cu(II) were below 40 kJ/mol signifying endothermic process governed by physical interactions.

The adsorption of Fe(II), Cu(II) and Mn(II) from groundwater onto SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI was found to be ~ 78%, ~ 43% and ~ 42% of Fe(II), Cu(II) and Mn(II) ions within 5 hours, respectively. Moreover, the synthesized SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI was also evaluated for the adsorption of Fe(II), Mn(II) and Cu(II) ions from synthetic water solution at optimum operating factors. The results revealed that adsorption capacity of SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI for Fe(II), Mn(II) and Cu(II) was 320 mg/g, 296 mg/g, and 176 mg/g, respectively.

Regeneration studies of GO/SiO<sub>2</sub>@PANI and SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI showed that both of the adsorbents are excellent renewable materials and potential for further use for wastewater decontamination. Therefore, the GO/SiO<sub>2</sub>@PANI and SiO<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI both are considered and recommended as promising adsorbents for metal ions adsorption.