

M.Sc. thesis abstract**Zeolite –Nanoscale Water Treatment Residual Composite For Removal of Cadmium and Lead From Industrial Waste Water**

Safa Abd Elhamed Abd El Fattah Ramily*, Elsayed Ahmed Elkhatib, Ahmed Mohamed Mahdy, Ahmed Farid Saad

Soil and Water Sciences, Faculty of Agriculture, Alexandria University, Alexandria, Egypt.

ABSTRACT

Water pollution has an adverse effect on environment, and it can reflect dangerous results on human health. To overcome this emerging problem, researchers are still exploring different new technologies to improve water purification methods with low cost. The newly emerging nanotechnology provides a potential to purify water with high efficiency and reusability. Therefore, the main objective of this study was to evaluate the efficiency of a novel, inexpensive and eco-friendly nano-composite in removing selected heavy metals from contaminated wastewater. To achieve such objective, synthesis of nano-composite {Zeolite (Ze)-nano water treatment residual (nWTR)} was performed along with equilibrium, kinetics and thermodynamic studies of Cd and Pb sorption by the novel nano sorbent. The obtained results are:

- ❖ The nano-composite(Ze- nWTR) was successfully synthesized and characterized using X-ray powder diffraction (XRD)analysis and scanning electron microscopy spectroscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) for elemental analysis. The EDS analysis reveals that the major elements of nanocomposite (Ze - nWTR)are O, Mg, Al, Si and Fe and the minor elements of bentonite- are K and Ca.
- ❖ The EDS analysis reveals that the major elements of nano-composite (Ze-nWTR) are O, Si, C, Al and Fe, K, Na and they represent ~98% of total elements concentration. The minor elements of nanocomposite (Ze-nWTR) are Ca, Mg, Cu and Cr and represent 0.81, 0.51, 0.83 and 0.51 % respectively.
- ❖ The Cd / Pb sorption capacity of the three sorbents studied were in the order nano-composite (Ze-nWTR) > nWTR> zeolite).The shape of Ze-nWTR nano-composite and nWTR sorption isotherms are L 'type isotherm which reflects initial slope that doesn't increase with increasing contaminant concentration, while the shape of Cd sorption isotherm by zeolite was S-type isotherms which is characterized by increasing of the slope with increasing of contaminant concentration.
- ❖ Based on determination coefficient (R^2) values and standard error (SE) values, the experimental data for adsorption of Cd and Pb onto nWTR, Ze-nWTR nano-composite and zeolite fit better to Langmuir isotherm model than the other isotherm models used.
- ❖ Sorption kinetics of Pb/Cd by nWTR, and Ze-nWTR nano-composite studied exhibited an immediate rapid sorption by which > 90% of Pb/Cd was sorbed in the first 5 minutes and followed by slow sorption at 298K. The amount of Pb/Cd sorbed per unit mass of sorbent increases with increasing initial concentration of the Pb/Cd ions.
- ❖ Cadmium and lead sorption by the studied sorbents was best described by power function model as confirmed by the highest R^2 , and the lowest SE values suggesting that the dominant sorption mechanism could be chemisorption.
- ❖ FTIR spectroscopy technique revealed the participation of OH, O-Al-O, FeOH, and Fe OOH entities in the Pb/Cd adsorption processes on the Ze-nWTR nano-composites.
- ❖ With increasing the Ze- nWTR composite dosage, the Cd/ Pb removal increased due to a greater surface area which augments the number of active sites available for metal binding.
- ❖ The Cd/Pb removed from the single system by Ze-nWTR was higher than the amount of Pb removed from multi-element (Cd+Zn+Co+Ni) system due to the competition for the available binding sites of the nano-composite Ze-nWTR by the metal ions.
- ❖ The Ze- nWTR could be reused effectively for up to five adsorption cycles, which makes the sorption process economically and technically attractive because of less solid waste production.
- ❖ Increasing the pH may reduce the repulsive forces between the positively charged Cd/Pb ions and the nanoparticles' surface causing a higher % removal.
- ❖ The negative value of ΔG° Indicates the spontaneous nature of Pb/Cd sorption on Ze-nWTR nano-composite, whereas the positive values of ΔH° suggested that Pb/Cd sorption was endothermic in nature.

- ❖ The negative values of ΔS° suggest decreased randomness at the solid/solution interface and no significant changes occur in the internal structure of the adsorbent through Pb/Cd sorption on Ze-nWTR nano-composite.
- ❖ The efficiency of Ze-nWTR nano-composite for Pb/Cd adsorption under continuous flow conditions (flow rate was 3 mL min^{-1}) was $> 96\%$, for agricultural drainage and industrial discharge. The high rate of removal of the Ze-nWTR nano-composite suggested its potential to remove various toxic pollutants from the industrial and agricultural wastewater.

المخلص

إن تلوث المياه له تأثير الضار على البيئة وقد أدى إلى نتائج خطيرة على صحة الإنسان. للتغلب على هذه المشكلة يحاول الباحثون اكتشاف طرق وتقنيات جديدة لتنقية المياه الملوثة وتكون ممكنة وبتكلفة منخفضة. وقد وجد ان تقنية النانو يمكن استخدامها في تنقية المياه بكفاءة عالية وإعادة استخدام بكفاءة عالية. لذلك، كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة مركب نانو جديد وغير مكلف وصديق للبيئة في إزالة المعادن الثقيلة المختارة من مياه الصرف الصحي الملوثة. لتحقيق هذا الهدف، تم تخليق مركب النانو {زبوليت- مخلفات معالجة المياه النانومترية (nWTR)} ودراسة تجارب الإتنزان والحركية ودراسات الديناميكا الحرارية لإمتصاص الكاديوم والرصاص بواسطة مركب النانوالجديد. وفيما يلي النتائج التي تم الحصول عليها:

- ❖ تم تخليق مركب النانو (Ze- nWTR) بنجاح وتم وصفه باستخدام الأشعة السينية (XRD) وماسح الطيف المجهرى الإلكتروني (SEM) المجهز بمطياف تشتت الطاقة (EDS) للتحليل العنصري. أوضح تحليل EDS أن العناصر الرئيسية للمركب النانومتري (Ze - nWTR) هي O و Mg و Al و Si و Fe والعناصر الثانوية من البنتونيت K - و Ca.
- ❖ أوضح تحليل EDS أن العناصر الرئيسية للمركب النانومتري (Ze-nWTR) هي O و Si و C و Al و Fe و K و Na وهي تمثل $\sim 98\%$ من إجمالي تركيز العناصر. العناصر الثانوية للمركب النانومتري (Ze-nWTR) هي Ca و Mg و Cu و Cr وتمثل 0.81 و 0.83 و 0.51 و 0.51% على التوالي.
- ❖ كانت قدرة المواد الماصة تحت الدراسة على امتصاص الكاديوم / الرصاص هي مركب (Ze-nWTR) <nWTR> (الزبوليت) على التوالي. ومنحنى امتصاص مركب Ze-nWTR من النوع L الذى يعكس منحدرًا أوليًا لا يزداد مع زيادة تركيز الملوثات، في حين أن شكل ومنحنى امتصاص الكاديوم من الزبوليت كان من النوع S والذي يتميز بزيادة المنحدر مع زيادة تركيز الملوثات.
- ❖ استنادًا إلى قيم معامل الارتباط (R^2) وقيم الخطأ القياسي (SE)، فإن نموذج لانجموير كان هو الأفضل في وصف عملية امتصاص Cd و Pb على nWTR و المركب Ze-nWTR والزبوليت.
- ❖ أظهرت دراسة حركية امتصاص الـ Pb / Cd بواسطة nWTR، ومركب Ze-nWTR امتصاصًا سريعًا فورًا حيث تم امتصاص أكثر من 90% من Pb / Cd في الدقائق الخمس الأولى وتبعه الامتصاص البطيء عند درجة حرارة 298 كلفن.
- ❖ تزداد كمية Pb / Cd الممتص لكل وحدة كتلة من المادة الماصة مع زيادة التركيز الأولي لأيونات Pb / Cd.
- ❖ تم وصف امتصاص الكاديوم والرصاص بواسطة المواد الماصة التي تم دراستها بشكل أفضل بواسطة نموذج power function model وهذا ما أكدته القيم المرتفعة لـ R^2 والقيم المنخفضة لـ SE التي تشير إلى أن آلية الامتصاص السائدة يمكن أن تكون الامتصاص الكيميائي.

- ❖ أوضحت تقنية التحليل الطيفي لـ FTIR مشاركة مجاميع OH و O-Al-O و FeOH و Fe OOH في عملية امتزاز الـ Pb / Cd على مركبات النانو Ze-nWTR.
- ❖ زيادة جرعة Ze-nWTR المركبة أدت الى زيادة امتصاص الكاديوم / الرصاص بسبب زيادة عدد مواقع الإمتصاص المتاحة.
- ❖ إزالة الكاديوم / الرصاص من النظام الفردي بواسطة المركب Ze-nWTR كان أعلى من كمية الرصاص التي تم إزالتها من النظام متعدد العناصر (الكاديوم / الرصاص + الزنك + النحاس + نيكل) بسبب تنافس الأيونات المعدنية على مواقع الإمتصاص المتاحة في مركب Ze-nWTR.
- ❖ يمكن إعادة استخدام مركب Ze-nWTR بفعالية لمدة تصل إلى خمس دورات امتزاز ، مما يجعل عملية الامتصاص جذابة اقتصاديًا وتقنيًا
- ❖ زيادة الأس الهيدروجيني قد يقلل من قوى التنافر بين الشحنات الموجبة أيونات الكاديوم / الرصاص وسطح الجسيمات النانوية مما يؤدي الى زيادة النسبة المئوية للإزالة.
- ❖ زيادة درجة حرارة التفاعل من 287 إلى 307 كلفن ، يزيد من امتصاص الكاديوم على المادة الماصة المدروسة بسبب زيادة مواقع الربط النشطة المتاحة للامتصاص على سطح المادة الماصة.
- ❖ أظهرت دراسة الديناميكا الحرارية قيم ΔG° سالبة والتي تشير إلى الطبيعة التلقائية لامتصاص الكاديوم والرصاص على المادة الماصة مركب النانو (Ze-nWTR) . وتشير زيادة السالبة في قيم ΔG° مع زيادة قيم pH للمحلول إلى المزيد من الامتصاص مع زيادة قيم الأس الهيدروجيني من 4-9.
- ❖ تشير القيمة السالبة لـ ΔS° إلى الطبيعة العفوية لامتصاص Pb / Cd على مركب نانو- Ze-nWTR ، في حين أن القيم الإيجابية لـ ΔH° تشير إلى أن امتصاص Pb / Cd كان ماصًا للحرارة في الطبيعة.
- ❖ الإستخدام المتكرر لمركب النانو أظهر بوضوح أن الكاديوم والرصاص الممتص على مركب النانو لم يتغير بشكل كبير مما يكشف قابليته للتطبيق الإقتصادي في معالجة المياه.
- ❖ كانت كفاءة مركب النانو Ze-nWTR الامتصاص Pb / Cd في ظروف التدفق المستمر (كان معدل التدفق 3 مل / دقيقة) أكثر من 96% للصراف الزراعي والصناعي. اقترح المعدل العالي للإزالة لمركب نانو Ze-nWTR قدرته على إزالة الملوثات السامة المختلفة من مياه الصراف الصناعي والزراعي.