



Ege University



ENVIRONMENTAL PROTECTION: FROM SORBENTS TO MEMBRANES



KYIV 2016

**National Academy of Science of Ukraine
V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry
Ege University, Turkish Republic**

ENVIRONMENTAL PROTECTION: FROM SORBENTS TO MEMBRANES

**Edited by
Nalan Kabay
Yuliya Dzyazko
Müşerref Arda
Konstantin Kazdobin**

Referees: Semih Ötleş, Valerii Myronchuk, Idil Ipek, Valentina Sazonova

ART OK Publisher

KYIV 2016

УДК 544.018.2: 544.472.3 + 555.11+666.22

Колективна монографія «Environmental Protection: from Sorbents to Membranes» - під ред. проф. Н. Кабай, докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, проф. М. Арда, докт. хім. наук К.О. Каздобіна - 108 с.

Колективна монографія включає статті за матеріалами українсько-турецького семінару, який було проведено 11 листопада 2016 р. на базі Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за участю фахівців Егейського університету (Турецька республіка) та за підтримки Відділення хімії НАН України, Відділу міжнародних зв'язків НАН України, а також Наукової та Технічної дослідної Ради Турецької республіки TÜBİTAK. У монографії наведено результати досліджень, які направлені на вилучення токсичних і цінних компонентів із розчинів техногенного та природного походження, зокрема з біологічних рідин, із застосуванням сорбційних та мембранних методів. Результати робіт можуть бути застосовані у водопідготовці, хімічній, фармацевтичній, харчовій промисловості. Особливу увагу приділено синтезу нових матеріалів для процесів розділення та впливу структури цих матеріалів на їх функціональні властивості: проникну здатність, електропровідність, каталітичну спроможність тощо.

Монографія є корисною для фахівців в області мембранних та сорбційних технологій, а також для студентів вищих навчальних закладів.

Рецензенти: Проф. Утлеш Селіх (Егейський університет, Турецька республіка), докт. техн. наук Мирончук Валерій Григорович (Національний університет харчових технологій, Україна), докт. Іпек Іділь (Егейський університет, Турецька республіка), докт. хім. наук, проф. Сазонова Валентина Федорівна (Одеський Національний університет ім. І. І. Мечникова).

Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України (протокол № 15 від 19 жовтня 2016 р.).

ISBN 978-966-97621-2-2

© Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, 2016

© Колектив авторів, 2016

© V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS Ukraine, 2016

© Authors Team, 2016

© Егейський університет, Туреччина, 2016

© Колектив авторів, 2016

© Ege University, Turkey, 2016

© Authors Team, 2016

UDC 544.723+547.458

ADSORPTION OF DYES, HERBICIDES AND HEAVY METALS BY COMPOSITES OF SILICA WITH AMINO- AND SULFO CONTAINING POLYSACCHARIDES

T.M. Budnyak¹, V.A. Tertykh¹, M. Błachnio², A. Deryło-Marczewska²,
A.W. Marczewski²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine,
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv, Ukraine,*

e-mail: tetyanabudnyak@yahoo.com

²*Maria Curie-Skłodowska University,
Maria Curie Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland*

e-mail: mordenit@wp.pl

Abstract. Adsorption on polysaccharide derivatives can be a low-cost procedure of choice in water decontamination for extraction and separation of compounds, and a useful tool for protecting the environment. In current study, polysaccharides-silica composites were synthesized by sol-gel method, physical and chemical adsorption of chitosan and carrageenan by silica surface. Obtained adsorbents were applied to adsorption of highly toxic compounds: cationic and anionic dyes, herbicides and heavy metals.

Keywords: chitosan, carrageenan, dyes, herbicides, silica

Introduction. In recent years, the functional polymeric compounds are broadly used to modify the silica surface, which allows one to obtain the corresponding organo-mineral composites having sufficiently high capacity while maintaining good kinetic characteristics peculiar to inorganic adsorbents. In this respect, application for these purposes functional biopolymers, such as amino- and sulfo-containing polysaccharides chitosan and carrageenan, are of great interest [1,2]. Thus, abundant in nature polysaccharides as chitosan and carrageenan have good biocompatibility, a wide range of pH stability, expressed chelating properties. Furthermore, these biopolymers have opposite charge of functional groups what allows one to complement properties of polymers. From the other side, silica characterized by advanced surface stability in the acidic medium, acceptable kinetics, thermal stability, and resistance to microbial attack.

Experimental. Hybrid materials were prepared using various synthetic methods: adsorption and covalent binding of polymer on the silica, forming of inorganic matrix in polymer solution (sol gel method). The effect of route of polymer coating creation on thermal stability and ability to degradation, surface morphology, including pore size distribution and average surface area, as well as

other physicochemical characteristics of such hybrid biocomposites have been described.

Results and discussion. It was found that physically adsorbed on the silica surface chitosan and carrageenan are effective as adsorbents with respect to highly toxic contaminants such as heavy metals, synthetic cationic and anionic dyes and herbicides from aqueous solutions, what is crucial in the development enterosorbents or adsorbents for water treatment. The hybrid biocomposite chitosan-silica gel was applied to study adsorption of sulfonated azo dyes. It was found that this composite is effective towards next dyes: Orange II and Acid Orange 8 (0.20 mmol/g), Orange G (0.12 mmol/g), Acid Red 88 (0.48 mmol/g) and Acid Red 1 (0.09 mmol/g).

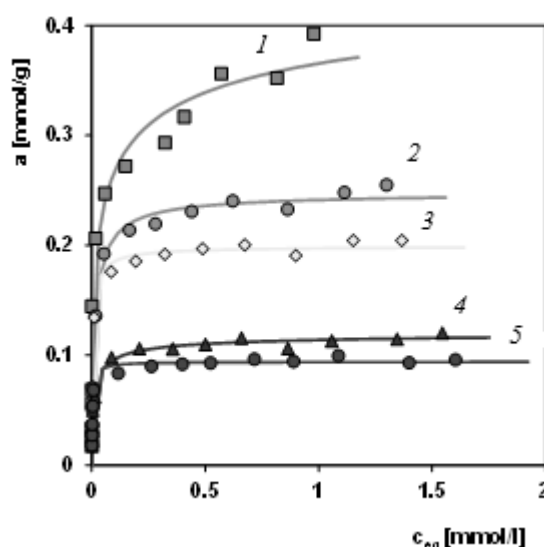


Fig. 1. Comparison of Isotherms of the Dyes on the Chitosan-silica gel composite: Acid Red 88 (1), Orange II (2), Acid Orange 8 (3), Orange G (4), Acid Red 1(5).

The influence of temperature to the ability of synthesized composites to adsorb Acid Orange 8 dye was studied (Fig. 2). The strong decrease of adsorption with temperature increase was observed. Maximum adsorption capacity at 5°C determined from the Langmuir-Freundlich equation is about one third higher than the value at 45°C obtained. The estimated thermodynamics parameters ΔG° , ΔH° , and ΔS° for the system Acid Orange 8 dye – chitosan-fumed silica adsorbent at 5 °C, 25 °C and 45 °C confirmed the exothermic and spontaneous character of the adsorption process. The kinetics study was shown that 10 minutes (at 45°C) and 20 minutes (at 25°C) is enough to achieve 50 % of dye removal, and 6 hours of the process is enough for achieving the adsorption equilibrium at those temperatures. Fast kinetic in the range of temperature 25°C – 45°C favors to use adsorption on these type of composites as a preliminary technics in wastewater treatment plant. The applying obtained results to several kinetics models, such as first-order equation, pseudo-first order equation, second-order equation, pseudo-second order equation, mixed 1,2-order equation

and multi-exponential equation, was shown very good correlation between experimental data and multi-exponential equation.

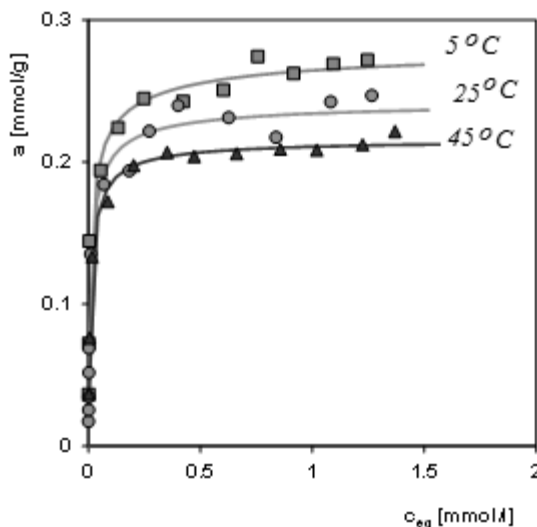


Fig. 2. *Temperature Effect on Adsorption of Acid Orange 8 from Aqueous Solutions on Composite Chitosan-Fumed Silica at Various Temperatures.*

Biohybride carrageenan-fumed silica has shown the highest adsorption capacity towards cationic synthetic dyes: Bismark Brown (0.54 mmol/g), Acridine Orange (0.88 mmol/g), Malachite Green (0.55 mmol/g), Methylene Blue (0.61 mmol/g), Crystal Violet (0.52 mmol/g). The study of adsorption of herbicides has shown that composite chitosan-fumed silica could adsorb up to 0.31 and 0.35 mmol/g of 4-chlorophenoxyacetic and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, respectively.

The composite synthesized by covalent binding of chitosan on the silica surface was found to show high adsorption activity with respect to milligram amounts of toxic metal oxoanions and moderately adsorbed cations. Thus, the composite extracted metal ions Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) with adsorption capacity range from 0.03 mmol/g for Fe(III) to 0.17 mmol/g for Zn(II) in the neutral medium, and adsorbed oxoanions V(V) and Mo(VI) from the acidic medium with adsorption capacity 1.6 and 1.5 mmol/g, respectively, and 0.5 mmol/g for Cr(VI) at neutral pH. Moreover, it was found that after functionalization of the surface of organomineral composite with iodoacetic acid, adsorption capacity are highly increased with respect to studied cations of heavy metals up to the range from 0.14 mmol/g for Pb(II) to 0.60 mmol/g for Zn(II) in the neutral medium.

Conclusions. It was found that the biocomposites based on polysaccharides, such as chitosan, carrageenan and silica are effective as adsorbents with respect to highly toxic contaminants such as synthetic cationic and anionic dyes, herbicides, and heavy metals from aqueous solutions, what is crucial in the development enterosorbents or adsorbents for water treatment.

Acknowledgements. The research leading to these results was financed from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013/ under REA grant agreement No° PIRSES-GA-2013-612484.

References

1. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 38–70.
2. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 209. P. 172–184.

УДК 544.723+547.458

АДСОРБЦІЯ БАРВНИКІВ, ГЕРБІЦИДІВ ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ КОМПОЗИТАМИ КРЕМНЕЗЕМУ З АМІНОВМІСНИМИ ТА СУЛЬФАТНИМИ ПОЛІСАХАРИДАМИ

**Т.М. Будняк¹, В.А. Тьортих¹, М. Блахньо², А. Дерило-Марчевська²,
А.В. Марчевський²**

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17,
03164 Київ, Україна

e-mail: tetyanabudnyak@yahoo.com

²Університет Марії Кюрі Склодовської, пл. М. Кюрі Склодовської 2,
20-031 Люблін, Польща

e-mail: mordenit@wp.pl

Резюме. Адсорбція похідними полісахаридів може застосовуватися як дешевий метод очистки води та як корисний інструмент для захисту навколишнього середовища. У цьому дослідженні композити полісахарид-кремнезем були синтезовані шляхом застосування золь-гель методу, фізичної і хімічної адсорбції хітозану і каррагинану поверхнею кремнезему. Екстракція високотоксичних сполук: катіонних і аніонних барвників, гербіцидів і важких металів синтезованими адсорбентами була досліджена.

Ключові слова: хітозан, каррагинан, барвники, гербіциди, кремнезем.