



*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

Коллективна 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.

Коллективна 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. Саконова 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

© Коллектив авторів, 2016

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

© Authors Team, 2016

© Егейський університет, Туреччина, 2016

© Коллектив авторів, 2016

© Ege University, Turkey, 2016

© Authors Team, 2016

UDC 544.723+544.726

## **REMOVAL OF Pb (II) IONS FROM WATER SOLUTIONS WITH ION EXCHANGE RESINS, OXIDES AND HYBRID SORBENTS**

**T.V. Maltseva, K. O. Kudelko, E.A. Kolomiets**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS Ukraine,  
Palladin Ave. 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine*

*e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)*

**Abstract.** *The (hydr)oxides with chemical composition  $Mn_{0-1}M_{1-0}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M = Zr$  (IV),  $Ti$  (IV),  $Sn$  (IV),) and predomination of negative surface charge were synthesized by sol-gel precipitation. The surface properties of (hydr)oxides were characterized by acid-base titration and adsorption/desorption of nitrogen. The organic-inorganic hybrid materials with sorption affinity for ions of Pb (II) have been obtained by introducing of hydroxides in organic matrix. The value of the distribution coefficient of Pb (II) ions on some materials reaches  $10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .*

**Keywords:** *sorbents, organic-inorganic hybrid, lead ions, distribution coefficient.*

**Introduction.** Man-made sources of lead pollutions include: emissions of products formed during high-temperature processes, the exhaust gases of internal combustion engines, waste water, mining and processing of metals, transportation, abrasion resistance and its dispersion during the operation of machines and mechanisms. Only as a result of metallurgical plants the Earth's surface annually receives not less than 89 thousand tons, with the exhaust gases of about 260 thousand tons. [1]. Most perspective sorbents for heavy metal ions removal are inorganic nanoscale materials which can be obtained by sol-gel method.

This research devoted, at first, to a synthesis of individual and double inorganic and hybrid organic-inorganic compounds with predetermined surface properties and, at second, to their applications in environment, namely, for removal heavy metals from diluted water solutions. In literature, there are several researches about high selectivity of this group of individual hydroxides (Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV)) towards toxic multivalent metal ions [2]. The addition of individual hydroxides to a proton-donor oxide matrix should obtain the materials with predomination of negative surface charge. The affinity of such materials to heavy metal ions is expected to be stronger in comparison to individual hydrated oxides. In addition, the introduction of "acid" (hydr)oxides in organic cation-exchange matrix should result in a high affinity of such hybrid materials to multicharged cations.

**Experimental.** *Synthesis.* The individual, double (hydr)oxides and hybrid organic-inorganic materials were synthesized by sol-gel precipitation with usage

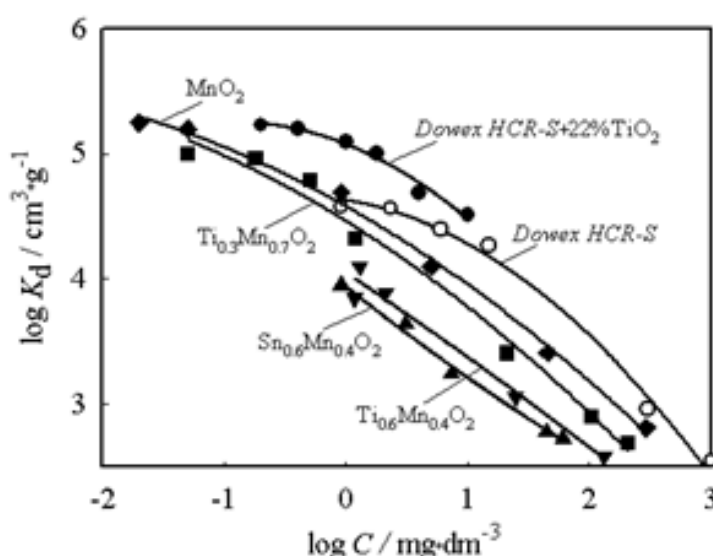
of salts and ammonia. The chemical composition of the (hydr)oxides was determined by analytical methods.

*Surface area.* The nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured at 77.4 K using the “AUTOSORB-NOVA-6” instrument (by Quantachrome ) after outgassing the samples at 463 K for 20 h. The surface area was calculated by the BET (Brunauer–Emmett–Teller) method. The pore volume and the pore size distribution were calculated by the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) and DFT (density functional theory) methods.

*Adsorption properties.* For adsorption tests, 0.5 g of adsorbents were contacted with 50-200 mL of M (II) solutions having different concentrations in “Elpan type-375” shaker for 24 h. Adsorption from aqueous solution of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  was studied in the range of  $1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  M. The samples were filtered prior to analysis to determine the concentration of the Pb (II) ions. The initial and equilibrium concentration of Pb (II) ions was determined by atomic adsorption spectroscopy. Final pH values of the solutions were measured using laboratory type pH-meter “I-160 M”. Adsorption capacity ( $Q$ ) and distribution coefficient ( $K_d$ ) were calculated.

**Results and discussion.** The surface properties of inorganic individual and double (hydr)oxide adsorbents found to be as follow: PZC values in 0.12 M  $\text{KNO}_3$  vary from 3.5 ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) to 6.3 ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); value of the surface area is varied from 53 ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) to  $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $\text{Mn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). The pore size is between 1.7-2.1 nm and micro pore percent is between 3-80. All inorganic adsorbents show predominant cation-adsorptive properties in I-I and II-I salts.

Figure 1 shows the results of investigation on adsorption of Pb (II) ions. It can be concluded from obtained data that several investigated adsorbents can remove Pb (II) ions from much diluted solutions.



**Fig. 1.** Removal of Pb (II) Ions from  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Solutions by Organic, Inorganic and Hybrid Adsorbents (in Logarithmic Coordinates).

## *Environmental Protection: from Sorbents to Membranes*

Table 1 presents distribution coefficient of Pb (II) ions in 0.1-1.0 mg·dm<sup>-3</sup> equilibrium solution for all adsorbents which have been studied.

**Table 1.** Distribution Coefficient of Pb (II) Ions in 0.1-1.0 mg·dm<sup>-3</sup> Solution

Adsorbent ( $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )	$K_d \cdot 10^{-4} \pm 0.5 \cdot 10^{-3}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	pH $\pm 0,3$
ZrO <sub>2</sub>	0.5	3.4
SnO <sub>2</sub>	0.2	2.2
TiO <sub>2</sub>	2.0	4.2
MnO <sub>2</sub>	10.0	1.9
Mn <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>	0.9	3.8
Mn <sub>0,4</sub> Sn <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>	0.8	2.5
Mn <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>	1.0	4.5
Mn <sub>0,7</sub> Ti <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub>	10.0	4.0
<i>Dowex HCR-S</i>	7.0	4.8
<i>Dowex HCR-S+12%SnO<sub>2</sub></i>	10.0	3.6
<i>Dowex HCR-S+44%SnO<sub>2</sub></i>	14.0	3.0
<i>Dowex HCR-S+22%TiO<sub>2</sub></i>	12.0	4.3

The most promising adsorptive materials for the removal of Pb (II) ions are inorganic adsorbents which are hydrated MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>0,7</sub> Ti<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>; hybrid adsorbents which are *Dowex HCR-S+12%SnO<sub>2</sub>*, *Dowex HCR-S+44%SnO<sub>2</sub>*; *Dowex HCR-S+22%TiO<sub>2</sub>*.

In the study of the absorption of Pb (II) ions from dilute solutions on the organic cation exchanger *Dowex HCR-S*, the local area of non-exchange electrolyte absorption was observed on adsorption isotherm. That is why in spite of high values of distribution coefficients which are closed to ones for inorganic adsorbents. So that it can be concluded that organic resins are not selective.

**Conclusions.** The (hydr)oxides with predomination of negative surface charge and chemical composition Mn<sub>0,1</sub>M<sub>1,0</sub>O<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, where M = Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV) were synthesized by sol-gel precipitation. The surface properties of (hydr)oxides were characterized by acid-base titration [3] and adsorption/desorption of nitrogen. PZC values in 0.12 M KNO<sub>3</sub> vary from 3.5 to 6.3. The value of the surface area is varied from 53 to 260 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. The pore size is between 1.7-2.1 nm and micro pore percent is between 3-80. By introducing of (hydr)oxides in organic matrix, organic-inorganic hybrid materials with a sorption affinity for ions of Pb (II) has been obtained. The distribution coefficients  $K_d$  of Pb (II) ions were calculated from adsorption isotherms. The application of such inorganic and organic-inorganic hybrid materials for the removal of Pb(II) ions from dilute solutions has showed promising results. The most promising adsorptive materials among the adsorbents tested are inorganic adsorbents such as hydrated MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>0,7</sub> Ti<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>; hybrid adsorbents such as *Dowex HCR-S+12%SnO<sub>2</sub>*, *Dowex HCR-S+44%SnO<sub>2</sub>*; *Dowex HCR-S+22%TiO<sub>2</sub>*.

**References**

1. Lead Standard in Drinking Water // Scientific Committee on Health and Environmental Risks, P. 12, [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/environmental\\_risks/docs/scher\\_o\\_128.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_128.pdf).
2. Lefavre G., Kneppers J., Fedoroff M. Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy // J. Coll. Int. Sci. 2008. V. 327. P. 15-20.
3. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update // J. Coll. Int. Sci. 2004. V. 275. P. 214–224.

УДК 544.723+544.726

**Видалення іонів свинцю з водних розчинів з використанням органічних, оксидів та гібридних сорбентів**

**Т.В.Мальцева, К.О. Куделко, Е.А. Коломієць**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
пр. акад. Палладіна, 03142 32/34 Київ, Україна  
e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)*

**Резюме.** (Гідр)оксиди з хімічним складом  $Mn_{0.1}M_{1.0}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M = Zr$  (IV),  $Ti$  (IV),  $Sn$  (IV)) та переважно негативним поверхневим зарядом синтезовано золь-гель осадженням. За допомогою методів кислотно-основного титрування та адсорбції/десорбції азоту досліджено властивості поверхні (гідр)оксидів. Введення частинок (гідр)оксидів в органічну матрицю призвело до отримання органо-неорганічних гібридних матеріалів з адсорбційною спорідненістю до іонів  $Pb(II)$ . Визначено значення коефіцієнту розподілу  $Pb(II)$  іонів на деяких матеріалах і досягає  $10^5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

**Ключові слова:** сорбенти, органо-неорганічні гібридні, іони свинцю, коефіцієнт розподілу.