

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education & Scientific Research  
University of Technology  
Building and Construction Engineering Department



# Removal of Arsenic from Aqueous Solution by using Bentonite and Polypyrrole Composites

A THESIS

SUBMITTED TO THE BUILDING AND CONSTRUCTION  
ENGINEERING DEPARTMENT OF THE UNIVERSITY OF  
TECHNOLOGY IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE  
REQUERIMENTS FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN ENVIRONMENTAL ENGINEERING

By

**Noor Zakaria Yahia Naji**

Supervised by

**Assist. Prof. Dr. Faris Hamoodi Al-ani, University of  
Technology**

**Assist. Prof. Dr. Fadhil A. Rasin, University of Baghdad,  
Colloge of science**

58-M-2015

2015

314

## *Abstract*

In this research, preparation of activated bentonite and polypyrrole composites as adsorbents are discussed and the capability of separation of arsenic ions from aqueous solution are studied.

The use of Iraqi bentonite and polypyrrole composites for the removal of arsenic is investigated. Bentonite clay from (Qara Tappah) region is selected for this study because it is pure clay with high surface area. bentonite clay has been treated to be converted from not activated bentonite to activated bentonite by using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  with concentration ratio (7.5 %) under limited conditions of activation, extraction and drying. Characterization of not activated bentonite and activated bentonite has been performed by X-ray diffraction (XRD). The results show that after bentonite activation, the basal spacing  $d(001)$  has been decreased in its value as a function of ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / bentonite) activation ratios. The calculated basal spacing  $d(001)$  for Qara Tappah bentonite is 14.456 °A, whereas under 7.5 g soda: 100 g bentonite, the value became 12.679 °A. The reason behind these results is due to the replacement of Ca ions by Na ions in the interlayer of montmorillonite structure, So Na-bentonite is formed.

In this study, it is found that the removal efficiency of arsenic by non-activated bentonite is 99.1%, while the removal efficiency by activated bentonite is 99.5%.

Also the conductive polypyrrole composites are prepared using non-activated bentonite, activated bentonite and different surfactants such as poly(vinyl alcohol) and poly(ethylene glycol) in the presence of  $\text{FeCl}_3$  as an oxidant respectively. The products are investigated in term of chemical structure with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Characterization of polypyrrole and bentonite composite by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Results show that polypyrrole is

inserted between bentonite atomic planes. Intercalated bentonite surfaces are covered by conductive polypyrrole particles with uniform size and arrangement, which increase the adsorption capacity of the composite. The characterization of polypyrrole / Polyethylene glycol composite, polypyrrole / Polyvinyl alcohol composite by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) shows the successful incorporation of surfactants (PEG ( $M_w=4000,20000$ ), PVA ( $M_w=14000$ )) in to the polypyrrole structure.

The removal efficiency of arsenic by using polypyrrole composites listed in the table below:

Type of adsorbent	Removal efficiency (%)
Polypyrrole / PVA ( $M_w=14000$ ) composite	90
Polypyrrole / PEG ( $M_w=4000$ ) composite	99.6
Polypyrrole / PEG ( $M_w=20000$ ) composite	92.7
Polypyrrole / non-activated bentonite	99.7
Polypyrrole / activated bentonite	97

The adsorption of Arsenic from adsorbents, which is prepared from aqueous solution, has been investigated in batch adsorber. The batch adsorber is used to determine the equilibrium isotherms data. Adsorption isotherm of arsenic onto adsorbents in batch adsorber has been determined and correlated with the Langmuir, Freundlich and BET isotherm models. The data for adsorption of arsenic on composite of PPY with PEG ( $M_w=20000$ ) and composite of PPY with soda bentonite are found to fit all isotherm models.

The monolayer capacity,  $q_m$ , for composite of PPY with PVA ( $M_w=14000$ ) is found to be 0.186 which is higher than the values of  $q_m$  for other adsorbents, indicating that the adsorptive capacity of PPY with PVA ( $M_w=14000$ ) composite is higher than the other types of adsorbents. The same results can be obtained from (Freundlich isotherm), where it can be

seen that the values of  $k_f$  for composite of PPY with PVA ( $M_w=14000$ ) is 6.015, which is higher than the values of  $k_f$  for other adsorbents. This supports the above finding, that composite of PPY with PVA ( $M_w=14000$ ) has higher capacity. And the composite of PPY with Soda bentonite has a maximum surface area  $43.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , indicating that the composite of PPY with Soda bentonite has higher capacity ( $Q^0=0.285$ ) in BET isotherm model. The isotherm having the highest  $x/m$  value- as extrapolated to  $C_0$  represents the preferred adsorbent. Composite of PPY with PVA ( $M_w=14000$ ) has higher  $(q_e)c_0$  value (0.741).

Finally, The experimental equilibrium isotherm data are found to be of a favorable type and fitted Langmuir isotherm model better than the other isotherm models.

## الخلاصة

تم في هذا الرسالة تحضير البنتونايت المنشط و مركبات البولي بايرونل كمواد مازة تم مناقشتها ومعرفة قدرتها على فصل ايونات الزرنيخ من المحلول المائي الذي تم دراسته.

تم التحقق من البنتونايت العراقي و مركبات البولي بايرونل المستخدمه لازاله الزرنيخ. و قد تم اختيار طين البنتونايت من منطقه قره تبه لهذه الدراسه لانه طين نقي و يمتلك مساحه سطحيه عاليه. حيث تمت معالجه طين البنتونايت العراقي (بنتونايت منطقه قره تبه) لتحويله من نوع بنتونايت غير منشط الى بنتونايت منشط و ذلك باستخدام كاربونات الصوديوم و بنسبه تركيز (٧,٥%) تحت ظروف تنشيط و استخلاص و تجفيف محده. وان خصائص البنتونايت غير المنشط و البنتونايت المنشط تم الحصول عليها بواسطه تقنيه حيود الاشعه السينيه (XRD). وتبين النتائج انه بعد التنشيط قيمه d(001) تزداد كداله لنسبه التنشيط. حيث وجد ان d(001) لبنتونايت قره تبه ( $14,456^{\circ}A$ ) ، في حين عند اضافته ٧,٥ من الصودا الى : ١٠٠ غرام من البنتونايت ، تصبح قيمته ( $12,679^{\circ}A$ ) ، السبب خلف هذه النتائج تأتي من استبدال ايونات الكالسيوم بايونات الصوديوم في الطبقات البينييه لتركيب المونتموريلونايت، مكونا البنتونايت الصوديومي.

و قد وجد بان كفاءه ازاله الزرنيخ باستخدام البنتونايت غير المنشط هي ٩٩,١% ، بينما كفاءه ازالته باستخدام البنتونايت المنشط هي ٩٩,٥%.

ايضا تم تحضيرمركبات البولي بايرونل الموصله باستخدام البنتونايت غير المنشط، البنتونايت المنشط، و مختلف الانواع من عوامل تنشيط السطح مثلا بولي فاينيل الكحول و بولي اثلين كلايكل على التوالي بوجود كلوريد الحديد الثلاثي كعامل اكسده. و تم التحقق من التركيب الكيميائي لهذه المركبات باستخدام مطيافيه الاشعه تحت الحمراء(FTIR). وتم ايجاد خصائص مركب البولي بايرونل بنتونايت باستخدام مطيافيه الاشعه تحت الحمراء. حيث تشير النتائج الى ان البولي بايرونل تم انتشاره بين المستويات الذريه للبنتونايت. و قد غلفت سطوح البنتونايت المقمه بجزيئات البولي بايرونل الموصله بحجم و ترتيب واحد ، و بذلك تزداد قابليه الامتزاز لهذه المركبات. و ان خصائص مركب البولي بايرونل/ بولي اثلين كلايكل ، مركب البولي بايرونل/ بولي فاينيل الكحول باستخدام مطيافيه الاشعه تحت الحمراء تظهر اندماج عوامل تنشيط السطح

PVA (Mw=14000)، 20000، (PEG (Mw=4000) في تركيب البولي بايرونل.

كفاءة ازاله الزرنوخ بأستخدام مركبات البولف بافروول مدرجه فف الءءول اءناه:

كفاءة الازاله (%)	أنواع المواد المازة
٩٠	مركب بولف بافروول/بولف فافنفل الكءول (الوزن الءزئف=١٤٠٠٠)
٩٩,٦	مركب بولف بافروول /بولف اءلفن كلافكول (الوزن الءزئف=٤٠٠٠)
٩٢,٧	مركب بولف بافروول/ بولف اءلفن كلافكول (الوزن الءزئف=٢٠٠٠٠)
٩٩,٧	مركب بولف بافروول / البءنءونافء عفر المنشء
٩٧	مركب بولف بافروول/ البءنءونافء المنشء

وءءء ءراسة ازاله الزرنوخ من الماء بواءفه الاءراز بأسءءءام المماءزاء الءف ءم ءءضفرها مسبقا بأسءءءام ءءارب الءفعاء. ءم اءراء ءءارب الءفعاء للءصول على ءوابء ءءوازن و ان افسوءءفرم اءماءز الزرنوخ على المماءزاء بأسءءءام ءءارب الءفعاء ءم ءءءفءه بواءفه موءفل لاءكمافر ، فرفنءلء ، BET. و ان البفاناء الءف ءم الءصول عففها من اءماءز الزرنوخ على مركب بولف بافروول/ بولف اءلفن كلافكول ( الوزن الءزئف=٢٠٠٠٠) و مركب بولف بافروول / البءنءونافء الصوءفومف وءءء بانها ءناسب ءمفء نماءء الاءزوءفرم.

و ءء وءء بان سعه الطبقة الاءاففه،  $q_m$  ، لمركب بولف بافروول/ بولف فافنفل الكءول ( الوزن الءزئف=١٤٠٠٠) ءساوف ٠,١٨٦ ، اف انها اعلى من قفم  $q_m$  للمماءزاء الاءرف، وهذا فشففر الى ان سعه الاءماءز لهذا المركب اعلى من سعه الاءماءز لاءنواع المماءزاء الاءرف. و نلاءء ءصولنا على نءاءء مماءله عءء اسءءءام فرفنءلء افزوءفرم، ءفء وءء بان قفم  $k_f$  لمركب بولف بافروول / بولف فافنفل الكءول ( الوزن الءزئف=١٤٠٠٠) هف ٦,٠١٥ ، اف انها اعلى من قفمه الـ  $k_f$  للمماءزاء الاءرف. النءاءء الءف ءم الءصول عففها اعلاه ءؤءء بان مركب بولف بافروول / بولف فافنفل الكءول ( الوزن الءزئف=١٤٠٠٠) له اعلى سعه اءماءز. و ان مركب بولف بافروول / البءنءونافء الصوءفومف فمءلك اعلى مساحه سءففه ٤٣,٩ م/ءرام ، و هذا ما فؤءء ءصول هذا المركب على اعلى سعه  $Q^0$  ءساوف ٠,٢٨٥ عءء اسءءءام BET موءفل. الاءزوءفرم ءمءلك اعلى قفمه للـ  $x/m$  - كاسءنءباط اسءءءم ءءركفز الاءءءافف لفمءل افصل مماءز. ءفء وءء بان مركب بولف بافروول / بولف فافنفل الكءول ءقق اعلى قفمه للـ  $(q_e)c_0$  وهف (٠,٧٤١ ملءرام/ملءرام).

اءفراء، ءم مطابفة النءاءء العملفه لءءربة الاءزان مع الموءفلاء المسءءءمه ووءء هناك ءطابق ءفء مع موءفل لاءكمافر للانءمه المفرفه و الءف ءشففر الى ان عملفه الاءماءز هف عملفه ففزفاوفه.



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
الجامعة التكنولوجية  
قسم هندسة البناء والإنشاءات

## إزالة الزرنيخ من المحاليل المائية باستخدام البنتوناييت و البولي بايرول و مركباته

رسالة مقدمة إلى قسم هندسة البناء والإنشاءات في الجامعة التكنولوجية  
و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم هندسة البناء والإنشاءات  
(هندسة البيئة)

من قبل

**نور زكريا يحيى ناجي**

بإشراف

أ.م.د. فارس حمودي العاني، الجامعة التكنولوجية

أ.م.د. فاضل عبد رسن، جامعه بغداد، كلية العلوم

٢٠١٥