

Institute of Crop Science  
University of Hohenheim

Fertilisation and Soil Matter Dynamics

**Prof. Dr. Torsten Müller**

**Removal of organic and inorganic pollutants from aqueous  
solutions by organically modified clayey sediments**

Dissertation

Submitted in fulfillment of the requirements for the degree  
"Doktor der Agrarwissenschaften"

(Dr. sc. agr. / Ph.D. in Agricultural Sciences)

to the

Faculty of Agricultural Sciences

Presented by

**Dalia Mohamed Fahmy Mubarak**

from Egypt

2012

## Summary

Re-use of agricultural drainage water and industrial wastewater is one of the adopted strategies in different countries to close the gap between water resources and water demands. Drainage and industrial wastewater contain varieties of toxic pollutants that can potentially cause hazard on humans and environment. Although adsorption techniques are considered one of the proper methods for the wastewater treatments, economic aspect is a crucial factor for the broad application of such technique.

Addressing this, the thesis concerns on proposing sorbents having the potential to remove heterogeneous pollutants simultaneously, particularly taken in consideration the limited resources in developing and emerging countries, in this study exemplified for Egypt. For this purpose, natural clayey sediments as cheap and environmentally friendly materials were used in combination with various organic modifiers to produce of organically modified clayey sediments (OMCs). In contrast to the natural clayey sediments, OMCs are expected to have the ability to remove heterogeneous pollutants including anionic and cationic as well as organic and inorganic pollutants. The sorbability and desorbability characteristics of OMCs were investigated for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  (cationic-),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (anionic-) and metalaxyl-m (MM; organic-pollutants).

The basic clay materials in OMCs were naturally occurring kaolinitic (kao sediment) and bentonitic (bent sediment) clayey sediments distributed widely in Egypt. Different concentrations of the organic modifiers L-Carnitine (Carnitin), L-Cystine dimethyl ester (Cys\_ester), Methyltriphenyl-phosphonium (MTP) or Hexadecyltrimethyl-ammonium (HDTM) were employed. The modification of natural clayey sediments with organic modifiers increased the organic carbon contents of OMCs following the order Carnitin < Cys\_ester < MTP < HDTM. OMCs based on bent sediments had a higher loading of the organic modifiers than those based on kao sediments and the loading increased with increasing the used concentrations of the organic modifiers. To characterize and confirm the modification of OMCs, the prepared materials were analyzed by mid infrared spectroscopy (MIRS). The obtained spectra showed shifting of the vibration bands of the natural clayey sediments, and depicted the characteristic vibrations bands of the organic modifiers, indicating the interaction between the natural clayey sediments with the organic modifiers and the

successful loading. Further analysis by X-ray diffraction showed that the modification of OMCs based bent sediments with MTP or HDTM caused an expansion of the interlayer spacing of the clay from 14.5 Å to 17.1 or 19.7 Å, respectively; reflecting a bilayer or pseudo-trimolecular arrangements of MTP or HDTM, respectively, in the clays interlayer. The loading ratios of the organic modifiers on OMCs as a percentage of the CEC of the natural clayey sediments were also calculated.

Following the characterization of OMCs, screening experiments were conducted to select the suitable concentration of each organic modifier to be loaded in order to achieve the highest removal of heavy metals. The results showed that loading of OMCs based on kao sediments by HDTM and Carnitin at concentrations equal to or higher than 71 and 8 % of the CEC of the natural kao sediment, respectively, caused no relevant differences in the sorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  compared to natural kao sediment. However, the loading of Cys\_ester and MTP at concentrations equal to 38 and 21 % of the CEC or higher increased the sorption of those metal ions. Remarkable enhancements in the sorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  were obtained by the modification of OMCs based kao sediments with HDTM and Cys\_ester. The outcome from these screening experiments with OMCs based bent sediments can be concluded as follow: HDTM and MTP at loading concentrations > 50 % of the CEC of the natural bent sediments were able to remove all  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from the solutions. However, increasing the loading concentration of Cys\_ester decreased the sorption of those metal ions as compared to natural bent sediment. OMC modified with Carnitin at loading concentration up to 21 % of the CEC was able to remove 84 % of  $\text{Cd}^{2+}$  and 100 % of  $\text{Pb}^{2+}$  from the solutions but a further increase of Carnitin loading decreased the sorption of the metal ions. The OMCs modified with HDTM and Cys\_ester were very efficient in removing  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  from the solutions and the removal increased with increasing loading concentrations of the organic modifiers.

The OMCs based on bent sediments loaded with HDTM, MTP, Carnitin and Cys\_ester at loading concentrations equal to 102, 79, 18 and 66 % of CEC of the natural bent sediments, respectively, and in addition OMC loaded with Humic acid (HA), were selected as promising sorbents to test the sorbability and desorbability of OMCs with respect to the pollutants. The sorption processes were investigated as function of the metal concentration, sorption time, the initial solution pH and the electrolyte concentration. OMCs modified with HDTM, MTP, HA and Carnitin showed high sorbability for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . However, OMCs modified with Cys\_ester

displayed the best sorbent for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . OMCs were successful to remove almost all  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  from the solutions at wide ranges of pH; 4-8 and 4-6, respectively, while the optimum for the sorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  was pH 4. The Langmuir model described adequately the observed sorption data of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on all sorbents and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  on OMC modified with Cys\_ester better than the Freundlich model. The sorption followed the pseudo second order kinetics with the rate constants demonstrating faster sorption on OMCs with Carnitin and HA for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  and faster sorption on OMCs with MTP and Cys\_ester for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Sorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , particularly on OMCs with Carnitin and HA, were decreased with increasing electrolyte concentrations. Whereas, increasing the electrolyte concentrations enhanced the sorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  to OMC with Cys\_ester. OMCs showed ability to release the sorbed heavy metals, which shows the potential for re-using.

The presence of other solutes in the binary and ternary component systems strengthened the sorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  on OMCs based bent sediments with HDTM and MTP and enhanced the sorption of MM on OMCs with Cys\_ester and MTP. Competition phenomena were recorded for the sorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and MM on OMC with HDTM. No competition behaviours were observed in the sorption of the tested pollutants on OMC with Cys\_ester. OMCs with HDTM, MTP and Cys\_ester were able to remove  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and MM simultaneously from the binary and ternary component systems. The results indicate the prospective application of the OMCs in the treatments of natural agricultural drainage water and industrial wastewater.

## Zusammenfassung

In verschiedenen Ländern ist die Nutzung landwirtschaftlichen Dränagewassers und industriellem Abwasser eine etablierte Methode um die Diskrepanz zwischen Wasserressourcen und -verbrauch zu überbrücken. Diese Wasserquellen enthalten eine Vielzahl toxischer Schadstoffe die die menschliche Gesundheit sowie die Umwelt beeinträchtigen können. Auch wenn Sorptionsverfahren als für die Aufbereitung dieser Wasserquellen geeignet betrachtet werden, ist der ökonomische Faktor ausschlaggebend für den Einsatz dieser Verfahren. Die vorgelegte Arbeit beschreibt, unter Berücksichtigung der begrenzten Ressourcen in Entwicklungs- und Schwellenländern, Sorptionsmittel, die die Fähigkeit aufweisen verschiedene Schadstoffe gleichzeitig dem Wasser zu entziehen.

Zur Herstellung der Sorptionsmittel wurden natürliche tonige Sedimente, als kostengünstige und umweltfreundliche Materialien, in Kombination mit verschiedenen organischen Modifikatoren verwendet um "organisch modifizierte tonige Sedimente" (organically modified clayey sediments: OMCs) zu erzeugen.

Im Vergleich zu natürlichen tonigen Sedimenten sollen OMCs die Eigenschaft aufweisen verschiedenartige organische Schadstoffe, einschließlich anionischer, kationischer, organischer und anorganischer Schadstoffe zu sorbieren. Die Sorptions- und Desorptionseigenschaften der OMCs wurden für  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (kationisch-),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (anionisch) and Metalaxyl--m (MM; organisch) untersucht.

Die tonigen Sedimente, die zur Herstellung der OMCs verwendet wurden, sind in Ägypten natürlich vorkommende kaolinitische (kao sediment) und bentonitische (bent sediment) tonige Sedimente. Verschiedene Konzentrationen der organischen Modifikatoren L-Carnitine (Carnitin), L-Cystine dimethyl ester (Cys\_ester), Methyltriphenyl-phosphonium (MTP) oder Hexadecyltrimethyl-ammonium (HDTM) wurden verwendet. Die organische Modifikation der natürlichen tonigen Sedimente führte zu einem ansteigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff, der folgenden Reihenfolge entsprechend: Carnitin < Cys\_ester < MTP < HDTM.

Die auf bentonitischen Sedimenten basierenden OMCS wiesen höhere Gehalte an organischem Kohlenstoff auf als die auf kaolinitischen Sedimenten basierenden

OMCs. Ebenso stiegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff mit steigenden Konzentrationen der organischen Modifikatoren.

Zur Charakterisierung und Bestätigung der Modifikation der OMCs wurden die Proben mittels Mittlerer Infrarot Spektroskopie (MIRS) untersucht. Die Spektralanalyse zeigte eine Verschiebung der der Schwingungsspektren natürlicher toniger Sedimente, und wies charakteristische Schwingungsspektren der organischen Modifikatoren auf. Dies weist auf eine Interaktion zwischen den natürlichen tonigen Sedimenten und den organischen Modifikatoren, sowie auf eine erfolgreiche Beladung der tonigen Sedimente hin. Die Analyse mittels Röntgendiffraktion zeigte dass die Modifikation bentonitischer Sedimente mit MTP oder HDTM den Abstand der Tonzwischenschichten von 14.5 Å auf 17.1, bzw. 19.7 Å vergrößerte; dies deutet auf eine Doppelschicht, bzw. Pseudo-trimolekulare Anordnung von MTP, bzw. HDTM in den Tonzwischenschichten hin. Des weiteren wurden die Beladungskonzentrationen der organischen Modifikatoren als Prozentanteil der Kationen Austausch Kapazität der natürlichen tonigen Sedimente berechnet.

Im Anschluss an die Charakterisierung der OMCs wurden Screening-Experimente durchgeführt um die geeignete Konzentration der einzelnen organischen Modifikatoren mit Hinblick auf die Entfernung von Schwermetallen auszuwählen. Die Ergebnisse zeigen dass, im Vergleich zu natürlichen kaolinitischen Sedimenten, die Beladung von auf kaolinitischen Sedimenten basierenden OMCs mit HDTM und Carnitin in Konzentrationen größer gleich 71 % und 8 % der natürlichen KAK der kaolinitischen Sedimente keine Unterschiede in der Sorption von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  bewirkte. Allerdings bewirkte die Beladung mit Cys\_ester und MTP mit Konzentrationen größer gleich 38 und 21 % der KAK eine erhöhte Sorption dieser Schwermetalle. Eine beachtlich erhöhte Sorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  wurde durch die Modifikation der auf kaolinitischen Sedimenten basierenden OMCs mit HDTM und Cys\_ester beobachtet. Das Ergebnis der Screening-Experimente mit auf bentonitischen Sedimenten basierenden OMCs kann wie folgt zusammengefasst werden: Bei Konzentrationen > 50 % der KAK natürlicher bentonitischer Sedimente bewirkten HDTM und MTP die vollständige Entfernung von  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  aus der Lösung; allerdings führte eine erhöhte Beladung mit Cys\_ester zu einer verringerten Sorption dieser Schwermetalle, verglichen mit natürlichen bentonitischen Sedimenten. OMC, welches mit einer

Konzentration von bis zu 21 % Carnitin modifiziert wurde, entfernte 84 % des  $\text{Cd}^{2+}$  und 100 % des  $\text{Pb}^{2+}$  aus der Lösung, allerdings führte die weitere Erhöhung der Carnitin-Konzentration zu einer verringerten Sorption der Metalle. OMCs die mit HDTM und Cys\_ester modifiziert wurden entfernten effektiv  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  aus der Lösung, und die Sorptionsrate nahm mit steigender Konzentration der Modifikatoren zu.

Auf bentonitischen Sedimenten basierende OMCs, die mit HDTM-, MTP-, Carnitin- und Cys\_esterkonzentrationen gleich jeweils 102, 79, 18 and 66 % der KAK natürlicher bentonitischer Sedimente beladen waren, sowie mit Huminsäure (HA) beladenes OMC, wurden als geeignete Sorbenten ausgewählt um die Sorption und Desorption von Schadstoffen zu untersuchen. Die Sorptionsprozesse wurden als Funktion der Metallkonzentration, der Sorptionszeit, des Ausgangs-pH der Lösung sowie der Elektrolyt-konzentration untersucht. OMCs die mit HDTM, MTP, HA und Carnitin modifiziert wurden, wiesen eine hohe Sorption von  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  auf. Jedoch zeigte mit Cys\_ester modifiziertes OMC die höchste Sorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . OMCs entfernten  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  fast vollständig von Lösungen mit einem pH-Bereich von 4-8, bzw. 4-6. Das Sorptionsmaxima von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  lag bei pH 4. Das Langmuir-Model eignete sich besser als das Freundlich-Model zur Beschreibung der Sorptionsrate aller Sorbenten für  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ , sowie für die Sorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  durch mit Cys\_ester modifiziertes OMC. Die Sorption folgte einer Kinetik pseudo-zweiter Ordnung; die Absorptionskonstanten weisen auf eine schnellere Sorption von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  durch OMCs mit Carnitin und HA, sowie auf eine schnellere Sorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  durch OMCs mit MTP und Cys\_ester hin. Die Sorption von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  wurde durch höhere Elektrolyt-Konzentrationen beeinträchtigt, insbesondere für OMC mit Carnitin und HA, während eine Erhöhung der Elektrolyt-Konzentration zu einer erhöhten Sorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  durch OMC mit Cys\_ester führte. Des weiteren können OMCs die sorbierten Schwermetalle desorbieren, wodurch die Wiederverwertbarkeit der Materialien möglich wird.

Die Präsenz anderer gelöster Stoffe in Systemen mit zwei oder drei Komponenten verstärkt die Sorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  durch mit HDTM und MTP modifizierten OMCs die auf bentonitischen Sedimenten basieren, und führt zu einer größeren Sorption von MM durch mit Cys\_ester und MTP modifizierten OMCs. Es wurde eine Konkurrenz für die Sorption von  $\text{Cd}^{2+}$  and MM durch OMC mit HDTM beobachtet, allerdings

wurde keine Konkurrenz zwischen den untersuchten Schadstoffen für mit Cys\_ester modifizierten OMCs beobachtet. Mit HDTM, MTP und Cys\_ester modifizierte OMCs konnten simulierten  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  und MM von den Systemen mit zwei und drei Komponenten sorbieren.

Die Ergebnisse deuten auf die Möglichkeit eines erfolgreichen Einsatzes organisch modifizierter toniger Sedimente für die Aufbereitung landwirtschaftlichen Dränagewassers, sowie industrieller Abwassers hin.