



# **CARBON NANOTUBES IN THE REMOVAL OF BROMIDE FROM DRINKING WATER**

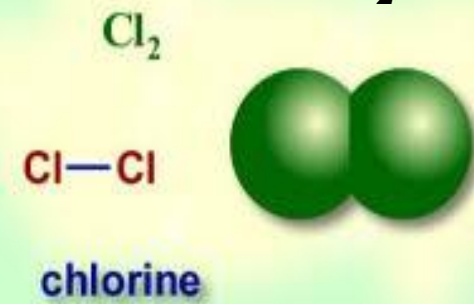
**Aamerah A. Alsanae- University of Dammam and  
AbduAllh Abulkibash- King Fahd University**

# Sterilizers

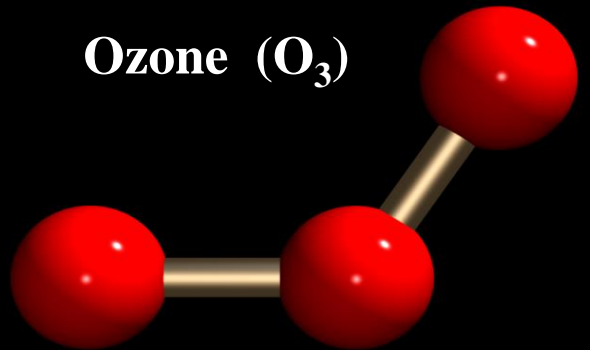
Chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ )



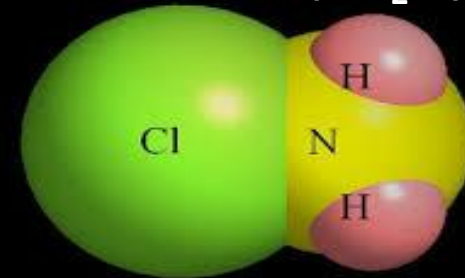
Chlorine ( $\text{Cl}_2$ )

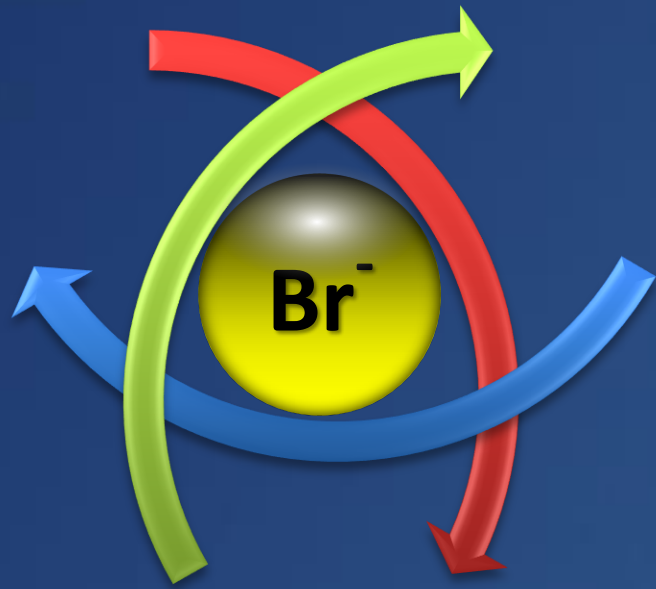


Ozone ( $\text{O}_3$ )



Chloramines ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )





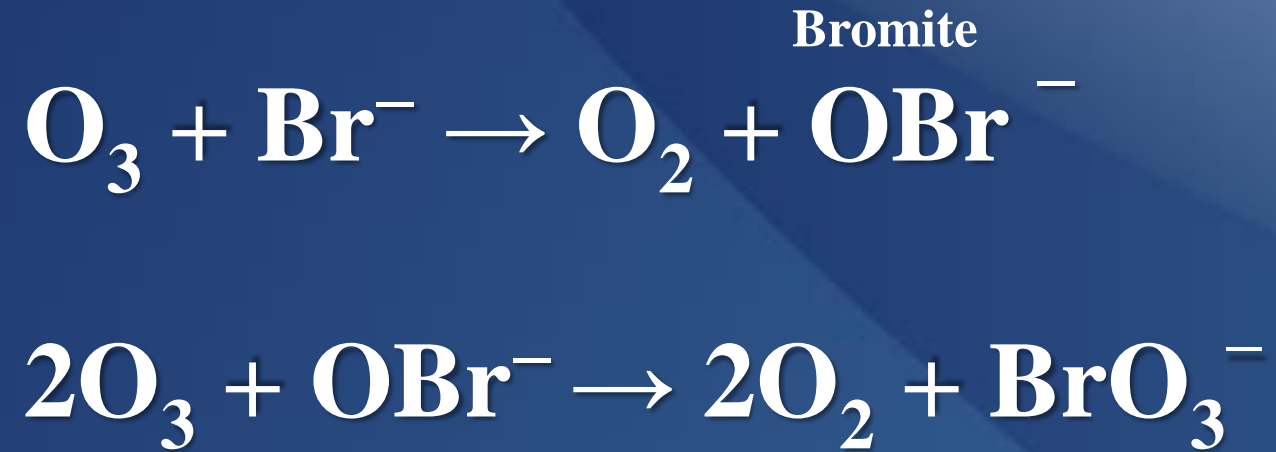
20  $\mu\text{g}/\text{l}$

50-100  $\mu\text{g}/\text{l}$

100  $\mu\text{g}/\text{l}$



# Ozone and bromide ion



# Some of the methods used to remove the bromide ion

**Adsorption**

**Anion  
Exchange**

**Coagulation**

**Sumio Iijima, 1991**

**Multi-walled carbon nanotubes**

**MWCNTs**

**Single-walled carbon nanotubes**

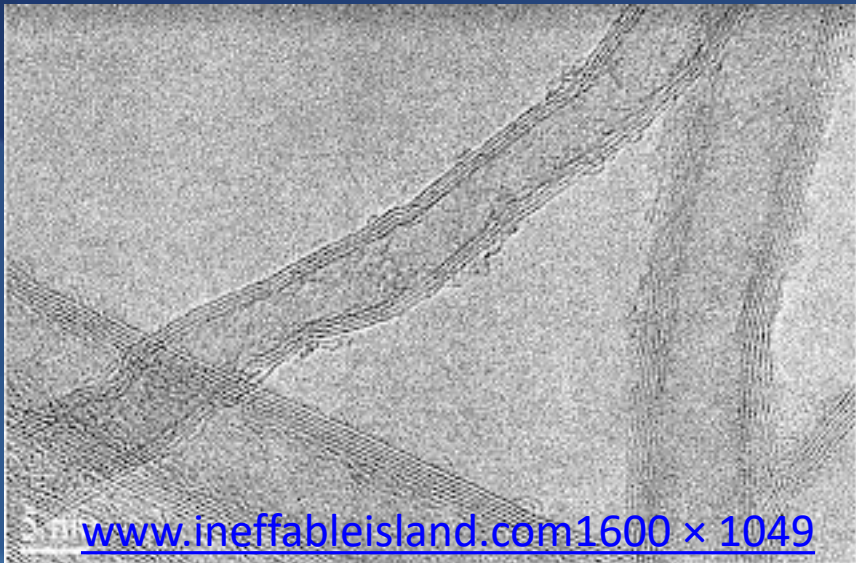
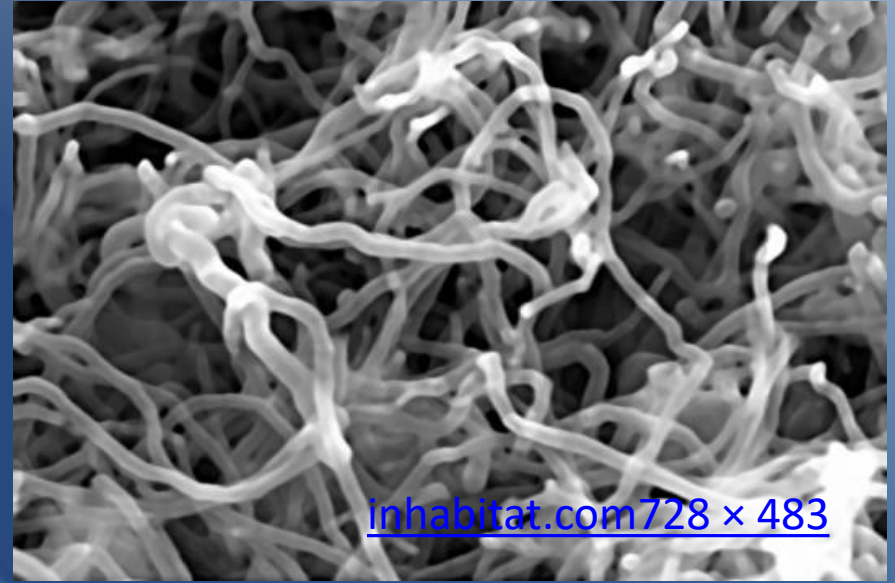
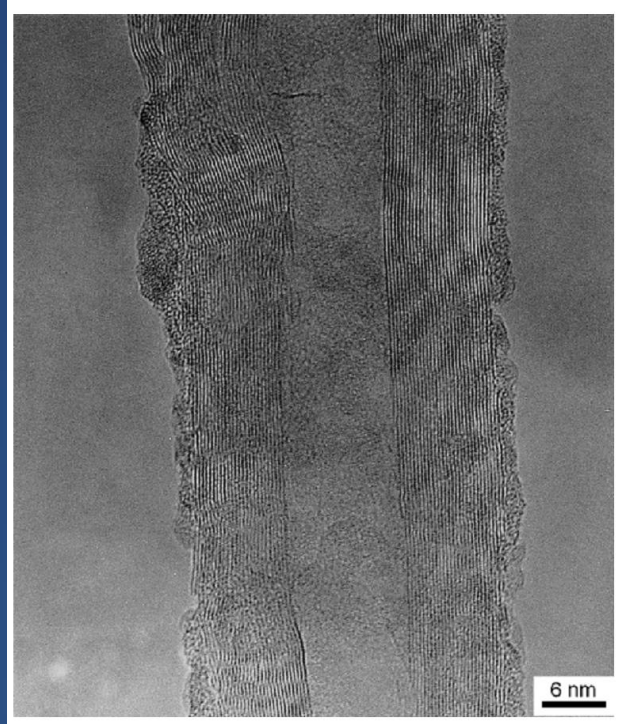
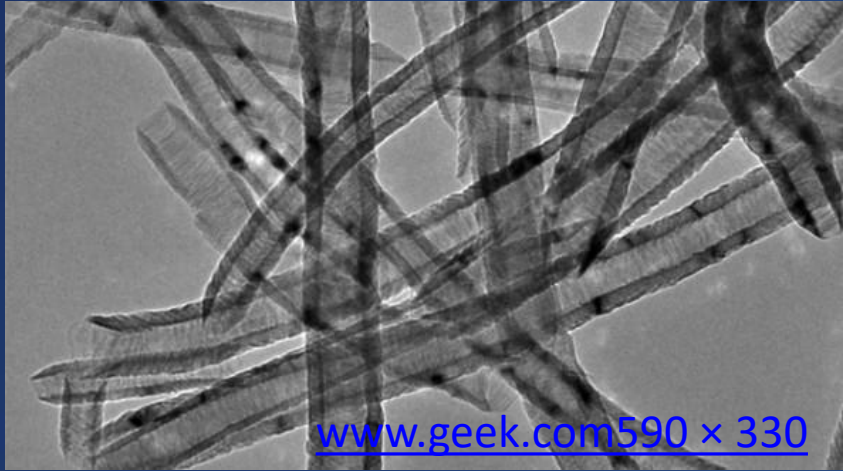
**SWCNTs**

**large specific surface areas**

**hollow and layered structures**

**high thermal and chemical stabilities**





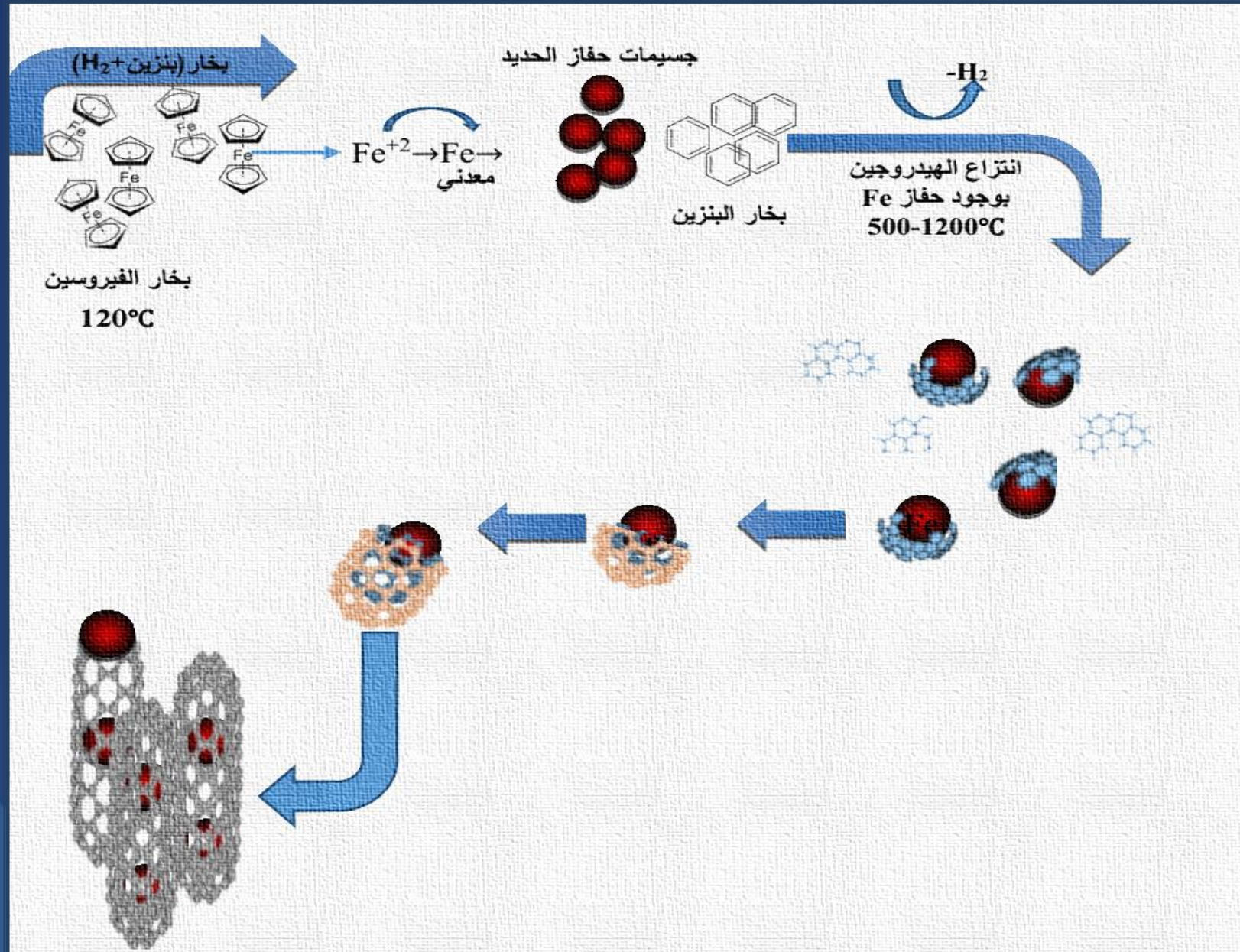


**MWCNTs preparation**  
**Preparation of solutions**  
**Scanning electron microscope measurements**  
**Infrared spectroscopy measurements**  
**Adsorption kinetic study**





# carbon nanotube multi-walle Preparation of



# Characterization of samples



## Specific surface area

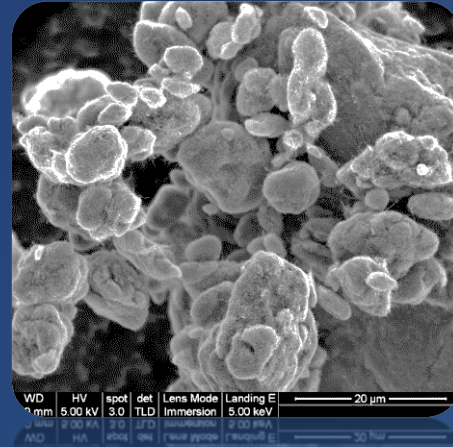
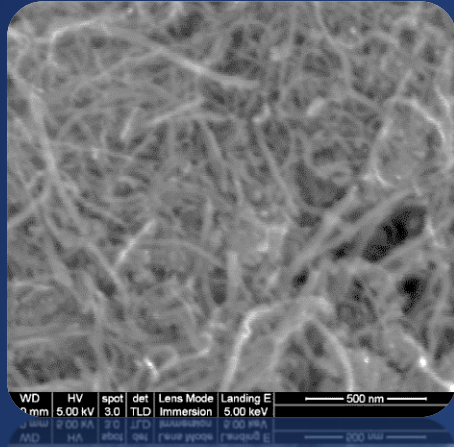
## Point of zero charge

MWCNT <sub>s</sub>	Pzc	SSA-BET m <sup>2</sup> /gm	Pore vol. cm <sup>3</sup> /g
MWCNTs-Raw	7.02	73.119	0.09008
MWCNTs-Pure	6.30	58.511	0.07823
MWCNTs-COOH	5.72	66.294	0.08440
MWCNTs-Ag	6.20	50.105	0.07828
MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.36	48.390	0.08993
MWCNTs-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.93	37.275	0.1042
MWCNTs-CuO	6.84	54.136	0.1039
MWCNTs-TiO <sub>2</sub>	6.08	66.508	0.09223
MWCNTs- 0.1 % Ag	6.73	لم تقدر	لم تقدر
MWCNTs- 0.5 % Ag	6.90	لم تقدر	لم تقدر
MWCNTs-1 % Ag	6.24	لم تقدر	لم تقدر
MWCNTs-5 % Ag	6.25	لم تقدر	لم تقدر



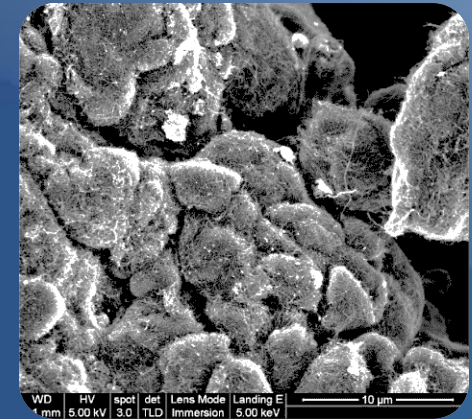
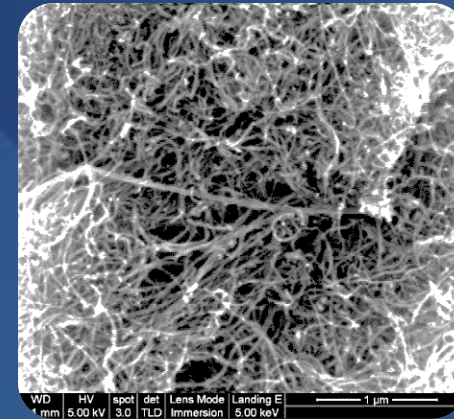


## MWCNTs-Raw

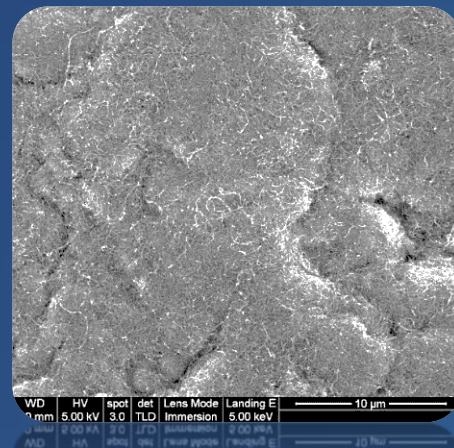
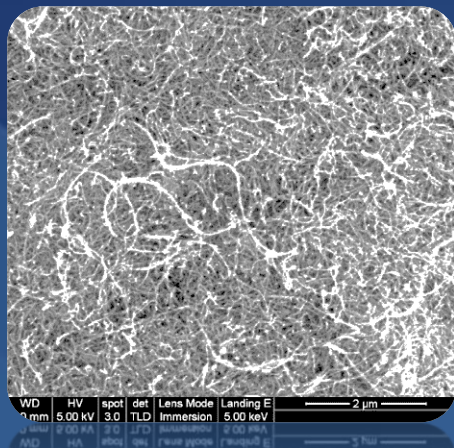


## A scanning electron microscope

## MWCNTs-Ag



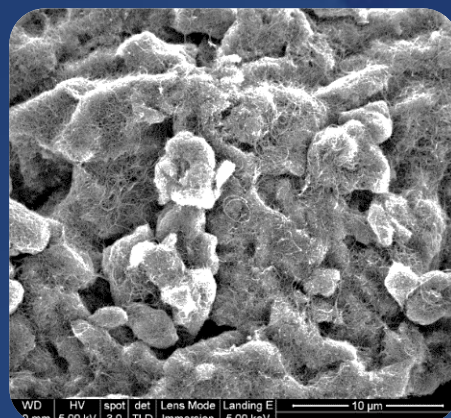
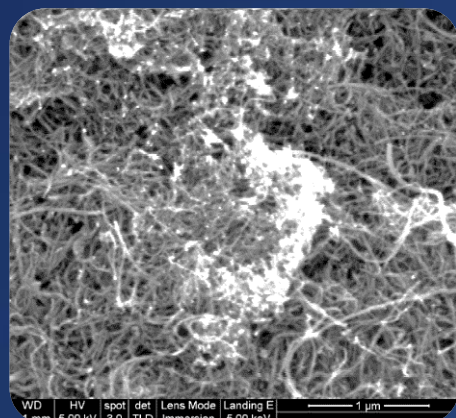
## MWCNTs-COOH



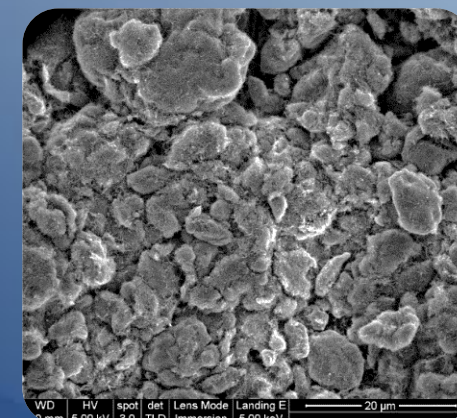
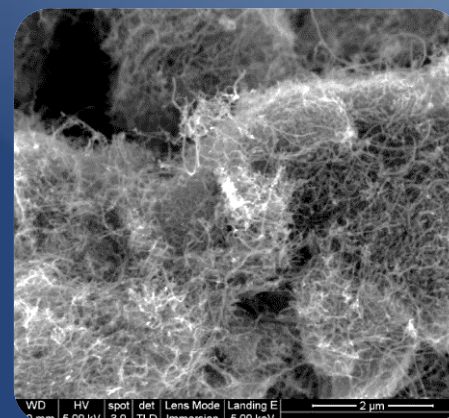




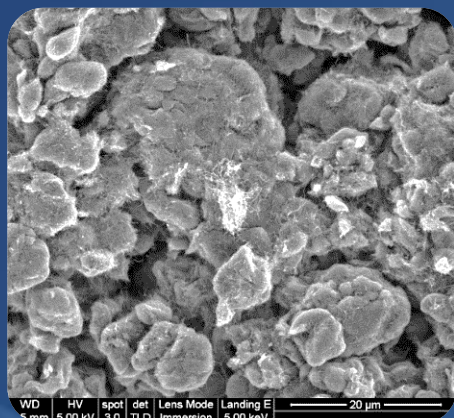
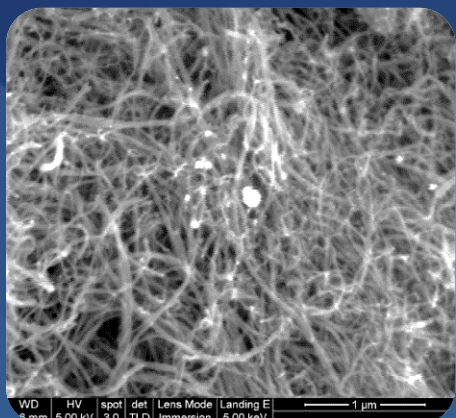
## MWCNTs-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



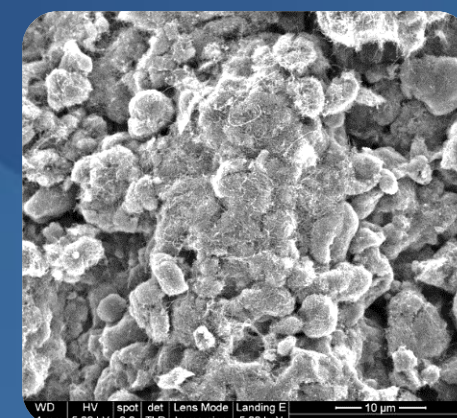
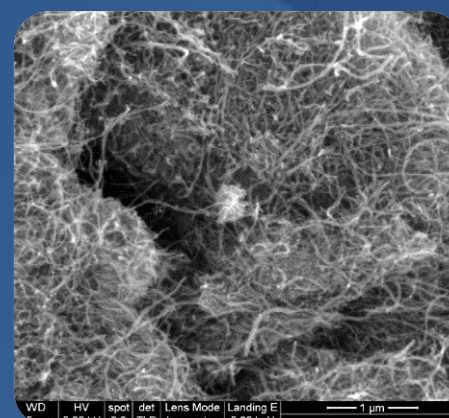
## MWCNTs-TiO<sub>2</sub>



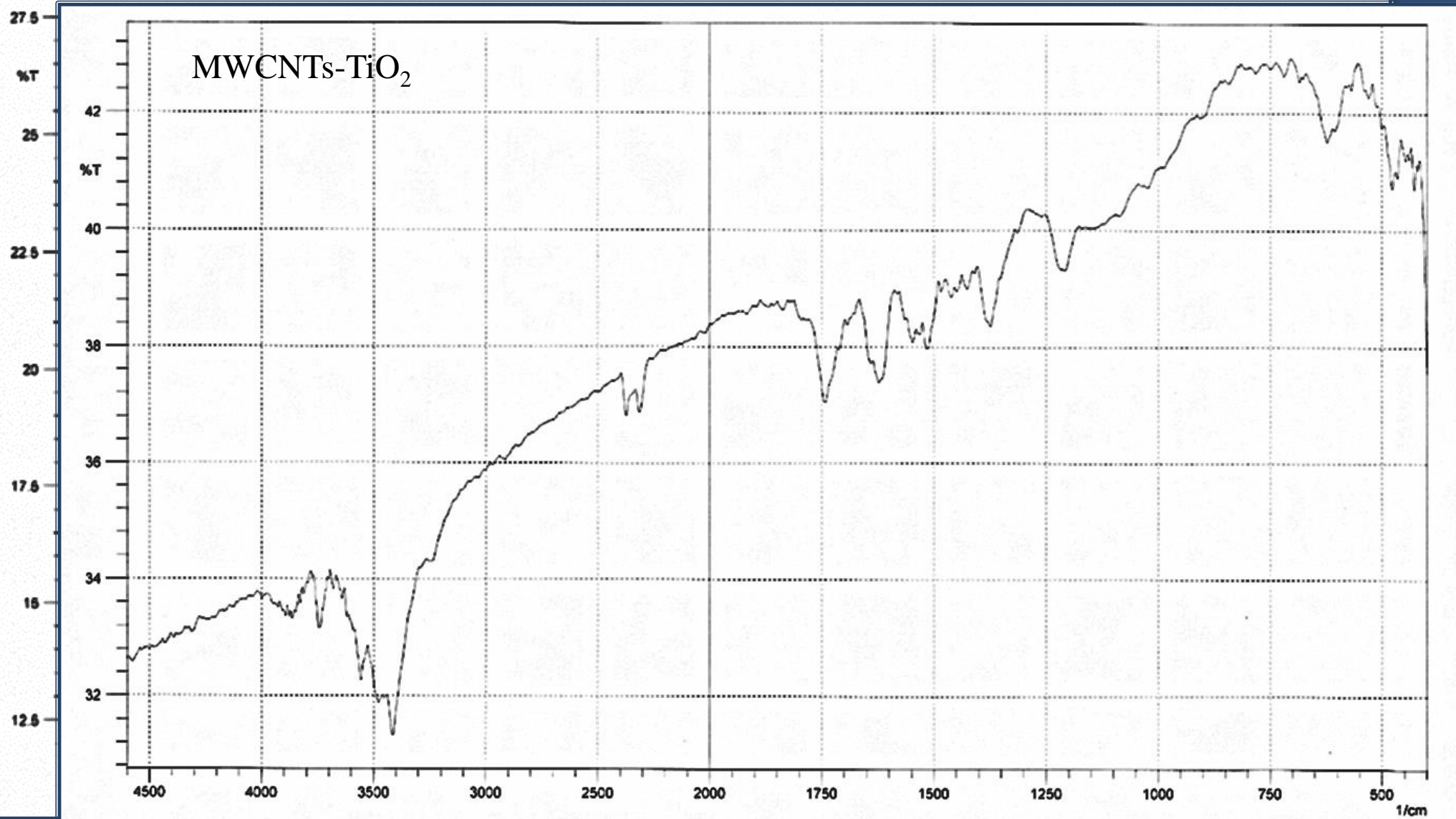
## MWCNTs-CuO



## MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# Infrared Spectroscopy







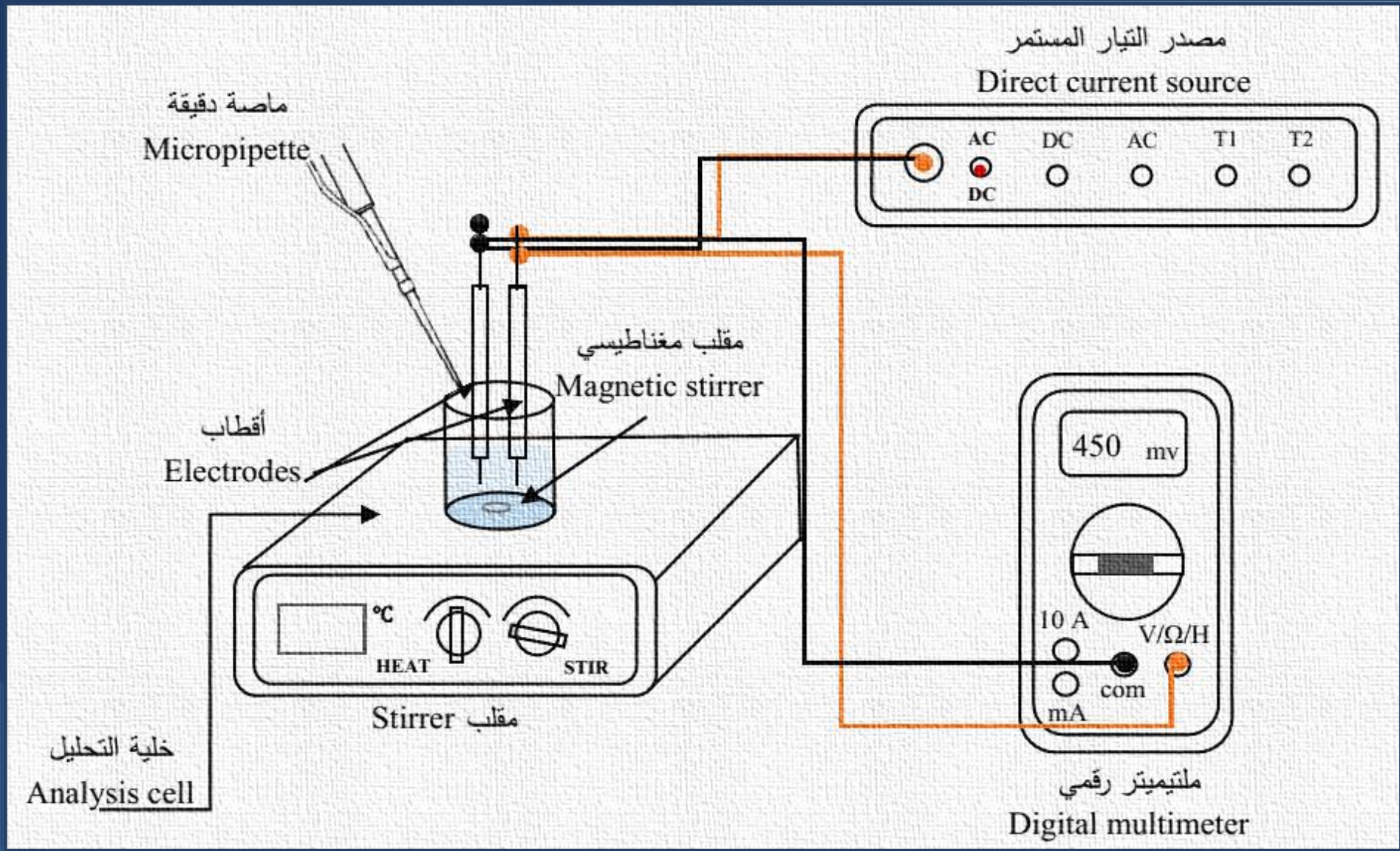
# Discussion

- 1** Determination of bromide ion by DEP
- 2** Point of zero charge
- 3** Specific surface area
- 4** Scanning electron microscope
- 5** Infrared spectroscopy
- 6** Adsorption experiments
- 7** Adsorption kinetic
- 8** Another adsorbents materials
- 9** Adsorption of bromide ion from water
- 10** Desorption of bromide ion from adsorbent surface



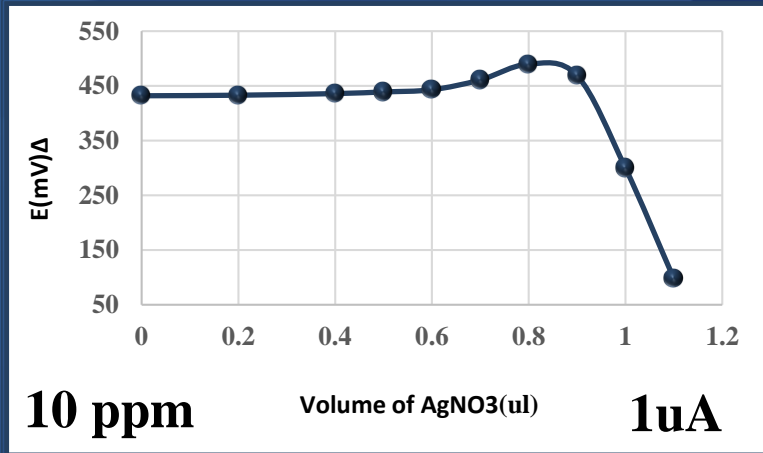
1

# Differential Electrolytic Potentiometric Method

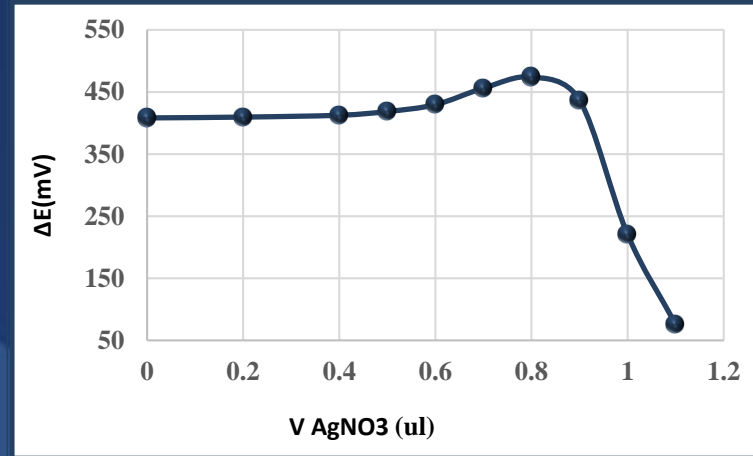


# Determination of bromide ion by differential electrolytic potentiometric method

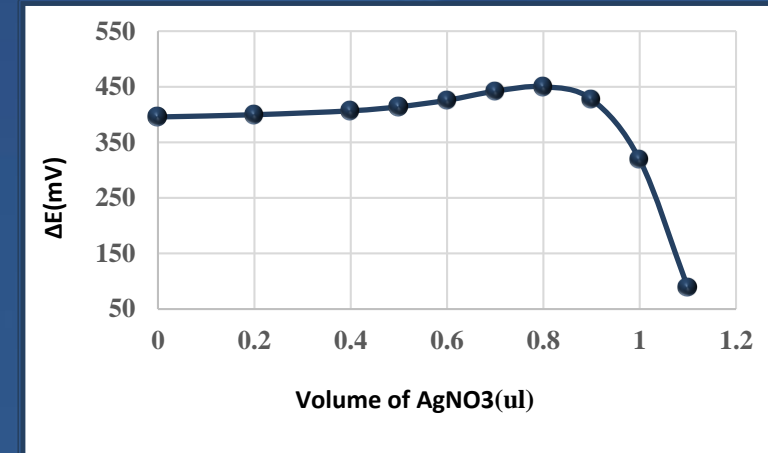
0.01M  
KNO<sub>3</sub>



0.1M  
KNO<sub>3</sub>



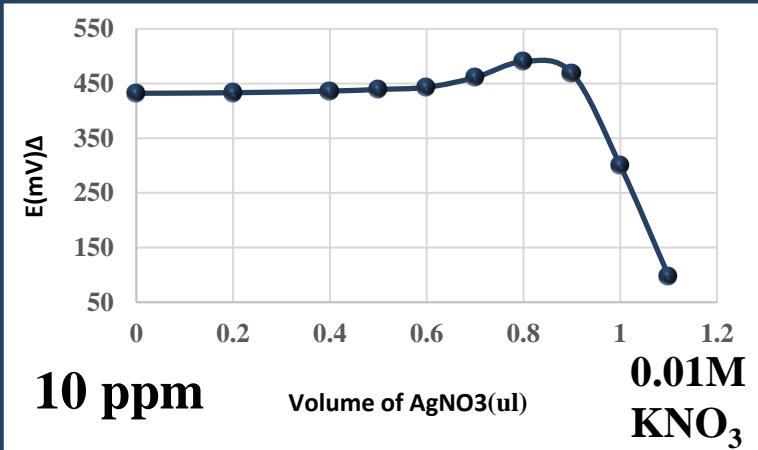
1M  
KNO<sub>3</sub>



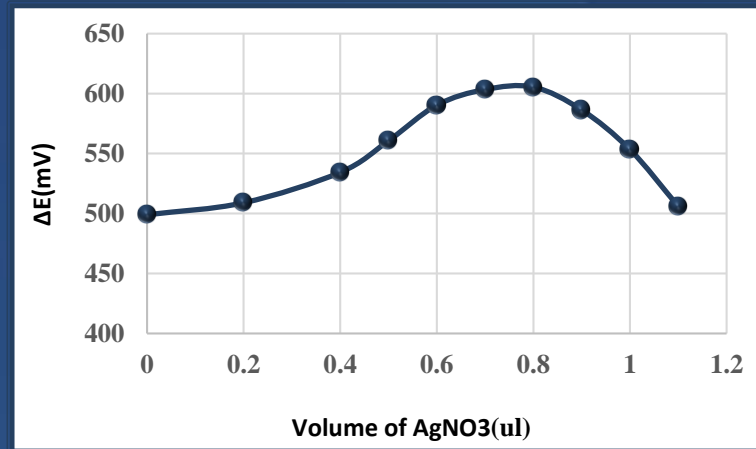
supporting electrolyte Effect of changing the concentration of

# Effect of changing the current value

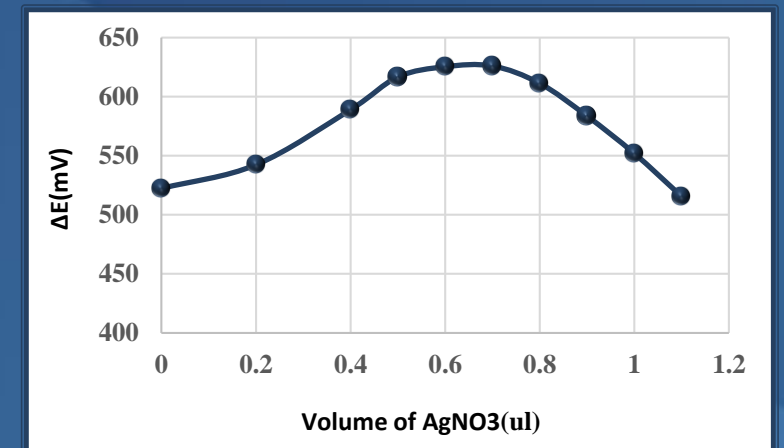
1  $\mu\text{A}$



2  $\mu\text{A}$



3  $\mu\text{A}$







2

# Batch adsorption experiments







# Primary adsorbent materials

adsorbents

MWCNTS  
-COOH

MWCNTs-  
Raw

MWCNTS-  
Pure



# Results

pH of the solution

3

5

7

9

Shaking time  
(hours)

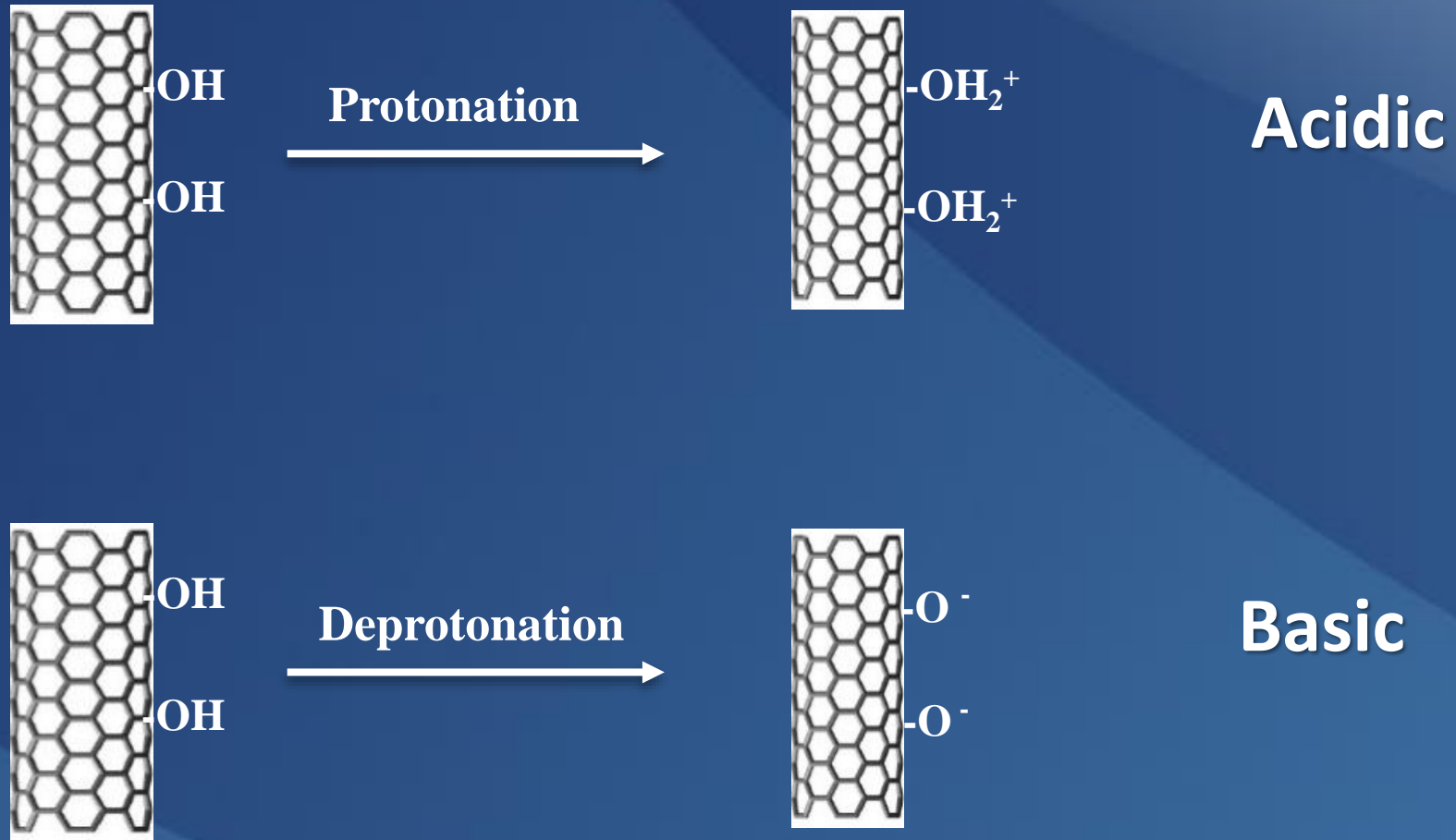
2

4

6



# Charge on the surfaces of the carbon tubes





# Multi walled carbon nanotubes impregnation with metal or metal oxides

1 MWCNTs-Ag

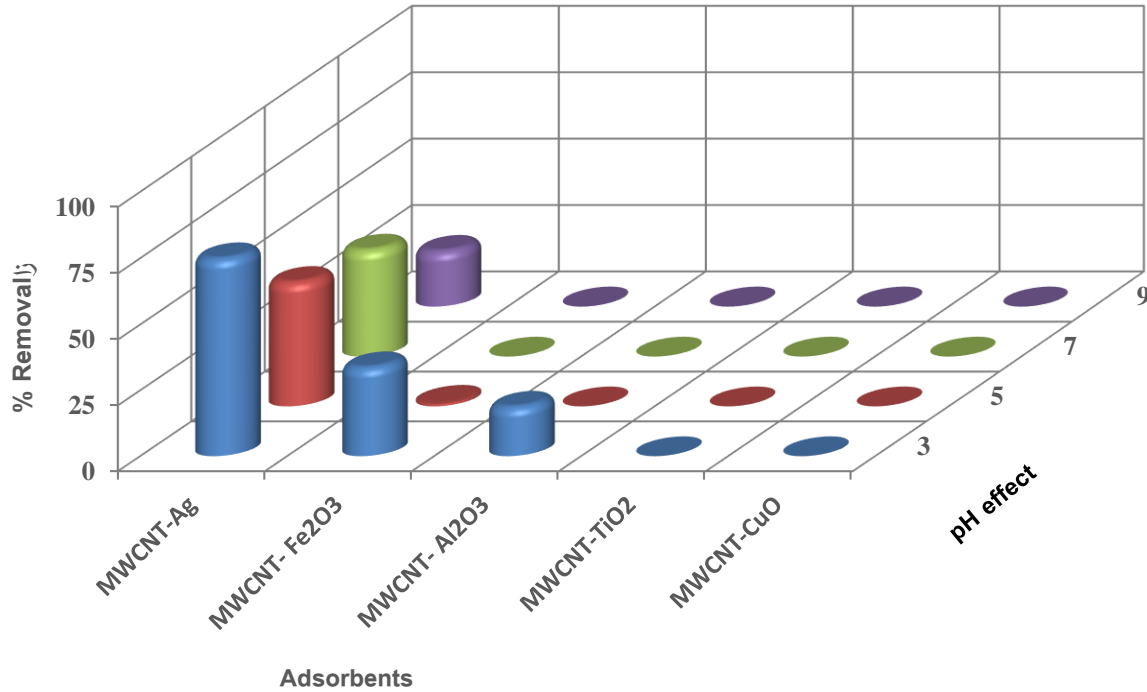
2 MWCNTs- CuO

3 MWCNTs- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4 MWCTs- TiO<sub>2</sub>

5 MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Two hours



# 1- Effect of pH 2-Shaking time

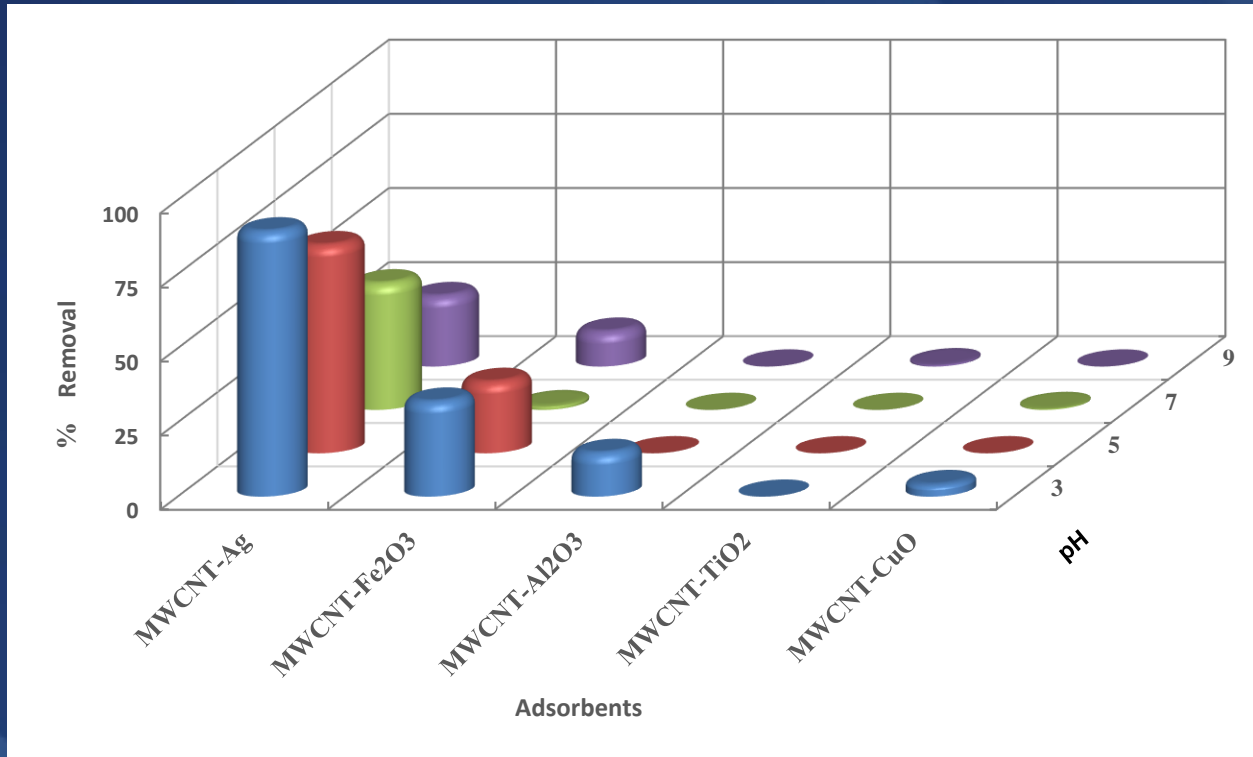
<b>MWCNT- Ag</b>
<b>74.66</b>
<b>46.8</b>
<b>40.02</b>
<b>20.64</b>

<b>MWCNT- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>33.49733</b>
<b>1.0319794</b>
<b>0</b>
<b>0</b>

<b>MWCNT- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>18.49163</b>
<b>0</b>
<b>0</b>
<b>0</b>

**MWCNTs / M or MO**

Four hours



<b>MWCNT-Ag</b>
<b>89.4</b>
<b>70.12</b>
<b>42.62</b>
<b>23.7</b>

<b>MWCNT-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>31.99136</b>
<b>24.02352</b>
<b>1.4279714</b>
<b>11.705766</b>

<b>MWCNT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>14.657707</b>
<b>0</b>
<b>0</b>
<b>0</b>

**MWCNTs / M or MO**



3

# Multi walled carbon nanotubes - % silver

MWCNTs  
-0.1 % Ag

MWCNTs  
- 0.5 % Ag

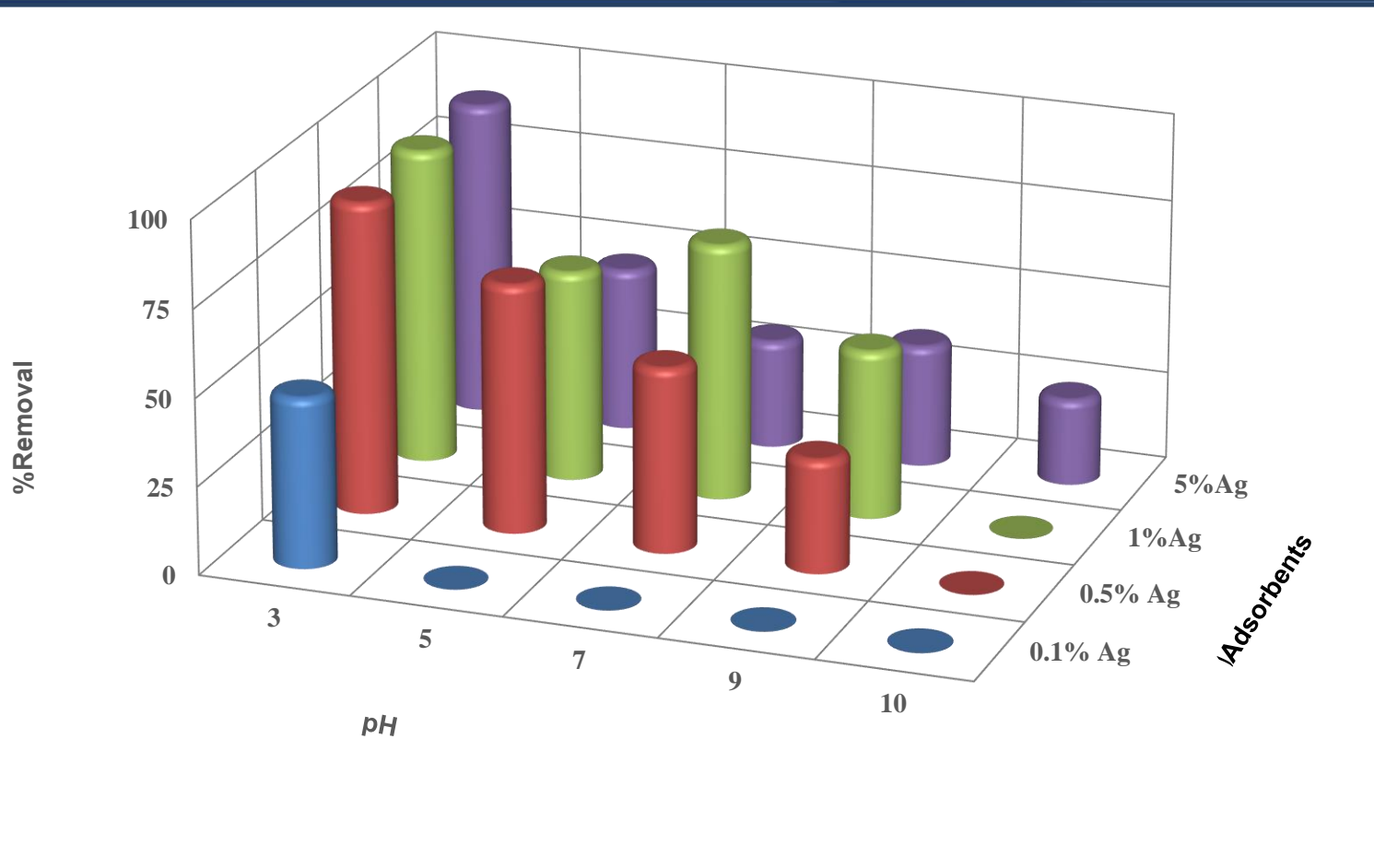
MWCNTs  
- 1 % Ag

MWCNTs  
-5 % Ag

MWCNTs- % Ag



## Effect of pH solution on the adsorption of multi walled carbon nanotubes - % silver



0.1% Ag
48.38
0
0
0
0

0.5% Ag
88.99
70.95
52.67
32.32
0

1% Ag
89.94
60.13
73.05
48.04
0

5% Ag
89.67
46.5
30.83
34.73
24.58

MWCNTs - % Ag

**MWCNTs- 1 % Ag as an adsorbent of bromide**

**Parameters that affect the adsorption of  
bromide**



# Effect of adsorbent dose and shaking amount

50	
0.01	82.03
0.02	88.03
0.03	90.77
0.04	89.54
0.05	84.84

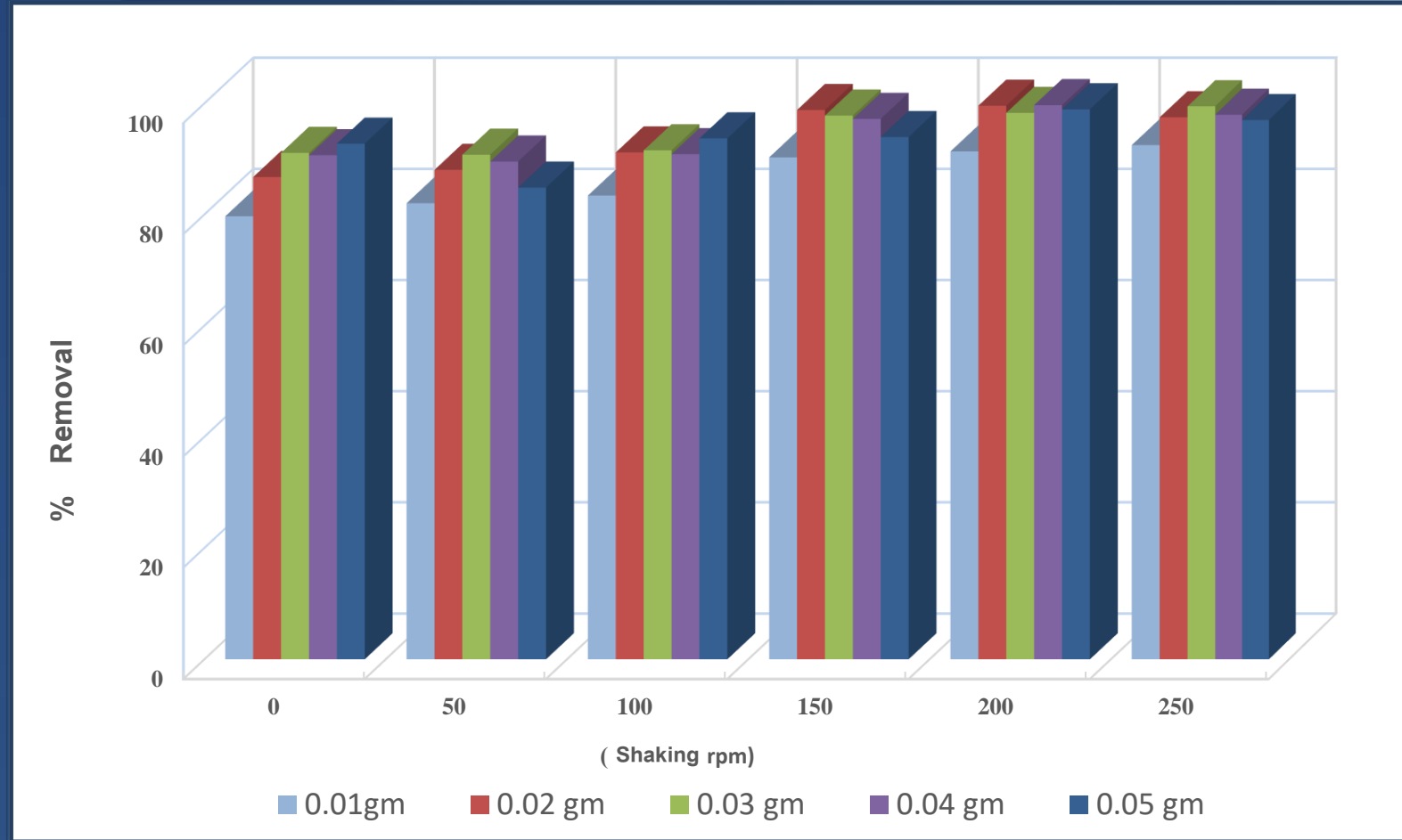
0	
0.01	80
0.02	87
0.03	91
0.04	91
0.05	93

150	
0.01	90.28
0.02	98.81
0.03	97.81
0.04	97.21
0.05	93.94

100	
0.01	83.41
0.02	91.17
0.03	91.55
0.04	90.86
0.05	93.7

250	
0.01	92.49
0.02	97.49
0.03	99.47
0.04	97.95
0.05	96.99

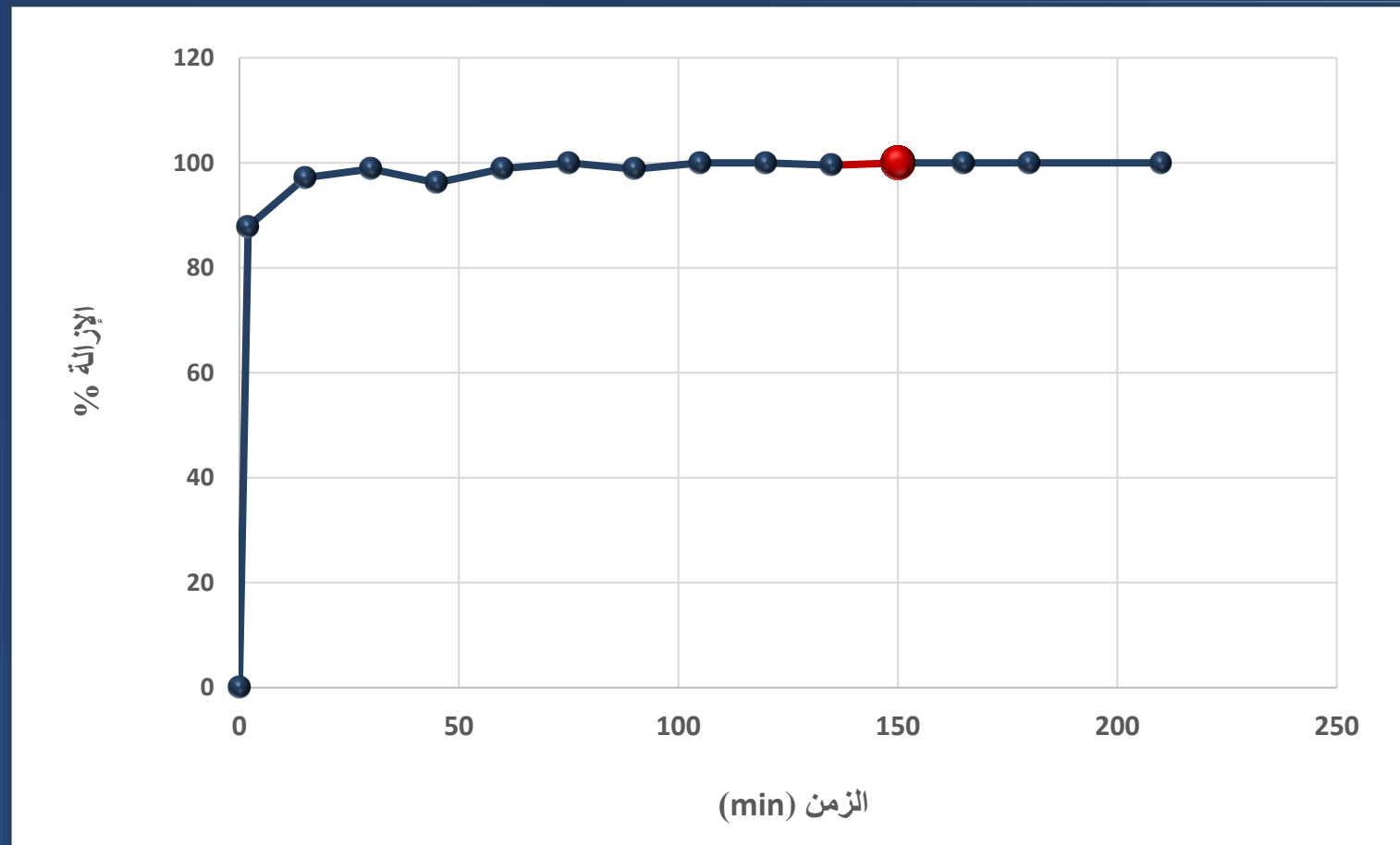
200	
0.01	91.36
0.02	99.58
0.03	98.29
0.04	99.68
0.05	98.93



MWCNTs-1 % Ag

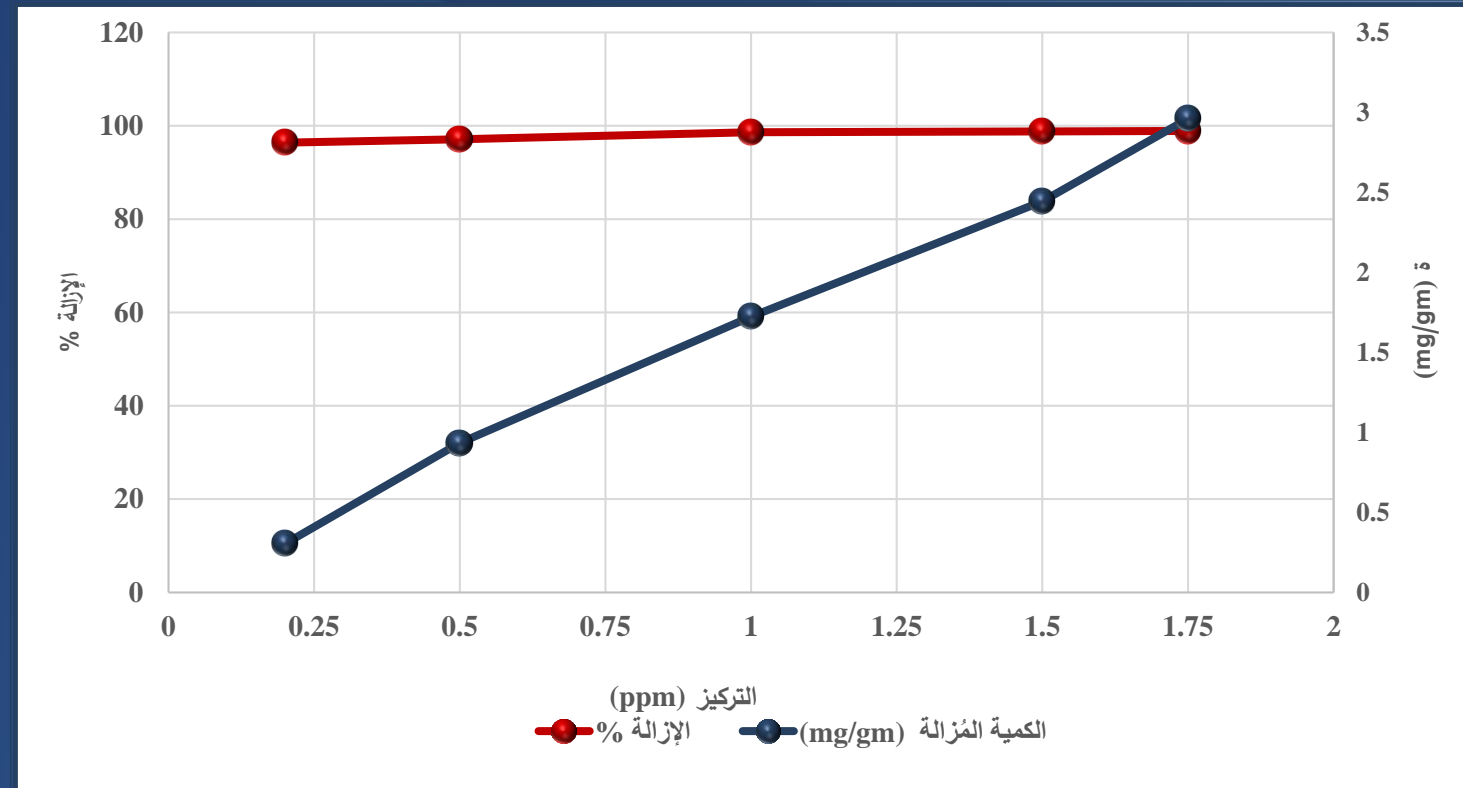


# Effect of shaking time (contact time ) on the adsorption of bromide ion



## Effect of initial concentration of bromide ions

Removal %	Amount removed (mg/gm)
96.4	0.304705
97.11	0.933957
98.618	1.723752
98.78	2.444128
98.9	2.960506



# Effects of coexisting ions on the bromide ion adsorption

<b>Nitrate</b>
92.2
96.15
94.84
93.43

<b>Sulphate</b>
98.35
93.88
94.03
96.6

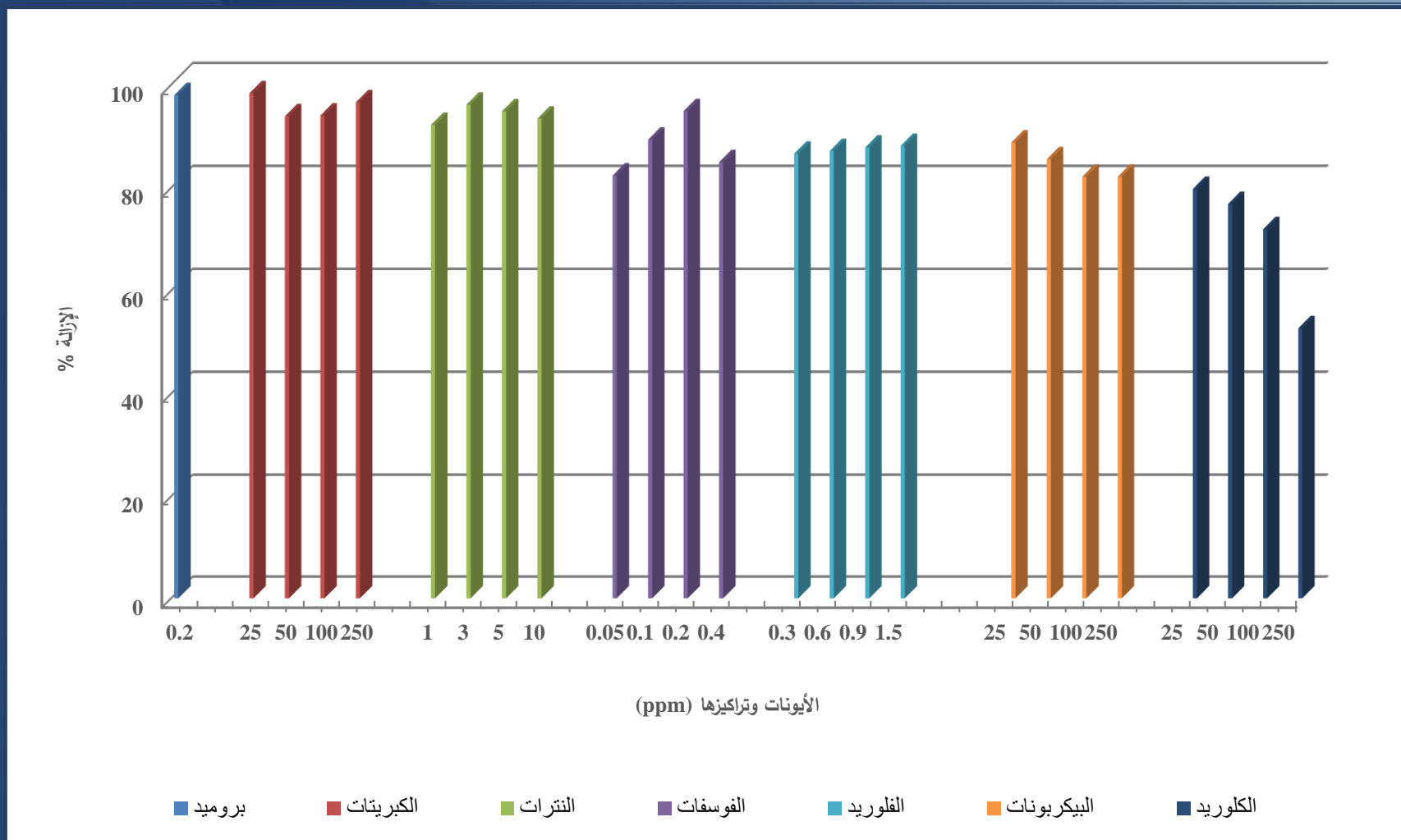
<b>Fluoride</b>
86.61
87.13
87.82
88.13

**Br-  
98**

<b>Phosphate</b>
82.37
89.34
94.89
84.96

<b>Chloride</b>
79.77
76.84
71.95
52.7

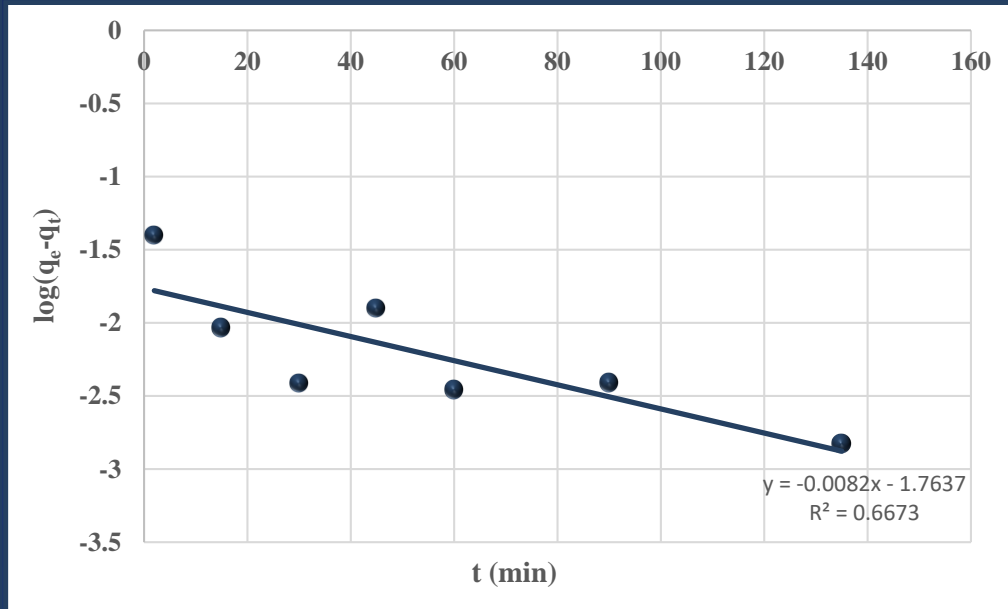
<b>HCO3</b>
88.8
85.54
82.15
82.15



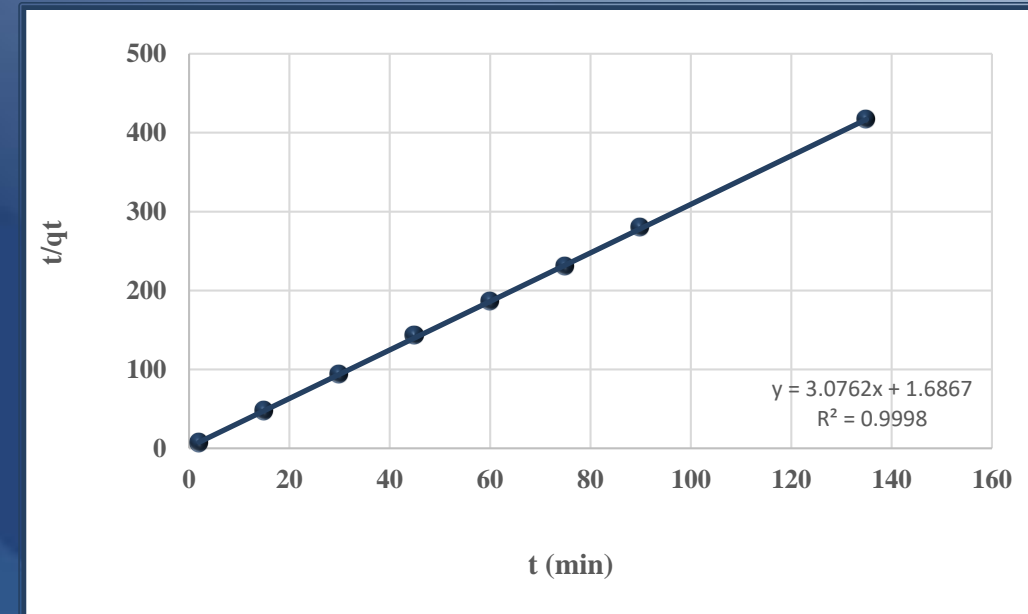
MWCNTs-1 % Ag



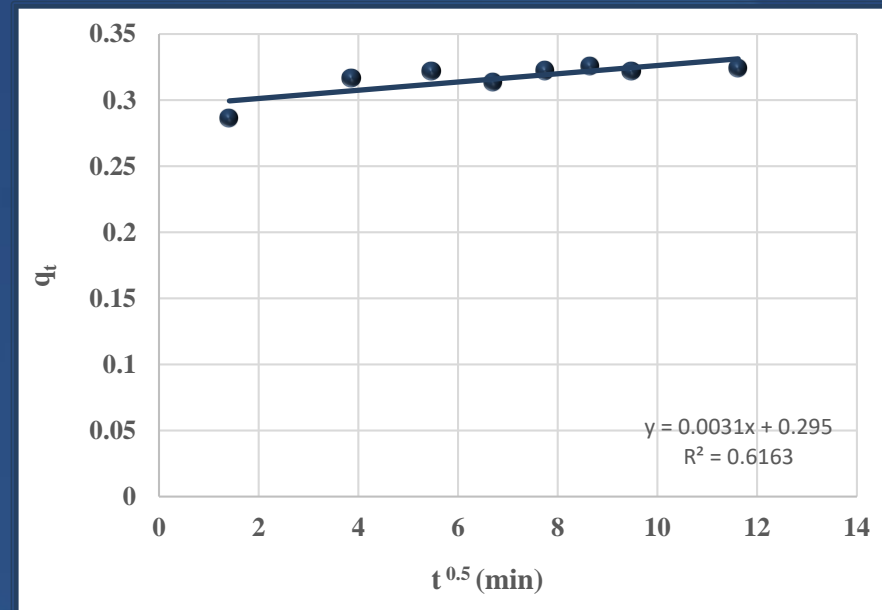
# Adsorption Kinetic



The pseudo first order



The pseudo-second order



Pore (intra-partical) diffusion

# ثوابت الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة وانتشار المسام وقيمة $R^2$ للنماذج الحركية التي تمت دراستها.

Kinetic	Parameter		القيمة
$q_{e.exp}$ (mg/gm)			<b>0.32567</b>
The pseudo first order	inteccept log $q_e$	$q_{e.cal}$ (mg/gm)	<b>0.01723</b>
	slope $K_L / 2.303$	$K_L$ (min <sup>-1</sup> )	52.9532
	<b><math>R^2</math></b>		<b>0.6673</b>
The pseudo second order	slope $1/q_e$	$q_{e.cal}$ (mg/gm)	<b>0.32507</b>
	intercept $1/ K_2 q^2$	$K_2$ (gm/mg. min)	5.6103
	<b><math>R^2</math></b>		<b>0.9998</b>
Pore (intra-partical) diffusion	slope $K_{ip}$	$K_{ip}$ (mg/gm.min <sup>0.5</sup> )	0.0031
	intercept C	C	0.295
	<b><math>R^2</math></b>		<b>0.6163</b>

# Another adsorbents materials





# Results

pH of the solution

3

5

7

9

Shaking time  
(hours)

2

4

6

AC / metal or metal oxides

**AC-Ag**

**AC- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**AC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

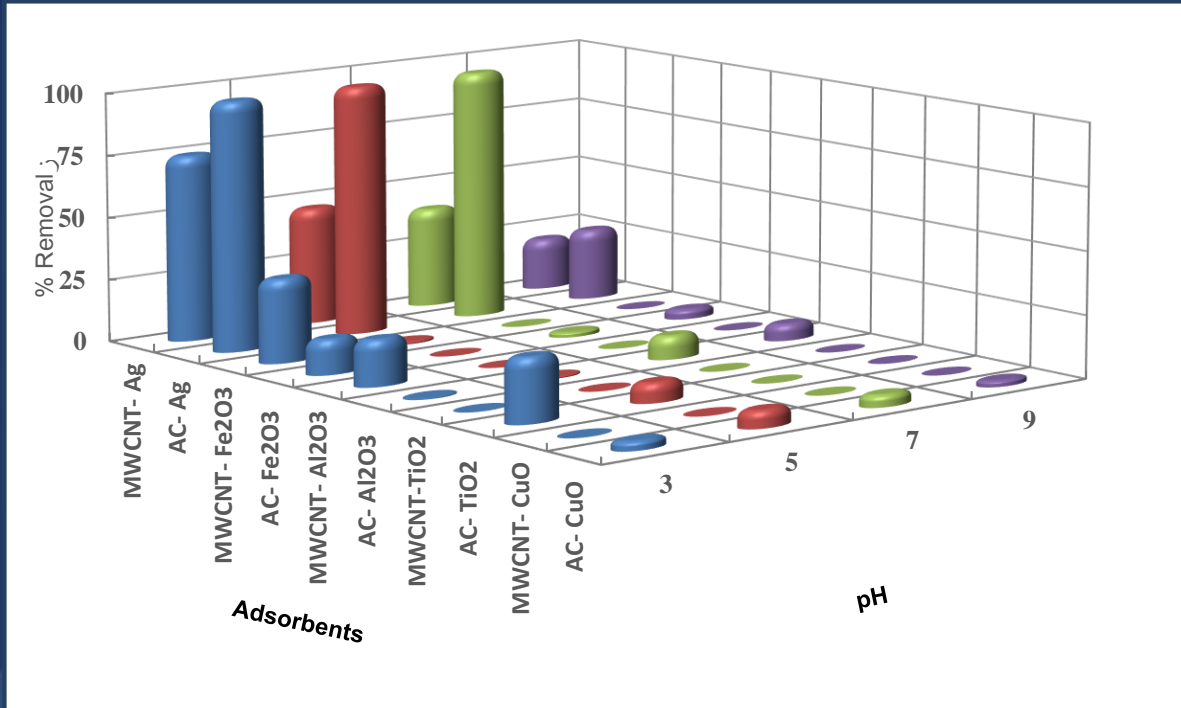
**AC- CuO**

**AC- TiO<sub>2</sub>**

**2**  
**AC**



# Comparision between adsorbents and AC MWCNTs .impregnated with different metallic particles



MWCNT- Ag	AC- Ag
74.66	100
46.8	100
40.02	100
20.64	28.55

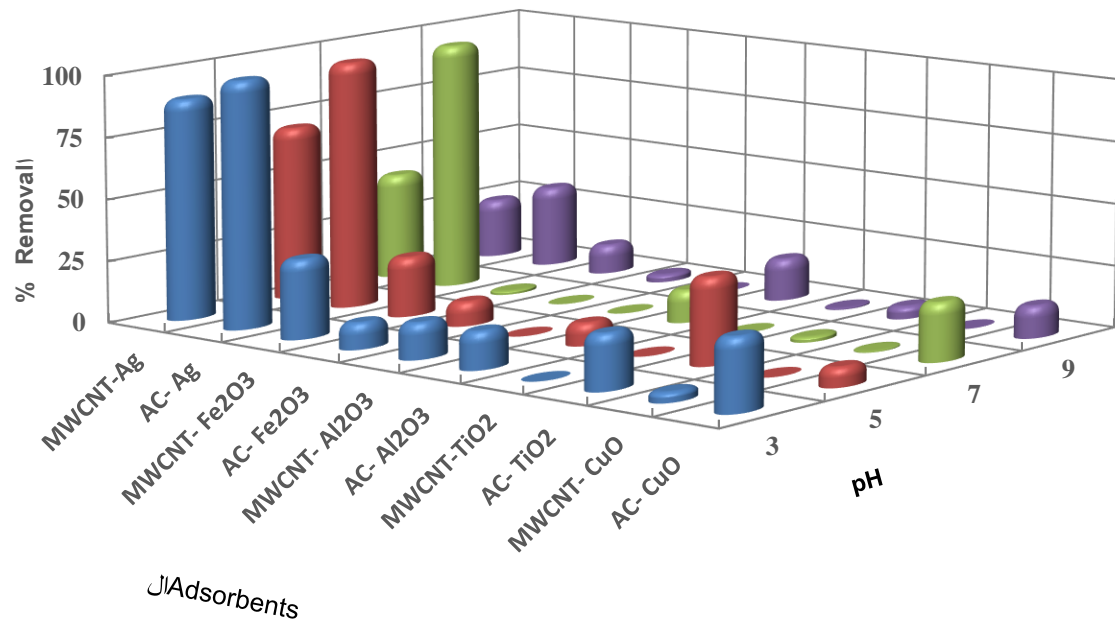
MWCNT- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AC- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
33.49733	14.12
1.0319794	0
0	2.05
0	3.97

2 h

MWCNT- CuO	AC- CuO
0	3.64
0	6.85
0	4.76
0	2.46

MWCNT-TiO <sub>2</sub>	AC- TiO <sub>2</sub>
0	25.46
0	7.9
0	0
0	0

MWCNT- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AC- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
18.49163	0.54
0	0.75
0	9.37
0	6.71



4 h

MWCNT- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AC- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
31.99136	10.66
24.02352	9.79
1.4279714	0
11.705766	3.05

MWCNT- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AC- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14.657707	15.28
0	9.05
0	13.01
0	16.89

MWCNT-Ag	AC- Ag
89.4	100
70.12	100
42.62	100
23.7	32.53

MWCNT- CuO	AC- CuO
4.049919	29.19
0	7.76
0.5459891	23.53
0	12.94

MWCNT-TiO <sub>2</sub>	AC- TiO <sub>2</sub>
0	22.48
0	34.99
0	2.05
0.7619848	5.11

# Removal of bromide ion from potable water

مياه المؤسسة العامة لتحلية المياه المالحة بالخبر

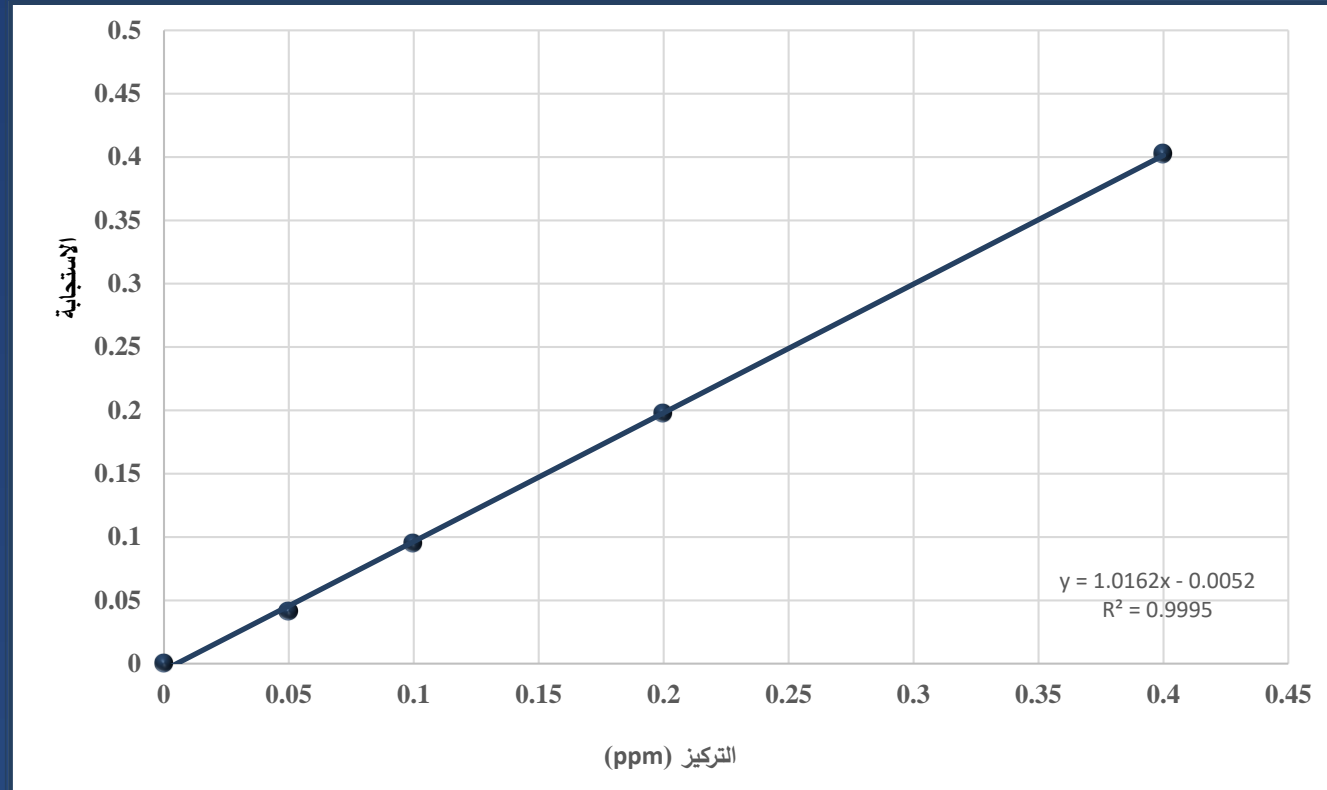
Test	Unit	Sea water before	After treatment
		( mini. Maxi.)	(mini. Maxi.)
pH	-	8 - 8.15	6 - 7
Conductivity	mc/cm	65000 - 75000	60 - 200
Temp	°C	15 - 40	15 - 40
R/Cl <sub>2</sub>	ppm	0.15 - 0.5	nil
Turbidity	ntu	0 - 5	< 1
Total dissolved solids	ppm	47000 - 53000	30 - 100
Total hardness	ppm	5000 - 8000	20 - 40
Total alkalinity	ppm	125 - 135	0 - 5
Calcium	ppm	600 - 700	10 - 15
<b>Chloride</b>	<b>ppm</b>	<b>27000 - 30000</b>	
Calcium hardness	ppm	1500 - 1800	<b>0 - 30;</b>
Iron	ppm	0.001 - 0.02	0 - 0.05
Copper	ppm	0.001 - 0.01	0 - 0.5
<b>Sulfate</b>	<b>ppm</b>	<b>2000 - 3000</b>	
Magnesium	ppm	800 - 1500	<b>0 - 30</b>
Sodium	ppm	1600 - 2000	5 - 30
Potassium	ppm	500 - 800	0.5 - 40
Oil	ppm	nil	nil

**Some properties of water before and after treatment**

# إزالة أيون البروميد من مياه الشرب

## Removal of bromide ion from potable water

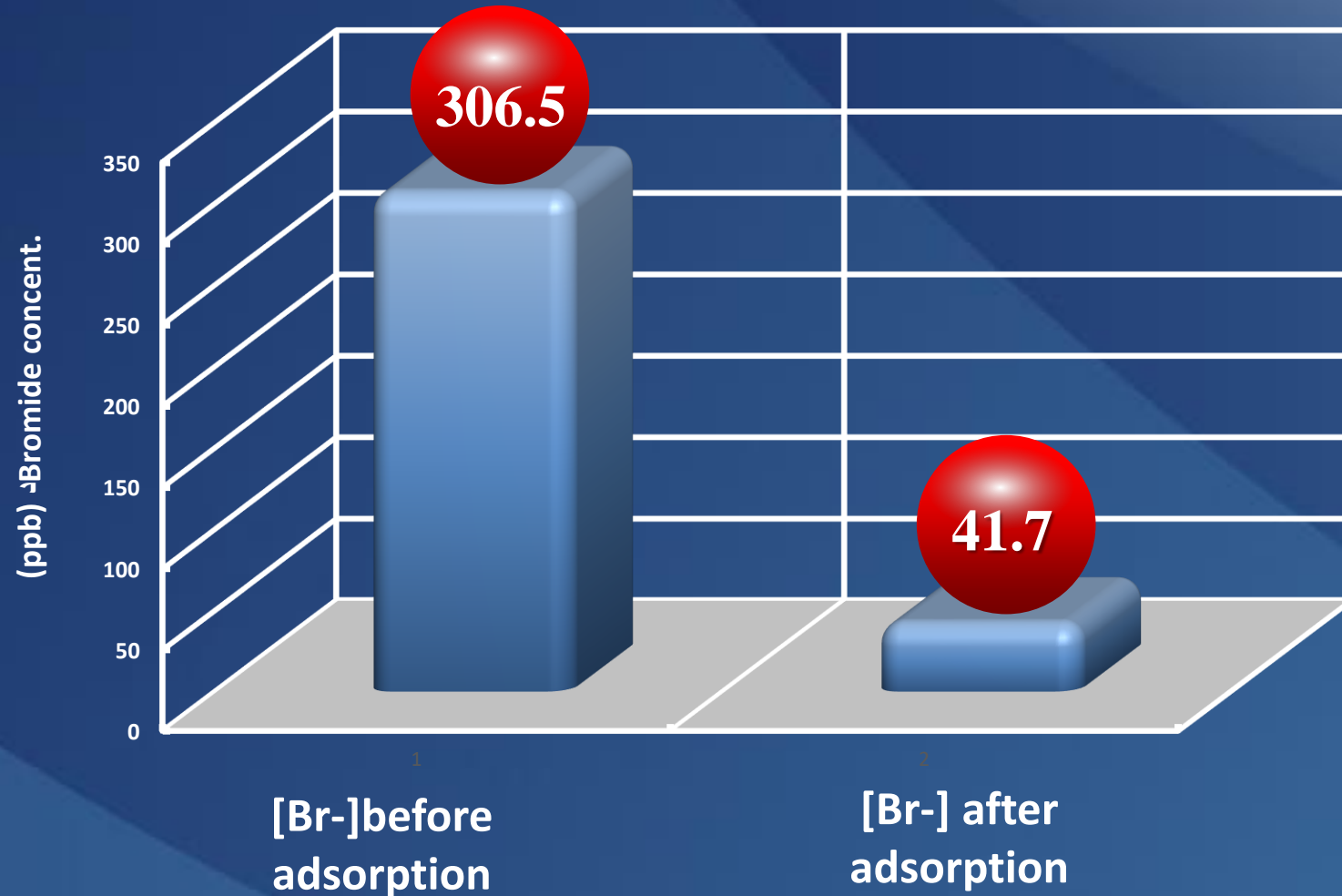
ثانياً:



منحنى التعبير القياسي لتقدير أيون البروميد في عينة المياه قبل وبعد  
المعاملة مع المادة المازة MWCNTs-1 % Ag.



# Removal percentage

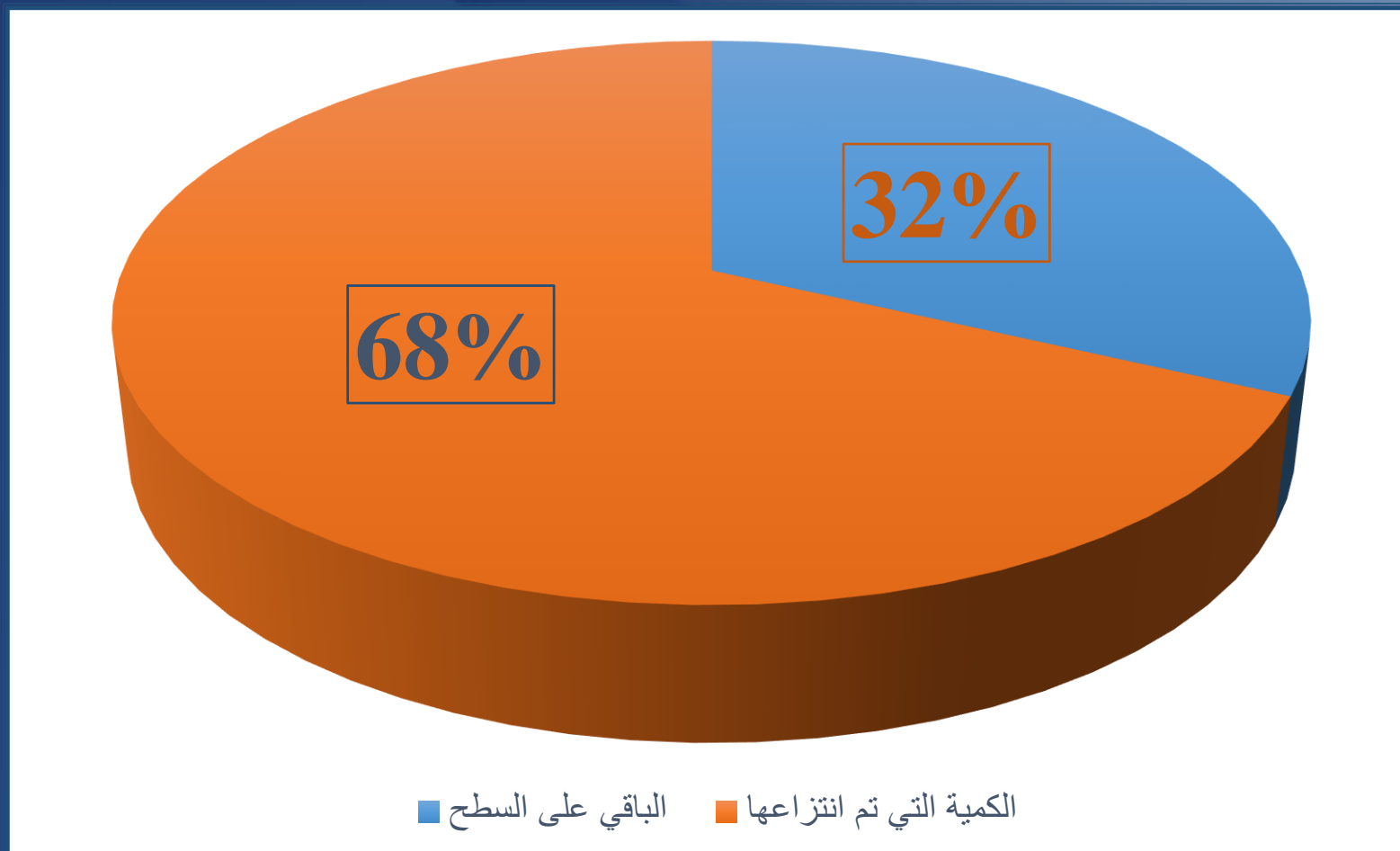


87%

50-100 ug/l

أقل من 20 ug/l

# Desorption



MWCNTs-1 % Ag



# التوصيات

## Recommendations

□ MWCNTs-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> أعطى نسبة امتزاز مقدارها % 34 تقريباً خلال ساعتين من الرج، وهي نسبة مشجعة لعمل مزيد من الدراسة لزيادتها إلى قيمة أعلى واستخدامها لامتزاز أيون البروميد.

□ العديد من المواد متناهية الصغر، بما في ذلك الفضة متناهية الصغر Ag، أكسيد الزنك متناهي الصغر ZnO، أكسيد التيتانيوم متناهي الصغر TiO<sub>2</sub>، MWCNTs و الفلورينات fullerenes، لها خصائص مضادة للميكروبات antimicrobial بدون أكسدة قوية.

□ إنَّ هذه المواد المازة قد تكون مستقبلاً واعدأً وبديلاً عن مواد التعقيم المتعارف عليها، وخاصةً أنَّها تمتلك العديد من المميزات والتي من ضمنها السعة العالية، وهذا يعني أنَّ كمية قليلة من المادة المازة تقوم بإزالة كمية كبيرة من أيون البروميد وهذا يعوّض التكلفة العالية لهذه المواد المازة.

□ وكذلك المادة المازة التي تم العمل عليها أبدت بدرجة جيدة قابليتها لانتزاع أيونات البروميد من على السطح، وهذا الأمر يحتاج للمزيد من الدراسات حتى يتم التوصل إلى أفضل نسبة ممكنة وبالتالي استخدامها لأكثر من مرة في عملية الامتزاز.

□ انخفاض التكلفة المستمر لتحضير CNTs يساعد على انتشار استخدامها في الكثير من التطبيقات مع أخذ كل الاحتياطات الممكنة عند التعامل معها لتلافي مخاطرها المحتملة

ولكي تكون هذه المواد المازة قابلة للتطبيق على تنقية المياه ينبغي القيام بالكثير من الدراسات في هذا المجال والمزيد من العمل على هذه المواد والتعرف على كل العيوب المحتملة ومحاولة إيجاد الحلول لها يجعلها من المواد الواعدة في هذا المجال الحيوي من التطبيقات وهو تنقية المياه.