PREPARATION, CHARACTERISATION AND EVALUATION OF FIVE AGRICULTURE BY-PRODUCTS' ACTIVATED CARBONS USING HEAVY METALS AND DYE

Md. Shahin Azad

Thesis submitted in partial fulfilment for the degree of
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN
SCIENCE AND TECHNOLOGY

UNIVERSITI SAINS ISLAM MALAYSIA

September 2022

AUTHOR DECLARATION

This thesis is made of my original work, and no part of this thesis has been published previously by another person. I hereby declare that the work in this thesis is done by me under the supervision of Associate Prof. ChM. Dr. Mohd Sukri Hassan (Main Supervisor) and Dr. Syaza Azhari (Co-Supervisor), Faculty of Science & Technology (FST) of the Universiti Sains Islam Malaysia, Bandar Baru Nilai, Negeri Sembilan, Malaysia.

Date: September 2022

Signature:

Name: Md. Shahin Azad

Matric No: 4160172

Address: House # 2/1, Floor # 6,
Road#2, Block # D, Section # 2,
Mirpur, Dhaka-1216, Bangladesh.

ACKNOWLEDGMENT

I would like to thank the almighty Allah (SWT) for enabling me to finish Ph. D studies at Universiti Sains Islam Malaysia (USIM). I would also like to extend my gratitude to my supervisor Associate Prof. ChM. Dr. Mohd Sukri Hassan, Faculty of Science & Technology (FST) of the Universiti Sains Islam Malaysia, Bandar Baru Nilai, Negeri Sembilan, Malaysia for his generous support, guidance, advice and his valuable suggestions during entire period. Without his thorough explaining and detailed guidance, I would not have arrived at the stage I am today.

My gratitude is due to the Co- supervisor, Dr. Syaza Azhari, who helped me to check the results and gave some comments and advice on the experimental part of this research.

I am grateful to Associate Prof. Dr. Zaiton Hassan who helped me to do analysis of data and gave some advice on the experimental part.

I would like to thank Syamsul Kamar bin Muhamad of FST, USIM and the staff of USIM Alamiyyah, who were always there to sort out any bureaucratic bottlenecks in regard to any work of administration linked to my Ph.D. research.

I am profoundly grateful and indebted to my parents A.K.M Shamsul Haque, Hasina Khanom, and Sumona Huq (wife) who helped me mentally and over phone to complete my research related tasks and activities.

I would like to thank Dr. M. Shahinuzzaman, School of Chemical Science and Food Technology, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM), Bangi 43600, Selangor, Malaysia for his support and valuable suggestions to correct the thesis paper.

Finally, my gratitude is also given to Daffodil International University (DIU) and Universiti Sains Islam Malaysia (USIM) for the Memorandum of Agreement (MoA) between both universities which facilitated the pursuance of my Ph.D. and the financial support during my study.

I want to dedicate this job to my parents who have made me what I am and my wife (Sumona huq) for their patience, endurance and encouragement that have been useful throughout my Ph. D. studies.

ABSTRAK

Akses kepada air minuman yang selamat adalah amat dititikberatkan di negara-negara membangun. Air permukaan adalah sumber air yang biasa digunakan. Keracunan logam berat telah menjadi ancaman besar kepada alam sekitar akibat air sisa industri. Plumbum, nikel, tembaga, dan kadmium adalah logam berat yang paling toksik dalam air tercemar. Ia mempunyai kesan berbahaya seperti barah paru-paru, kerosakan buah pinggang, gangguan mental dan saraf. Kaedah konvensional untuk menyingkirkan logam toksik dan pewarna dari air sisa seperti penggunaan karbon teraktif komersial sangat mahal untuk negara-negara dunia ketiga. Objektif utama kajian ini adalah untuk menilai kemampuan karbon teraktif yang dihasilkan daripada hasil buangan pertanian (sekam padi, sabut kelapa, tongkol jagung, kulit kayu neem dan kulit kayu *Moringa oleifera*) untuk menyingkirkan logam berat (tembaga (II), kadmium (II), plumbum (II) dan nikel (II)), pewarna (metilena biru). Karbon teraktif dihasilkan menggunakan kaedah berkarbonasi dalam keadaan lengai dengan pengaktifan kimia dalam nisbah berbeza pada suhu yang berlainan. Proses penyerapan dilakukan menggunakan pelarut asid (asid hidroklorik dan acid sulfurik) (0.1N) dan alkali (natrium karbonat). Asid hidroklorik adalah pelarut terbaik untuk menyerap bahan cemar yang dimuat dari penjerap. Plumbum disingkirkan sepenuhnya dari larutan tercemar menggunakan lima jenis karbon teraktif. Dalam proses penjerapan kumpulan, tembaga (97.00 %, 97.52 %, 64.49 %, 36.60 %, 98.24 %), kadmium (56.72 %, 54.16 %,69.40 %, 41.48 %, 56.00 %) & nikel (92.22 %, 81.79 %,83.35 %, 88.10 %, 82.30 %) disingkirkan dari larutan tercemar oleh karbon teraktif sekam padi, sabut kelapa, tongkol jagung, kulit kayu neem dan *Moringa oleifera*, masing-masing pada pH 6 menggunakan dos yang lebih rendah (0.025 g/100 mL) pada suhu bilik (25 ± 1 °C). Kuantiti maksimum pengambilan plumbum pada masa keseimbangan adalah (46.51, 43.08, 47.16, 51.57, 53.73 mg/g) menggunakan lima karbon teraktif. Kapasiti penjerapan tertinggi penjerap adalah kulit (sekam padi, sabut kelapa, tongkol jagung, kulit kayu neem dan kulit kayu *Moringa oleifera*). Karbon teraktif kulit kayu *Moringa oleifera* dihasilkan dengan suhu karbonisasi pada 700 °C dan nisbah impregnasi $ZnCl_2$ dengan H_2SO_4 hingga arang pada nisbah 5:1. Daripada penjerap yang dihasilkan dicirikan dengan menggunakan Mikroskop Pemindai Electron (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier-Transform Inframerah (FTIR) dan analisis proximate. *Moringa oleifera* menunjukkan hasil penjerapan terbaik kerana luas permukaan yang baiklah (439.23 m^2/g) dan isipadu pori (0.189 cm^3/g. Isoterm Freundlich Berpadanan baik dengan pekali regresi ($R^2 \approx 1$) untuk data eksperimen daripada model Langmuir dan model D-R. Model tertib kedua juga berpadanan rapat ($R^2 \approx 1$) dengan data eksperimen. Dari data FTIR, sebahagian besar karbon teraktif mengandungi kumpulan hidroksil, karboksil dan metoksi untuk menyerap logam berat dan pewarna. Eksperimen lebih lanjut, menunjukkan bahawa metilena biru dikeluarkan dari air tercemar dengan menggunakan semua karbon teraktif. Kuantiti maksimum pengambilan metilena biru (q_{max}) ialah 108.94 mg/g, 107.71 mg/g, 107.71 mg/g, 109.34 mg/g, dan 108.12 mg/g menggunakan sekam padi, sabut kelapa, tongkol jagung, kulit kayu neem dan *Moringa oleifera* masing-masing.

ABSTRACT

Access to safe drinking water is the most concern in developing countries. Surface water is a common source of usable water. Heavy metal toxicity has become a great threat to the environment due to industrial wastewater. Lead, nickel, copper, and cadmium are the most toxic heavy metals in polluted water. It has harmful effects such as lung cancer, kidney damage, mental and nerve disorder. Conventional methods for removing toxic metals and dyes from wastewater such as the use of commercial activated carbon are very expensive for third-world countries. The main objective of this study was to evaluate the ability of activated carbon produced from agricultural waste-products (rice husk, coconut coir, corn cobs, neem bark and *Moringa oleifera* bark) to remove heavy metals (copper (II), cadmium (II), lead (II) and nickel (II)), and dye (methylene blue). The activated carbons were produced using carbonized method in an inert state with chemical activation in varieties ratio at different temperatures. Desorption process were conducted using 0.1M acid (hydrochloric acid and sulphuric acid) and basic (sodium carbonate) solutions. Hydrochloric acid was the best solvent to desorb loaded contaminants from the adsorbents. The lead was absolutely removed from spiked aqueous solution in 5 mg/L using five types of activated carbon. In the batch adsorption process, copper (97.00 %, 97.52 %, 64.49 %, 36.60 %, 98.24 %), cadmium (56.72 %, 54.16 %, 69.40 %, 41.48 % 56.00 %) and nickel (92.22 %, 81.79 %, 83.35 %, 88.10 %, 82.30 %) were removed from spiked aqueous solution in 5 mg/L by activated carbon of rice husk, coconut coir, corn cobs, neem bark, and *Moringa oleifera* bark, respectively at pH 6 using lower dosage (0.025 g/100 mL) at room temperature (25 ± 1 °C). The maximum quantity of lead uptake at equilibrium time was (46.51, 43.08, 47.16, 51.57, 53.73 mg/g) using five activated carbons of rice husk, coconut coir, corn cobs, neem bark, *Moringa oleifera* bark, respectively. The highest adsorption capacity of adsorbents was *Moringa oleifera* bark. Activated carbon of *Moringa oleifera* bark was produced with carbonization temperature at 700 °C and impregnation ratio of $ZnCl_2$ with H_2SO_4 to charcoal at ratio 5:1. The produced well adsorbents were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier-Transform Infrared (FTIR) and proximate analysis. *Moringa oleifera* bark showed the best adsorption results due to well surface area (439.23 m^2/g) and pore volume (0.189 cm^3/g). Freundlich isotherm was well fitted with coefficient regression ($R^2 \approx 1$) for experimental data than the Langmuir and D-R model. The second order model also was closely fitted ($R^2 \approx 1$) with experimental data. From FTIR data, most of the activated carbon contained hydroxyl, carboxyl and methoxy groups to adsorb heavy metals and dye. A further experiment showed that methylene blue was greatly removed from spiked water using all activated carbons. The maximum quantity of methylene blue (q_{max}) uptake were 108.94 mg/g, 107.71 mg/g, 107.71 mg/g, 109.34 mg/g, and 108.12 mg/g using rice husk, coconut coir, corn cobs, neem bark and *Moringa oleifera* bark, respectively.

الحصول على مياه الشرب المأمونة هو الشاغل الأكبر في البلدان النامية. المياه السطحية هي مصدر شائع للمياه الصالحة للاستخدام. أصبحت سمية المعادن الثقيلة تشكل تهديدًا كبيرًا على البيئة بسبب مياه الصرف الصناعي. يعتبر الرصاص والنيكل والنحاس والكادميوم من أكثر المعادن الثقيلة سمية في المياه الملوثة. وله آثار ضارة مثل سرطان الرئة وتلف الكلى والاضطراب النفسي والعصبي. تعتبر الطرق التقليدية لإزالة المعادن والأصباغ السامة من مياه الصرف الصحي ، مثل استخدام الكربون المنشط التجاري ، مكلفة للغاية بالنسبة لبلدان العالم الثالث. كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم قدرة الكربون النشط المنتج من منتجات النفايات الزراعية (قشر الأرز ، جوز الهند ، كوز الذرة ، لحاء النيم ولحاء المورينجا الأوليفيرا) لإزالة المعادن الثقيلة (النحاس (II) ، الكادميوم (II). ،(الرصاص (II) والنيكل (II)) ، صبغة (الميثيلين الأزرق). تم إنتاج الكربون المنشط باستخدام طريقة متفحمة في حالة خاملة مع تنشيط كيميائي في نسبة الأصناف عند درجات حرارة مختلفة. أجريت عملية الامتزاز باستخدام محلول 0.1 مولار حامض (حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك) ومحاليل قاعدية (كربونات الصوديوم). كان حمض الهيدروكلوريك أفضل مذيب لامتصاص الملوثات المحملة من المواد الماصة. تمت إزالة الرصاص تمامًا من المحلول المائي المسنن في 5 مجم / لتر باستخدام خمسة أنواع من الكربون المنشط. في عملية الامتزاز الدفعي ، النحاس (97.00% ، 97.52% ، 64.49% ، 36.60% ، 98.24%) ، الكادميوم (56.72% ، 54.16% ، 69.41% ، 41%. 48 ، 56.00%) والنيكل (92.22% ، 81.79% ، 83.35% ، 88.10% ، 82.30%) من المحلول المائي المسنن في 5 مجم / لتر بواسطة الكربون المنشط من قشر الأرز ، جوز الهند ، كوز الذرة ، لحاء النيم ، ولحاء المورينجا أوليفيرا ، على التوالي عند درجة الحموضة 6 باستخدام جرعة أقل (0.025 جم) / 100 مل) عند درجة حرارة الغرفة (25 ± 1 درجة مئوية). كانت الكمية القصوى لامتصاص الرصاص في وقت التوازن (46.51 ، 43.08 ،47.16 ، 51.57 ، 53.73 , مجم / جم) باستخدام خمسة ذرات من قشر الأرز ، جوز الهند ، كوز الذرة ، لحاء النيم ، المورينجا أوليفيرا ، على التوالي. كانت أعلى قدرة امتصاص للمواد الماصة هي لحاء المورينجا أوليفيرا. تم إنتاج الكربون المنشط لحاء المورينجا أوليفيرا بدرجة حرارة كربنة عند 700 درجة مئوية ونسبة تشريب من $ZnCl_2$ مع H_2SO_4 إلى الفحم بنسبة 5: 1. تم تمييز الممتزات البثر المنتجة باستخدام الفحص المجهري الإلكتروني (SEM) ، Brunauer-Emmett-Teller (BET) ، Fourier-Transform

- (FTIR) Infrared التحليل التقريبي. أظهر لحاء مورينجا أوليفيرا أفضل نتائج امتزاز بسبب مساحة السطح العالية (439.23)م 2 / جم) وحجم المسام (0.189) سم مكعب / جم. تم تجهيز متساوي درجة حرارة Freundlich جيداً مع معامل الانحدار ($R^2 \approx 1$) للبيانات التجريبية مقارنة بنموذج Langmuir و DR. كما تم ربط نموذج الدرجة الثانية ($R^2 \approx 1$) مع البيانات التجريبية.من بيانات FTIR ، احتوى معظم الكربون المنشط على مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل والميثوكسي لامتصاص المعادن الثقيلة والصبغة.أظهرت تجربة أخرى أن الميثيلين الأزرق كان تمت إزالته بشكل كبير من الماء المسنن باستخدام جميع الكربون النشط. بلغت الكمية القصوى لامتصاص الميثيلين الأزرق qmax) 108.94 مجم / جم ، و 107.71 مجم / جم ، و107.71 مجم / جم ، و109.34 مجم / جم ، و 108.12 مجم / جم باستخدام قشر الأرز ، جوز الهند ، و أكواز الذرة ، و لحاء النيم ولحاء المورينجا أوليفيرا ، على التوالي.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF ABBREVIATION

AC	Activated Carbon
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
BET	Brunauer Emmett Teller
CC	Coconut Coir
CCB	Corn Cob
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
RH	Rice Husk
MO	*Moringa Oleifera*
NB	Neem Bark
UV	Ultra-Violet Spectroscopy
UNICEF	United Nation International Children's Emergency Fund
WHO	World Health Organization