



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
القادسية  
كلية التربية / المسائية

# تحضير اوكسيد الكرافين المختزل مختبريا ودراسة قابلية هذا السطح على ازالة صبغة الملكايت الخضراء من محلولها المائي

بحث تخرج مقدم من قبل

شهد مناضل قاسم السعدون

قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة القادسية

بإشراف الاستاذ الدكتور

حسن عباس حبيب

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكُوتٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ  
الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ  
مُبْرَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ  
تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ  
اللَّهُ الْأَمْثَلَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة النور آية (35)

# الإهداء

إلى من أرسله الله نوراً للدجى ورسولاً للهدى

محمد (صلى الله عليه وآله وسلم)

إلى من خط طريق حياتي وأحاطني بدفء قلبه

أبي

إلى من عانت وتحملت أعباء الحياة... من أجلنا

أمي

إلى سلاحي ومن أشد به أزري

زوجي

إلى كل من زار قلبي ليترك بصمة حب ونبضة قلب أهدي هذا الجهد

شاهد



# شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين، الذي لا يحمد ولا يشكر سواه على ما وهب وأعطى

وهو الغني عن العالمين، والصلاة والسلام على سيد المرسلين محمد وعلى آله

الطيبين وعلى صحبه المنتجبين الغر الميامين.

وأنا أنهى بحثي هذا لا يسعني إلا أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى الأستاذ

الدكتور حسن عباس حبيب لكل الجهود الذي بذلها معي ولكل نصيحة أبدأها لي،

فله مني كل التقدير والاحترام. كما أتقدم بشكري وامتناني إلى رئاسة قسم الكيمياء

والى جميع الاساتذة والى زملائي.

ومن الله التوفيق

شهد



# الخلاصة

يعنى هذا البحث بتحضير سطح اوكسيد الكرافين المختزل ودراسة قابلية هذا السطح على امتزاز صبغة الملكايت الخضراء من محلولها المائي، وكان الغرض من الدراسة هو البحث عن أفضل الظروف الواجب توفرها لامتزاز هذه الصبغة على هذا السطح. وقد تم استعمال تقنية مطيافية الأشعة المرئية لمعرفة كميات الامتزاز عند ظروف متباينة من دالة حامضية ودرجة الحرارة وقوة الأيونية لمحلول الامتزاز.

أظهرت النتائج أن ايزوثيرم الامتزاز من نوع (*S*) طبقا لتصنيف *Giles* الذي يتفق مع معادلة فرندلش للامتزاز، كما بينت النتائج بان امتزاز صبغة الملكايت الخضراء يزداد بزيادة تركيز المادة الممتزة.

بينت الدراسة إن امتزاز الصبغة على سطح الليف طبيعي عند ثلاث درجات حرارية

( $15, 25, 35^{\circ}C$ ) يزداد مع زيادة درجة الحرارة (امتزاز ماص للحرارة) كما حسبت القيم

الثرموديناميكية الأساسية لعملية الامتزاز.

# المحتويات

/		
1	تمهيد	1-1
1	الكاربون	2-1
2	الكرافيت	3-1
3	اوكسيد الكرافين	4-1
4	طرائق تحضير اوكسيد الكرافين	5-1
5	اوكسيد الكرافين	6-1
6	طرق اختزال الكرافين	7-1
7	تلوث المياه	8-1
8	الأمتراز	9-1
8	أنواع الأمتراز	10-1
9	ايزوثيرمات الأمتراز	11-1
10	العوامل المؤثره في عملية الأمتراز	12-1
10	هدف البحث	13-1

/		
11	المواد المستعملة	1-2
11	الأجهزة المستخدمة	2-2
12	تحضير اوكسيد الكرافين	3-2
12	تحضير اوكسيد الكرافين	4-2
13	دراسة خصائص الكرافيت و اوكسيد الكرافين و اوكسيد الكرافين	5-2
13	مطياف امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية	1-5-2
13	مطيافية الأشعة تحت الحمراء	2-5-2
13	مجهر الماسح الالكتروني	3-5-2
13	تحضير المحاليل القياسية	6-2
13	طيف امتصاص الصبغة ومنحني المعايرة	7-2
14	تحديد زمن الاتزان لنظام الأمتزاز	8-2
15	ايزوثيرمات الامتزاز	9-2
15	تأثير درجة الحرارة	10-2

	/	
16	اطياف الاشعة المرئية – جية	1-3
18	دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	2-3
19	المجهر الالكتروني الماسح	3-3
21		4-3
23	الملكايت الخضراء اوكسيد الكرافين	5-3
23	ايزوثيرم الامتزاز	6-3
25	تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الترموديناميكية للأمتزاز	7-3
28	الاستنتاجات	-
28	التوصيات	-
29	المصادر	-



# Introduction

# المقدمة

## Preface

## 1-1- تمهيد

ويعتبر الكرافين مادة ثنائية الابعاد (2D) تمتلك شفافية قوية و تكون عالية الكثافة وهي مكونة من الكربون ولها شكل مشابه لبيوت النحل. تم اكتشافه على يد العالمين الروسيين اندرو وكوس ويمتلك الكرافين خصائص فريدة من نوعها تجعل منه مادة مثيرة للاهتمام بالنسبة للعديد من التطبيقات وذلك لمرونتها العالية وسمكها القليل مما جعلها مادة تستخدم في تصنيع شاشات اللمس ولوحات الانارة والخلايا الضوئية [2,1].

## Carbon

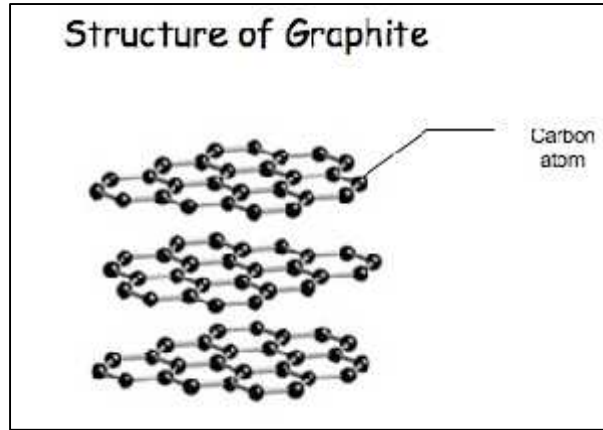
## 2-1

يعتبر الكربون من المصادر المهمة للطاقة ويعرف بانه جزء موجود في كل مكان وقادر على تشكيل العديد من المركبات مع العديد من التطبيقات المحتملة وله شكلان هما الماس والكرافيت . الشكل الاكثر شيوعا من الكربون هو الكرافيت حيث يتكون الكرافيت من صفائح مكدسة من الكربون مع بنية سداسية وتحت الضغوط العالية يتكون الماس. كربون عناية كبيرة نظرا لخصائصه :  
فضة، والمساحة السطحية المعتدلة اضافة الى امتلاكه خصائص حرارية وميكانيكية مستقرة.  
وكذلك يستخدم أشكال الكربون ( الكرافيت والفوليرين و أنابيب الكربون النانوية) ,  
تكنولوجيا النانو ويستخدم أيضا في كثير من الأحيان - ويستخدم جزء من الكربون لانتاج البوليمرات والمواد البلاستيكية والمذيبات الاخرى [3].

## Graphite

### 1-3- الكرافيت:-

الكرافيت احد اشكال الكاربون المتبلورة شبه المعدنية ذات الشكل البلوري سداسي الواجه hexagonal وهو الاكثر استقرارا من بين اشكال الكاربون في الظروف القياسية. الكرافيت مادة منخفضة الكثافة و رخيصة الثمن تستخدم في تصنيع قلم الرصاص و تمتلك صفات مميزة مثل الموصلية الكهربائية العالية وكذلك الخصائص الحرارية والهيكلية الجيدة. ويعد الكرافيت مادة متعددة الطبقات وله تركيب مستوي وذراته متاصرة تساهميا بثلاثة من الكترونات التكافؤ في حين يبقى الالكترون الرابع حرا وهو مايفسر التوصيلية الكهربائية العالية له.التاصر بين طبقات الكرافيت هو قوى فاندرفالز Van der Walls Forces والتي تجعل من السهل فصل طبقاته[4].



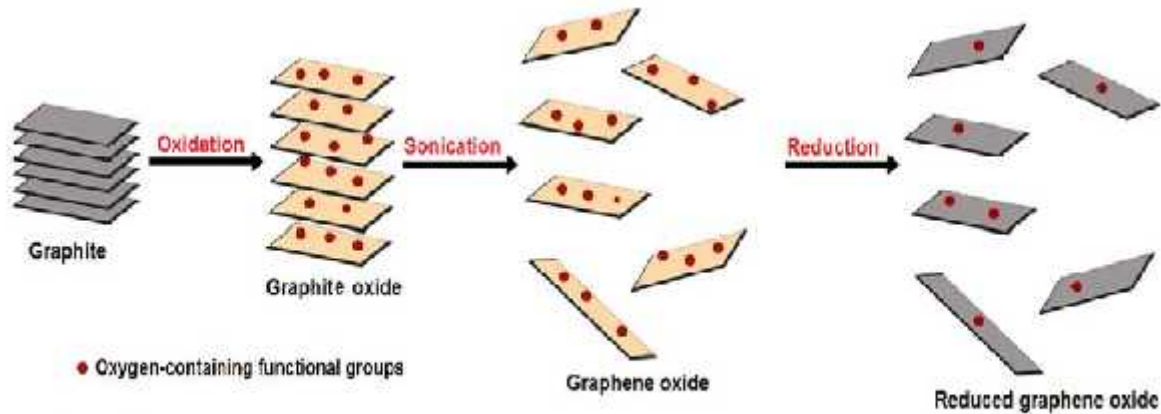
(1-1) الكرافيت

في السنوات الاخيرة الكاربون الاحادي الطبقة من الكرافيت جذب اهتمام الباحثين الذي يدعى بالكرافين . نظرا لمتلاكه العديد من الخصائص الحرارية والميكانيكية والالكترونية. هذه الصفات المميزة تفتح مجالات في العديد من الاجهزة الالكترونية مثل لوحات اللمس والترانسسترات الرقيقة المرنة والخلايا الشمسية وما الى ذلك في العدد من التطبيقات الممكنة. تطور الكرافين للتطبيقات الصناعية يعتمد اساسا على توفر المنهجات الفعالة والغير مكلفة وهذا يتيح استخدامها على المدى الواسع . الطرق الذي تنتج الكرافين اقترحت من قبل العالم Ruoff الذي استخدم اوكسيد الكرافين . وفي سنة 2006 ادرك الباحثين يمكن تقشير الكرافين وجعله عالق في الوسط المائي بشكل طبقة واحدة [5].

## Graphene oxide

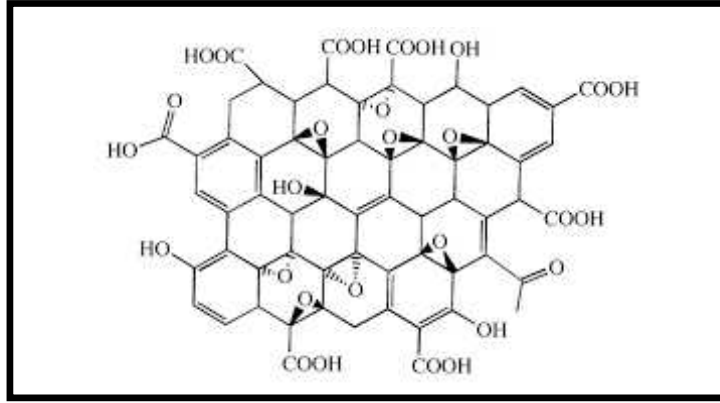
### 4-1- اوكسيد الكرافين :-

اكسدة الكرافيت تتم عن طريق اضافة مجاميع محتوية على الاوكسجين مثل الكاربوكسيل والايوكسي والكحول باستخدام عوامل موكسدة تلك المجاميع لاتزيد من المساحة السطحية فقط بل تجعل الطبقات السطحية سميكة ومحبة للماء [6]. يحصل تقشير للطبقات عن طريق تعرضها للموجات الصوتية . لذلك نلاحظ ان اوكسيد الكرافين يمتلك خصائص تختلف عن الكرافين مثل التوصيل الكهربائي وغيرها . من الممكن اختزال احد المجاميع الحاوية على الاوكسجين اعلاه [7]. هذه السمة الاكثر جاذبية من اوكسيد الكرافين . اوكسيد الكرافين المختزل يعطي انتظام عالي للهيكل السطحي. الاختزال يمكن انجازه بشكل اكثر فعالية باستخدام مادة كيميائية مثل الهيدرازين الهيدروكينون، بوروهيدريد الصوديوم . لذلك يعتبر اوكسيد الكرافين المختزل نوع مشتق من اوكسيد الكرافين . وهذا الاخير يمتلك اسماء عديدة مثل الكرافين المعدل كيميائيا و الكرافين المتحول كيميائيا و الكرافين ذات المجاميع الوظيفية [8].



### (2-1) تحضير اوكسيد الكرافين المختزل

ويمتاز اوكسيد الكرافين بتعدد استخدامه في تطبيقات كثيرة اضافة الى اهميته الكبيرة في تصنيع اجهزة النانو الالكترونية واجهزة الاستشعار [9] .



(3-1): التركيب الكيميائي لأكسيد الكرافين (GO)

### 5-1- طرائق تحضير اوكسيد الكرافين :- (Graphene oxide preparation methods)

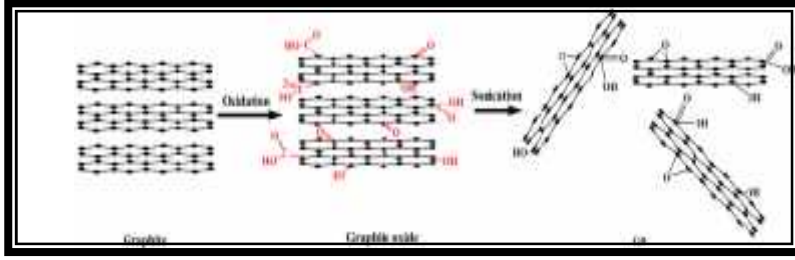
هناك عدة طرق لانتاج اوكسيد الكرافين (GO) وهي:

#### 1- طريقة هيومر : (Hummer method)

تعتبر من الطرق الكيميائية التي يمكن استخدامها لانتاج اوكسيد الكرافين عن طريق اضافة كلورات البوتاسيوم الى مزيج من الكرافيت و نترات الصوديوم مع حامض الكبريتيك حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرق الشائعة لانتاج كميات كبيرة من اوكسيد الكرافين [10] .

#### 2- طريقة هيومر المعدلة : (Hummer modified method)

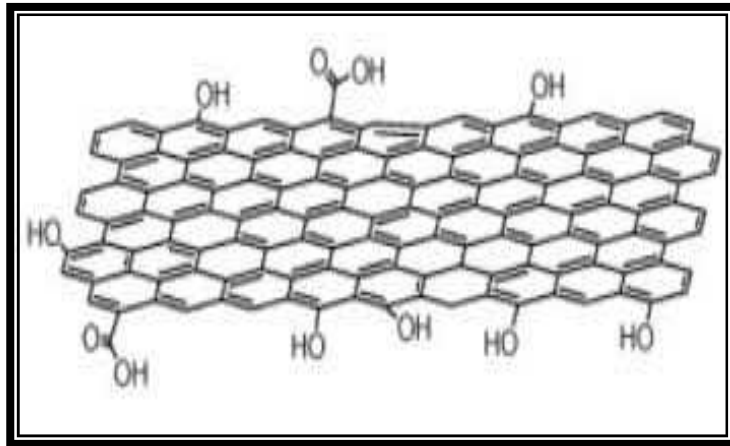
تعد طريقة هيومر المعدلة من الطرق الاكثر شيوعا في انتاج كميات من اوكسيد الكرافين حيث تم تحريك 46 مل من حامض الكبريتيك المركز في حمام ثلجي لمدة ساعتين مع اضا 1 . . . الكرافيت الناعم والنقي و 1غم من نترات الصوديوم و 6غم من برمنكنات البوتاسيوم وبعد الاضافة يرفع ثم يحرك المزيج باستخدام محرك مغناطيسي ولمدة 3 ايام في درجة حرارة المختبر وبعد اتمام وقت التحريك لوحظ تغير لون الخليط من اللون ا مل من بيروكسيد الهيدروجين بشكل بطيء و 200مل من الماء المقطر الخال من الايونات حيث لوحظ تغير لون الخليط الى الاصفر البراق كما موضح في الشكل (1-2) وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين . بعد ذلك يتم فصل اوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي ( centrifuge ) . [11] 6000 rpm



( 4-1 ) عملية صوننة اوكسيد الكرافيت

**Reduced graphene oxide****6-1- اوكسيد الكرافين :-**

يتكون اوكسيد الكرافين المختزل (rGO) من طبقة رقيقة من اوكسيد الكرافين منزوع المجاميع الحاوية على الاوكسجين المشتت في الماء حيث يمتلك موصلية معتدلة كم انها جيدة الاستخدام في الاجهزة الالكترونية. يحتوي اوكسيد الكرافين (GO) على عدد من المجاميع الوظيفية المحتوية في تركيبه الكيميائي على مجموعة الاوكسجين والايوكسيد وكذلك الكربوكسيل ( $O_2, COOH, CHO$ ) حيث يتم اختزال الاوكسجين عن طريق الاختزال الكيميائي وباستخدام عوامل مختزلة قوية مثل الهيدرازين وبورو هيدريد الصوديوم وثنائي مثيل هيدرازين 1,1-dimethyl hydrazine [12].



(5-1): التركيب الكيميائي لأوكسيد الكرافين المختزل

## 7-1- طرق اختزال الكرافين

## Thermal reduction

-1

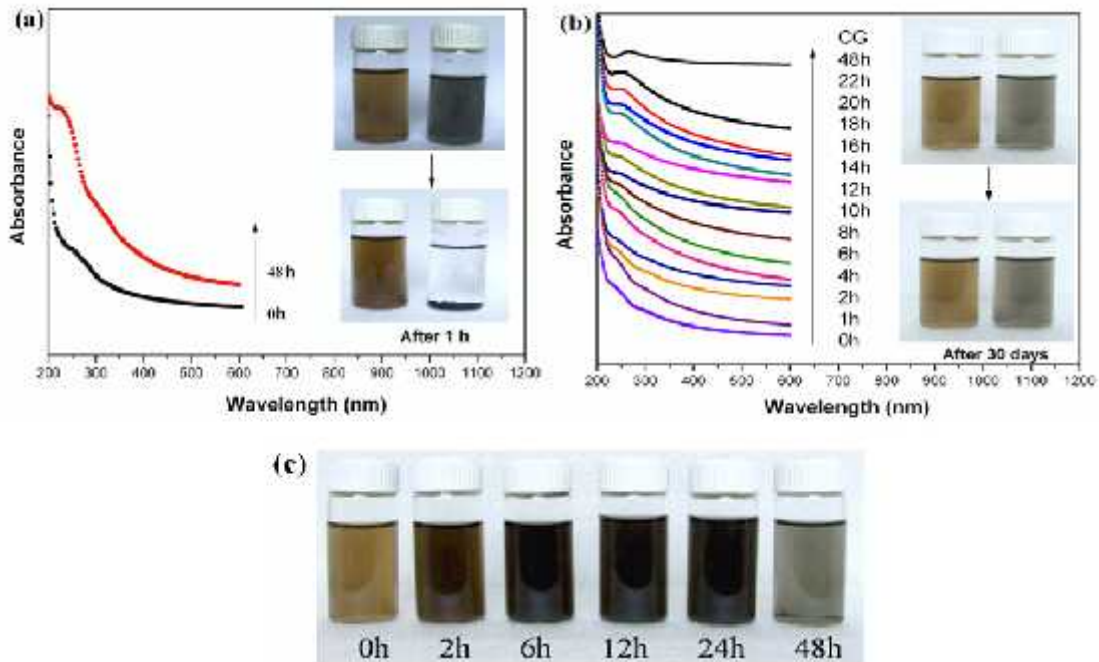
يحصل الاختزال الحراري عند درجات الحرارة المرتفعة حيث ان زيادة درجة الحرارة اكثر من 2000 درجة مئوية يسبب تحلل ذرات الاوكسجين بشكل اوكسد الكرافين المتقشر . ومن عيوب استخدام هذه الطريقة انها تعطي صفائح ذات حجم صغير وتسبب ازالة ذرات الاوكسجين وفقدان في كتلة المادة مع الانخفاض بالتوصيل الكهربائي [13].

## 2- الاختزال الضوئي باستخدام ضوء مافوق البنفسجية UV-Light Photo reduction

تعريض محلول اوكسيد الكرافين الى الاشعة فوق البنفسجية حيث تم ملاحظة قمم الامتصاص قبل وبعد التشعيع باستخدام طيف اشعة مافوق البنفسجية. يوضح (5-1)

$C=C$  230 نانوميتر الى 265 نانوميتر وهذا دليل واضح على تكون الكرافين وهذه العملية تتطلب تعريض المحلول للاشعة لمدة 24 ساعة مع ملاحظة تغير لون المحلول من الاصفر

[14].



$C=C$  230 نانوميتر الى 265 نانوميتر وهذا دليل

عملية (5-1)

بازمان مختلفه

### 3- اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام الليزر **Reduced graphene oxide via laser**

اوكسيد الكرافين غير موصل بينما اختزال اوكسيد الكرافين عن طريق تعرضه لليزر يمكن ازالة مكونات الاوكسجين وتحسين التوصيلية الكهربائية . تعريض محلول اوكسيد الكرافين الى الليزر النباض يسبب اختزال اوكسيد الكرافين بسرعة مع تحسين الخصائص الكهربائية والميكانيكية . مع حصول تغير ملحوظ . دليل على حصول الاختزال [15] .

### 4- اختزال اوكسيد الكرافين مع الكحول والمعالجة الحراري

#### **Reduced graphene oxide with ethanol and thermal annealing**

في السنوات الاخيرة . تم اختزال اوكسيد الكرافين مع الايثانول باستخدام المعالجة الحرارية العالية على الرغم من ذلك ميكانيكية التكوين لازالت غير مفهومه لحد الان . حيث يعمل الايثانول على اختزال C=O في ورقة الكرافين واعادة اقترانه مع الهيكل الكربوني [16].

### 8-1. تلوث المياه

يعد تلوث الماء بالمواد المختلفة الناتجة عن الصناعات المتعددة واحدا من أهم المشكلات المقلقة التي تواجه الإنسان عرفت مشكلة تلوث الماء منذ زمن بعيد ومن أوائل الدلائل التاريخية ما وصف عن تحول مياه نهر إلى اللون الأحمر في فترات معينة ومثل هذا التلوث ينتج عن تكاثر نمط معين من الكائنات الدقيقة او نتيجة المخلفات الصناعية بمعدلات كبيرة ثم تنتشر على مساحات ويع الماء ملوثا عندما يتغير تركيب عناصره أو تتغير حالته بطريقة مباشرة أو غير مباشرة وكذلك ما يطرأ على الخصائص الكيميائية و البيولوجية التي تجعل الماء غير صالح للشرب أو للاستهلاك

## Adsorption

## 9-1. الأمتزاز

وهو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أ . . . . .  
 الأمتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطح دقائق الفحم، وأمتزاز الهيدروجين على أسطح بعض الفلزات كالنيكل والحديد.  
 تسمى المادة التي تعاني الأمتزاز على السطح بالمادة الممتزة كما يدعى السطح الذي يتم عليه الأمتزاز بالسطح الماص . قد يقتصر الأمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماص، وتدعى عندئذ بالأمتزاز حادي الجزيئية. ويشمل الأمتزاز أحيانا على تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح الماص وتسمى العملية عندئذ بالأمتزاز متعدد الجزيئات [17].

## Types of Adsorption

## 10-1

تعد سطوح بعض المواد خاملة في عملية الأمتزاز بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها وذلك نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها ، إذ يتم الأمتزاز على هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي، ويدعى هذا النوع من الأمتزاز بالأمتزاز الطبيعي أو الفيزيائي وفي بعض الأحيان يسمى بامتزاز فاندرفالز ويكون الأمتزاز الفيزيائي شبيها في طبيعته وميكانيكيته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل المادة نفسها. ترتبط جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة الماصة بوساطة قوى فاندرفالز التداخلية الضعيفة نسبيا ، إذ يحدث على كل السطوح ولا توجد سطوح مختصة بهذا الأمتزاز فعلى سبيل المثال يمكن لغاز النتروجين أن يعاني امتزازا فيزيائيا على سطح أي مادة صلبة شرط أن تكون درجة الحرارة أقل من نقطة غليان المادة الممتزة.  
 وهناك سطوح أخرى تعد نشطة في عملية الأمتزاز وذلك لان ذراتها لم تتشبع الكترونيا .

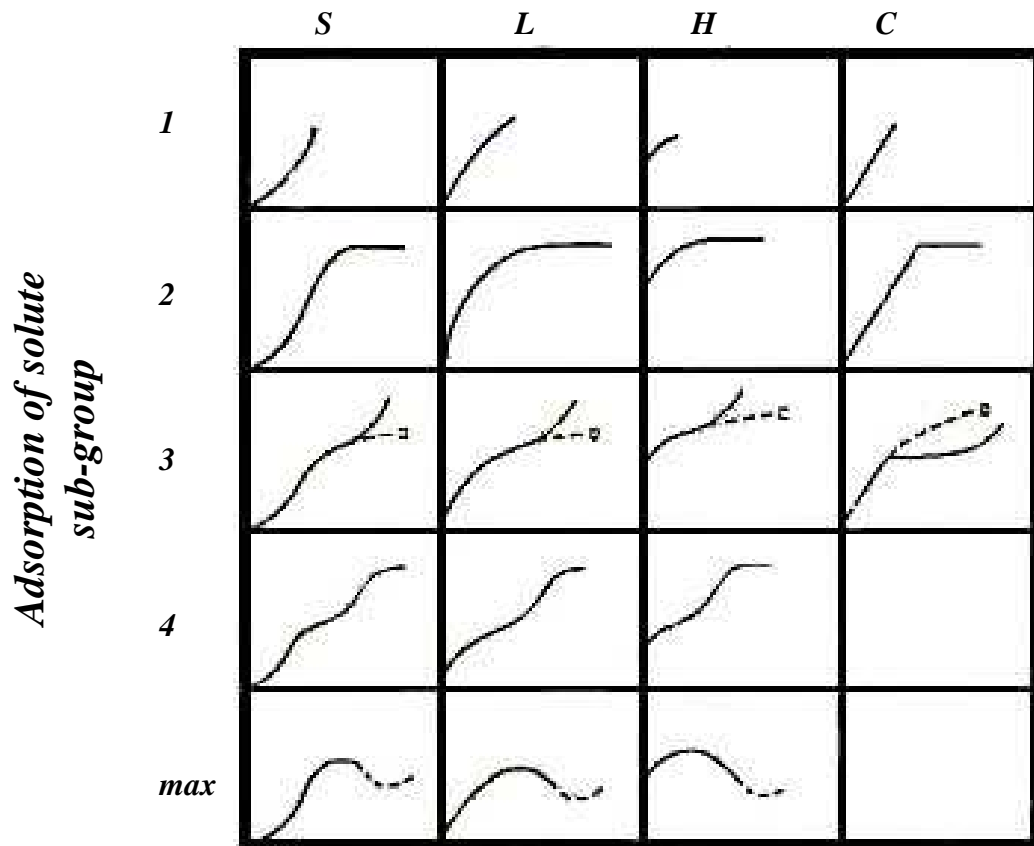
هذه السطوح غير مشبعة الكترونيا صر التي تكونها مع الذرات المجاورة إذ تميل هذه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح. ويدعى مثل هذا



النوع من الأمتزاز بالأمتزاز الكيميائي ويحدث هذا النوع من الأمتزاز على سطوح معينة في ظروف معينة وقد لا يحدث على سطوح أخرى عند توفير الظروف نفسها أو على السطوح نفسها عند تغير [18].

### 11-1. ايزوثيرمات الأمتزاز *Adsorption Isotherms*

رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما م . تركيز أو ضغط هذه المادة عند ما يطلق عليه أيزوثيرم الأمتزاز. صنفت ايزوثيرمات الأمتزاز حسب تصنيف [19] Giles فلقد صنف ايزوثيرم الأمتزاز إلى أربعة أصناف رئيسية هي (S, L, H, C) وتوجد ضمن هذه الأصناف الرئيسية مجاميع ثانوية هي (1, 2, 3, 4 and max) (6-1).



(6-1) من ايزوثيرمات الامتزاز طبق تصنيف (Giles)

## 12-1. العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز

***Factors Influencing Adsorption Process***

تقسم العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز إلى عوامل تتعلق بطبيعة الماز والممتز وعوامل

-:[20]

<i>Nature of Adsorbent and Adsorbate</i>	1-4-1. طبيعة الماز والممتز
<i>Nature of Adsorbate</i>	1- طبيعة المادة الممتزة
<i>Nature of Adsorbent</i>	2- طبيعة المادة المازة
<i>Conditions of Reaction</i>	1-4-2. ظروف التفاعل
<i>Temperature</i>	1-
<i>Ionic Strength</i>	2- الشدة الأيونية
<i>PH- Effect</i>	3- تأثير الداله الحامضية
<i>Solvent Effect</i>	4- تأثير المذيب

13-1. الهدف من . **The Aim of This Work**

يهدف موضوع هذا البحث الى :

- 1- تحضير اوكسيد الكرافين من خلال اكسدة الكرافيت.
- 2- أختزال أوكسيد الكرافين باستخدام بحامض اميني.
- 3- استخدام اوكسيد الكرافين المختزل في تطبيقات الامتزاز كسطح ماز لازالة الملوثات الموجودة في مياه الشرب وحساب الدوال الثرموديناميكية وكذلك دراسة التأثيرات الاخرى على عملية الامتزاز من قوة ايونية وزمن الاتزان

## Experimental part

### Chemicals

-1-2

أن جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة كانت على درجة عالية من النقاوة واستخدمت بدون تنقية إضافية. يوضح الجدول (1-2) أهم المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها.

(1-2) : المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها

No	Name	Company	Purity%
1	Graphite (5 $\mu$ m)	B.D.H	99.5
2	Sodium nitrate	Merck	99.5
3	Sulfuric acid	B.D.H	99.5
4	Hydrochloric acid (37%)	B.D.H	37
5	Ethanol	Scharlau	99.5
6	Potassium permanganate	Merck	99.5
7	Hydrogen peroxide (30%)	Scharlau	30
8	Sodium Hydroxide	B.D.H	99.5
9	Diethyl ether	G.C.C	99.0
10	Malachite green	BDH	99.0

### Instruments

2-2- الأجهزة المستخدمة

تم استعمال الأجهزة المدرجة في الجدول (2-2)

الأجهزة المستخدمة في الدراسة الحالية (2-2)

No	Instrument	Model	Company, Source
1	UV-Visible Spectrophotometer	UV-1650	Shimadzu ,Japan
3	pH-meter	211-Instrument	Hanna—Romania
5	Water Bath	K-CWBBL	K&K ,Korea
6	Fourier Transform Infrared spectrophotometer	FT.IR 8000 Series	Shimadzu- Japan

8	Scanning Electron Microscope and EDS	Tescan, Vega 3	Czech
9	Hot- Plate with Magnetic Stirrer	LMS-1003	Labtech , Korea
10	Oven	LDO- 080N	Labtech , Korea
11	Sonication path	LUC-410	Labtech , Korea
12	Ultracentrifuge		Triup international Corp
15	vacuum oven	K-VO27	K&K,Korea

### Preparation of graphene Oxide

### 3-2- تحضير اوكسيد الكرافين

تم تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هيومر المعدلة Modified Hummer Method

حيث تم تحريك 46 مل من حامض الكبريتيك المركز في حمام ثلجي لمدة ساعتين مع 1 مسحوق الكرافيت الناعم والنقي و1غم من نترات الصوديوم و6 غم من برمنغنات البوتاسيوم وبعد الاضافة يرفع الحمام الثلجي ثم يحرك المزيج باستخدام محرك مغناطيسي في درجة حرارة المختبر وبعد اتمام وقت التحريك لوحظ تغير لون الخليط  
60 مل من بيروكسيد الهيدروجين بشكل بطيء و200مل من الماء المقطر الخال من الايونات حيث لوحظ تغير لون الخليط الى الاصفر البراق وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين.

أوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي ( centrifuge ) 6000 rmp  
اوكسيد الكرافين باستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف والماء المقطر الخال من الايونات لعدة مرات الى حين الوصول الى دالة حامضية متعادلة للراشح حيث يستدل على الحصول على اوكسيد الكرافين النقي باستخدام المجفف الكهربائي ( vacuum oven ) .

### 4-2- تحضير اوكسيد الكرافين : Preparation of Reduced Graphene oxide

0.2 غم من اوكسيد الكرافين المحضر واضيف له 50  
بتركيز 5% ثم تم تسخينه لمدة ثلاث ساعات بدرجة حرارة 25 درجة مئوية حيث لوحظ تغير لون اوكسيد الكرافين من اللون البني الى اللون الاسود وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين المختزل rGO ولغرض مقارنة خصائص اوكسيد الكرافين المختزل فقد تم اعادة عملية التحضير مع تغيير زمن التحريك

## 5-2- دراسة خصائص الكرافيت و اوكسيد الكرافين و اوكسيد الكرافين المختزل

### Characterization of Graphite, Graphene Oxide and Reduced Graphene oxide

تم دراسة الخواص التركيبية والطيفية والحرارية للكرافيت و اوكسيد الكرافين و اوكسيد الكرافين المختزل وفقا للطرق التالية:

#### 1-5-2- مطياف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:- UV-Visible Spectroscopy

استخدم جهاز مطياف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتسجيل اطياف rGO GO في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية لغرض دراسة الانتقالات الالكترونية المحتملة استعملت خلايا 1 سم وتم تسجيل الطيف عند مدى بين (200-1100) .

#### 2-5-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:- Fourier transform infrared Spectroscopy

استخدم جهاز مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الوظيفية في العينات الصلبة المحضرة لكل من الكرافيت و اوكسيد الكرافين و اوكسيد الكرافين المختزل حيث تم تسجيل الاطياف ضمن مدى الأعداد الموجية 400-4000 <sup>-1</sup> باستخدام طريقة اقراص بروميد البوتاسيوم .KBr-disc

#### 3-5-2- مجهر الماسح الالكتروني Scanning Electron Microscopy

Morphology ومعدل حجم الجسيمات

.Particles Size

#### 6-2- تحضير المحاليل القياسية Preparation of Standard Solution

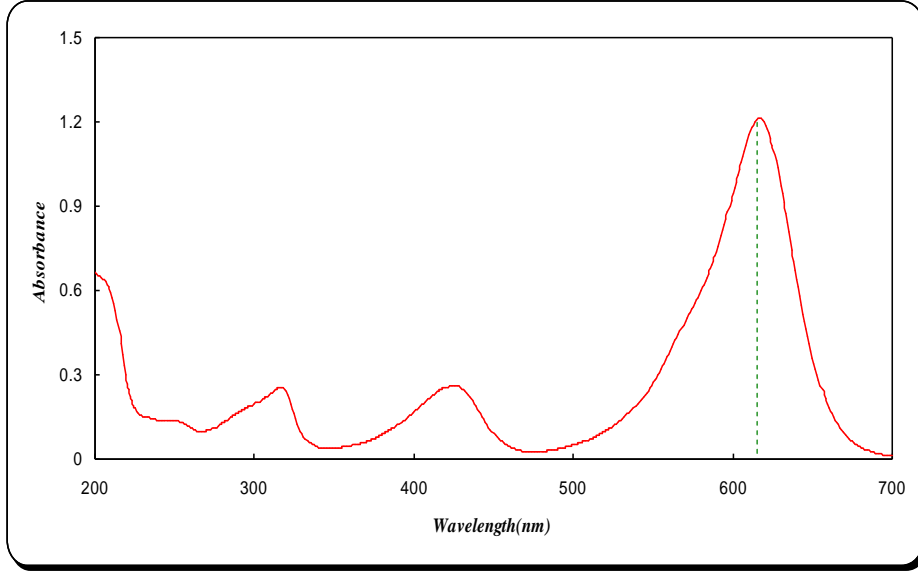
حضرت المحاليل القياسية المست في هذه الدراسة - الملكايت الخضراء بتركيز (100mg/L) لغرض تعيين الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) والمذيب المست في عملية التحضير هو (1-2).

#### 7-2- طيف امتصاص الصبغة ومنحني المعايرة

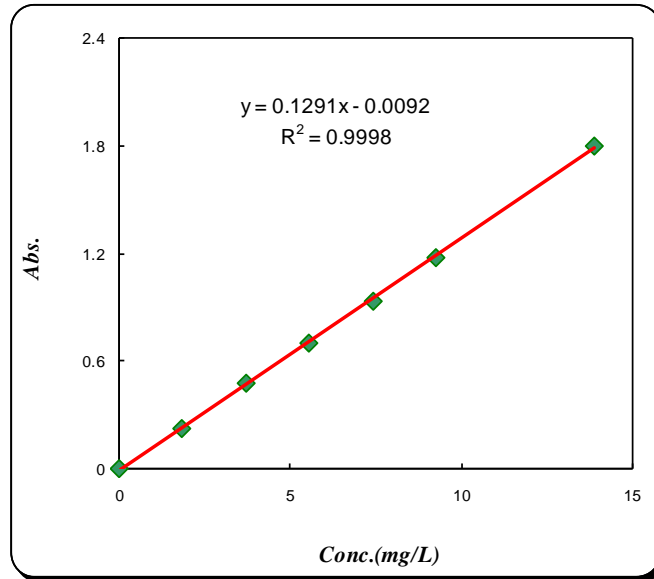
### Absorption Spectra and Calibration Curve of the Dye

استخرج الطول الموجي الذي يحصل عند أعلى امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) من خلال استخدام خلايا من الكوارتز سمك الخلية (1cm) وجد إن قيمة ( $\lambda_{max}$ ) لصبغة البلورات البنفسجية عند (616nm).  
خلال تحضير محاليل عدة بتركيز مختلفة ورسم قيمة الامتصاص مقابل التركيز. تم الحصول على

منحني المعايرة لكلا المادتين كان مدى التراكيز المست . - بيرين  
(1-30mg/L) (2-2).



(1-2) الطول الموجي الاعظم لصبغة الملكايت الخضراء



(2-2) منحني المعايرة الملكايت الخضراء

## 8-2- تحديد زمن الاتزان لنظام الأمتزاز

### Equilibrium Time of Adsorption System

لغرض تحديد زمن الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة استخدم التركيز (50mg/L) تم تثبيت جميع الظروف مع تغير عامل واحد وهو الزمن من خلال اخذ (10ml) من سلسلة من المحاليل الصبغة وأضيف إليها

(0.05gm) . اوكسيد الكرافين المختزل . في هذه الدراسة بدرجة حرارة (25°C) وبعدها  
ت في جهاز الرج وبأخذ عينات في فترات زمنية مختلفة وقيا  
الفصل ومن خلال متابعة تغير الامتصاصية مقابل الزمن حدد زمن الاتزان لكل مادة ممتزة مع السطح  
وكان الزمن اللازم لاتمام عملية الامتزاز 90 دقيقة.

### Adsorption Isotherms

### 9-2- ايزوثيرمات الامتزاز

تم إيجاد ايزوثيرمات الامتزاز لكل مركب من خلال تحضير تراكيز مختلفة من المادة الممتزة  
(Adsorbate) (1-100mg/L) وأضيف لكل (10ml) من هـ . . راكيز (0.05gm)  
- اوكسيد الكرافين المختزل . كم . (Adsorbent) ووضعت هذه المحاليل في  
جهاز الرج المسيطر (25°C) (150 / دقيقة) .  
- المحاليل بجهاز الطرد المركزي للتخلص من دقائق الكرافين  
وبعد قياس امتصاص المحاليل طيافية الأشد رئية عند الطول الموجي الأعظم  
ومن معرفة قيم الامتصاص تم تعيين التركيز عند الاتزان من منحنى المعايرة . (2-2) وبعدها  
وجدت كمية المادة .

### Effect of Temperature

### 10-2- تأثير درجة الحرارة

جرى تكرار عملية تعيين كمية المادة الممتزة السابقة مع تغيير عامل درجة الحرارة حيث  
(15, 25 and 35°C) وسجل تأثير درجة الحرارة على الامتزاز لكل مادة  
ممتزة على السطح الماز من خلال ايزوثيرمات الامتزاز.

# الفصل الثالث

## Results and Discussion

### دراسة خواص اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

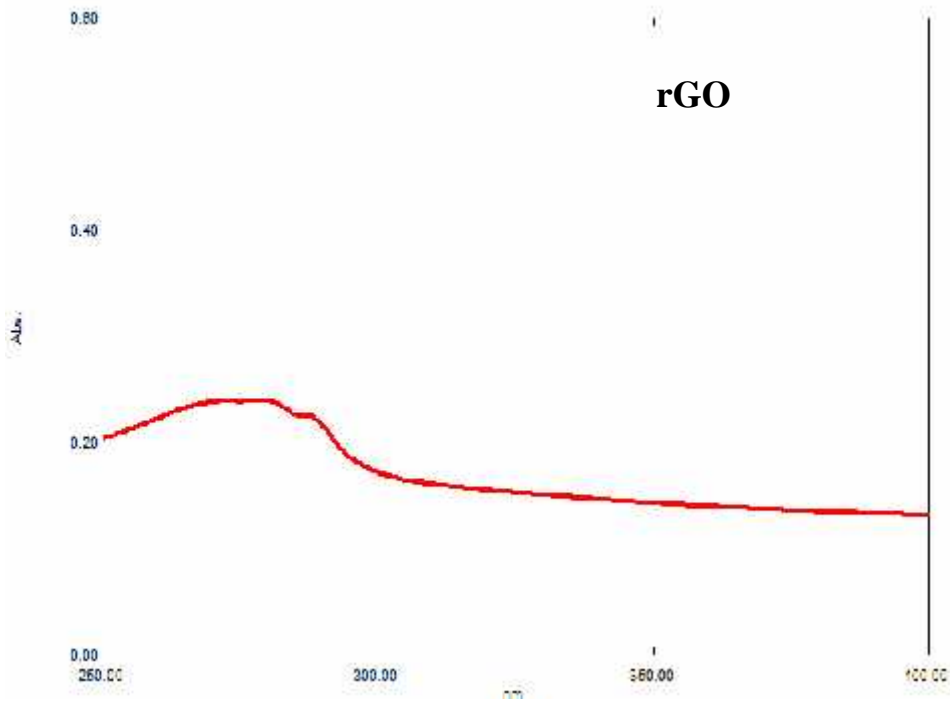
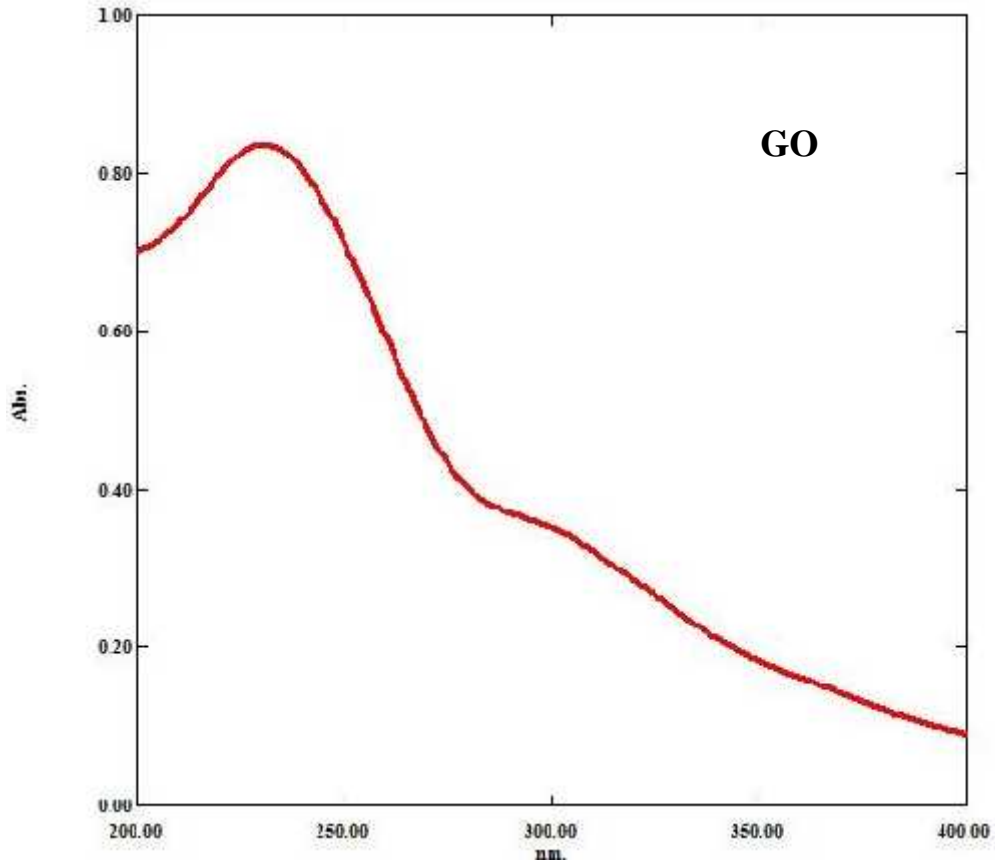
#### 1-3 - اطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية Spectrums of visible rays – ultraviolet

تمت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل المائية لأوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل حيث تم تحليل طيف الامتصاص لأوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل وتبين  $GO$  -  $212\text{ nm}$  . لى الانتقال الالكتروني (\* - ) وهو ناتج  $(C=C)$  في اوكسيد الكرافين او تلك الباقية من الكرافيت الأصلي وكذلك يمكن ملاحظة وجود قمة امتصاص عند  $300\text{nm}$  ترجع الى الانتقال الالكتروني \* -  $n$  ولكنها عائدة الى يل في اوكسيد الكرافين . كذلك حزمة امتصاص عند  $258\text{ nm}$  خاصة بأوكسيد الكرافين المختزل ويرجع ذلك الى الانتقال الالكتروني الكتروني (\* -  $n$ ) وهي تخص المجموعة الوظيفية  $(C-O)$  بعد اختزال اوكسيد الكرافين وهذا دليل قوي على تكون اوكسيد الكرافين المختزل (1-3) [21].

( 1-3 ) : قيم الامتصاص الأعظم }<sub>max</sub> للأطياف الالكترونية للعينات

المركب	$n-f^*$ (nm)	$f-f^*$ (nm)
GO	300	212
rGO	258	-





(1-3) طيف امتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية لكل من GO rGO

### 2-3: دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل:

#### Study of IR spectroscopy for graphene oxide and reduce graphene oxide

إظهرت اطياف ال FTIR اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل .

وانحناء عديدة في منطقة الترددات المحصورة بين  $4000-400\text{cm}^{-1}$ .

أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء (2-3) لأوكسيد الكرافين بوجود حزمة امتصاص قوية في

$1735\text{cm}^{-1}$  تعود الى مجموعة الكربونيل العضوية (C=O) والتي ترجع الى مجاميع الكربونيل

والكربوكسيلية وهذا يشير بلا شك الى تكون اوكسيد الكرافين والتي تكون منتشرة او محشورة بين

صفائح اوكسيد الكرافين خص اهتزاز تمددي عند  $3470\text{cm}^{-1}$  يعود الى O-H في مجموعة C-

OH للحامض الكربوكسيلي مع احتمال وجود جزيئات ماء الممتز على السطح. أظهر نفس الطيف ايضا

$1620\text{cm}^{-1}$  . العطرية. وأظهر كذلك حزم

$1072,1233,1380\text{cm}^{-1}$  وعة الكربوكسيل العضوية (C – O) ومجموعة الايبوكسي

(C–O) على التوالي وهذا يؤكد وجود اكسدة ناجحة وواضحة للكرافيت

من خلال الاستعانة في قياسات الطيف FTIR [22].

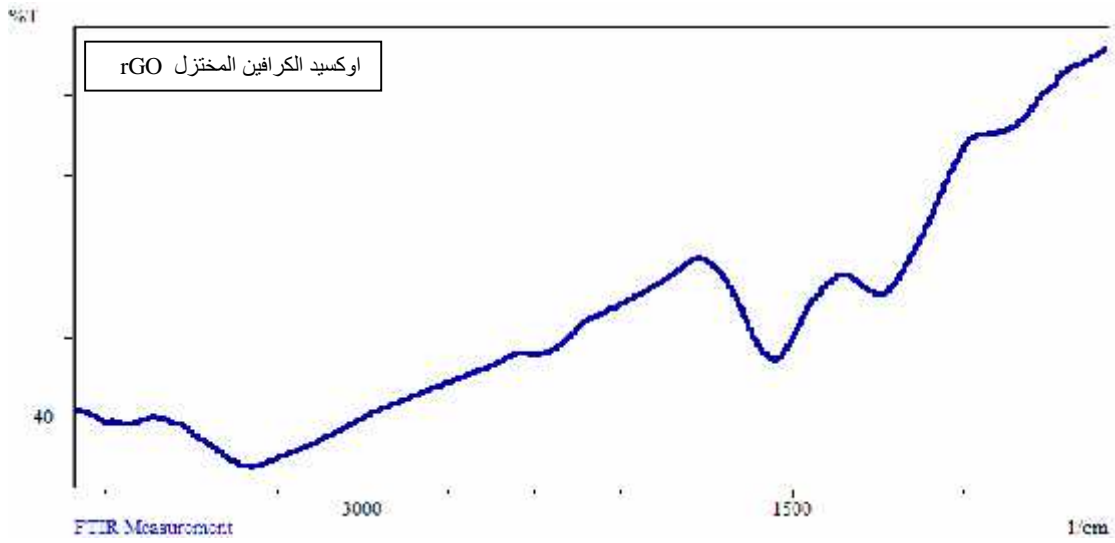
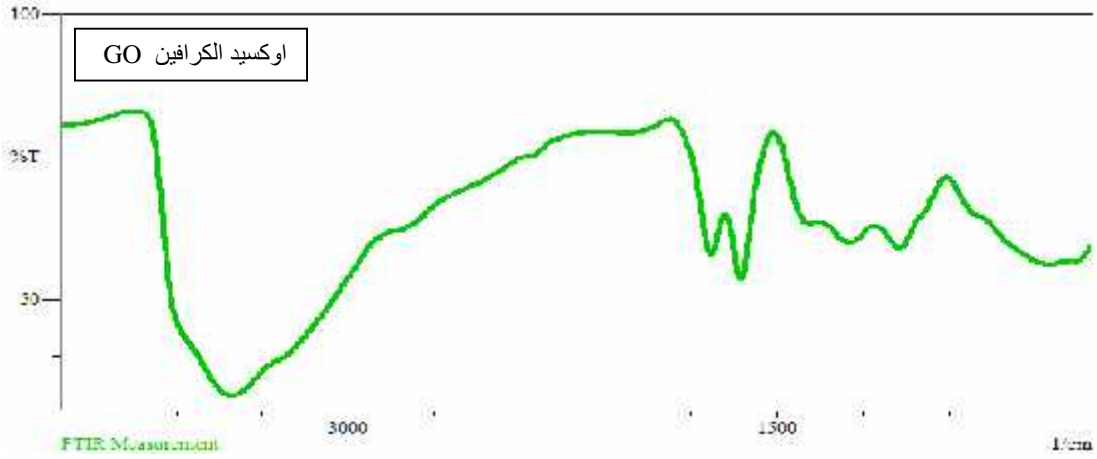
تم تحليل اطياف الاشعة تحت الحمراء لاوكسيد الكرافين المختزل . (2-3) بين ظهور

. (O-H) يصل الى  $3247\text{cm}^{-1}$  . بسبب نقص الاوكسجين بين

جزيئاته وكذلك انخفضت قيمة اهتزاز اصرة (C = O) .  $1710\text{cm}^{-1}$  كما لوحظ وجود مجموعة

(C – O) حتى بعد حدوث عملية الاختزال لأوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختز

والتي ظهرت حزمها عند  $1060\text{cm}^{-1}$  [23].



(2-3): اطياف الأشعة تحت الحمراء للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

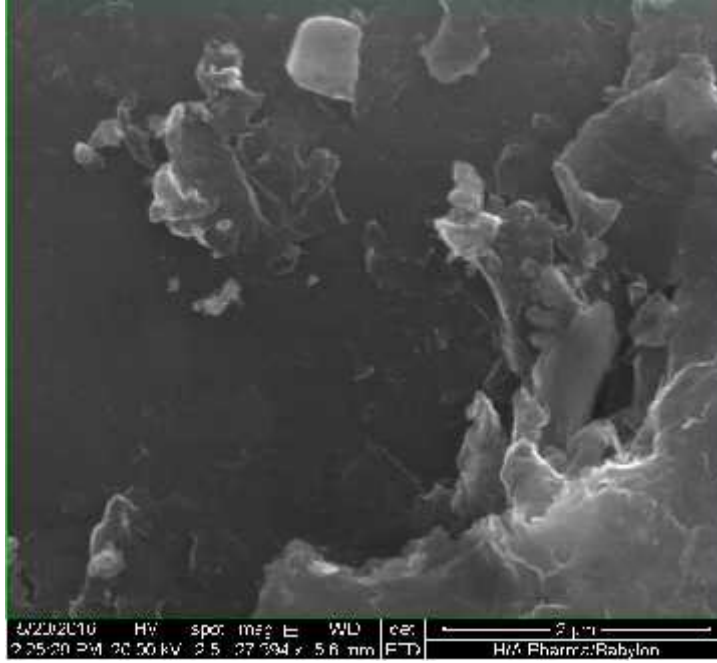
### 3-3. المجهر الالكتروني الماسح

#### Scanning electron microscopy (SEM)

نق الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل من

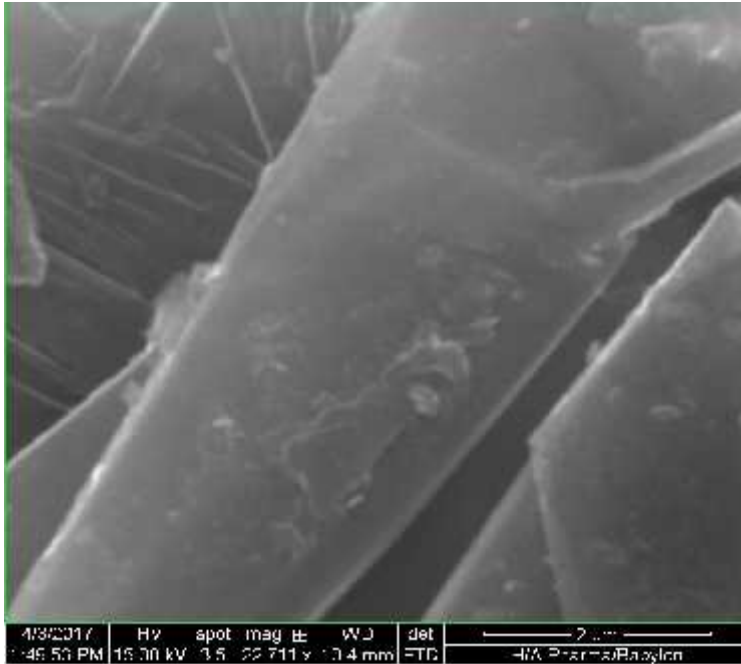
(3-3) . (5-3). يتضح من صور SEM للكرافيت ان

هنالك أشكالاً متعددة معظمها تكون بشكل رقائق او شبه كروية [24] .



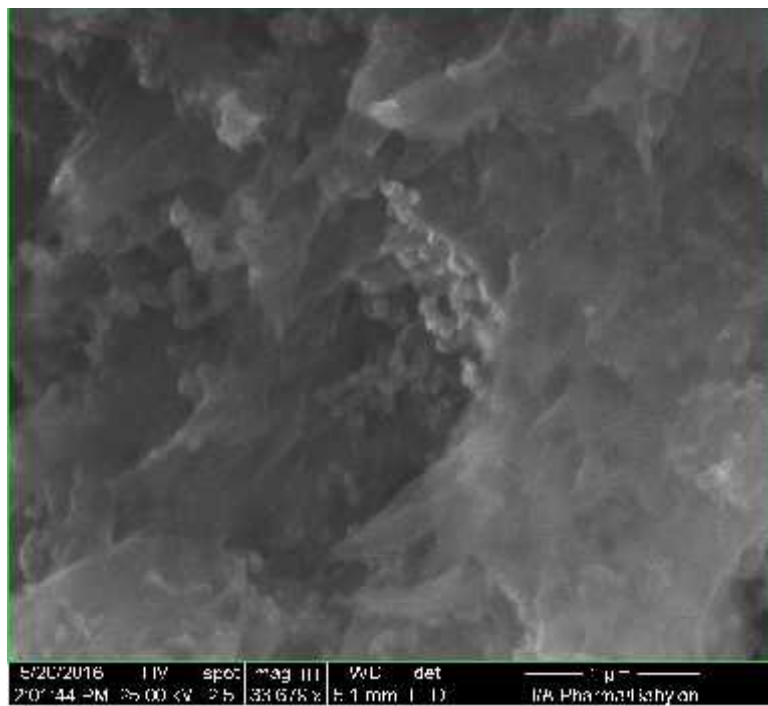
(3-3): SEM مسحوق الكرافيت بمقياس 2µm

وبعد اجراء عملية التقشير للكرافيت بالأكسدة يلاحظ تحول معظم الرقائق الى احجام اقل الحصول على جسيمات بأشكال متعددة مثل الشكل الكروي شبه الكروي مع وجود بعض الدقائق التي تتخذ شكل التجمعات وكذلك الحصول على صفائح نانوية قليلة السمك وأكثر شفافية مقارنة بصف لكرافيت.



(4-3): SEM لاوكسيد الكرافين بمقياس 2µm.

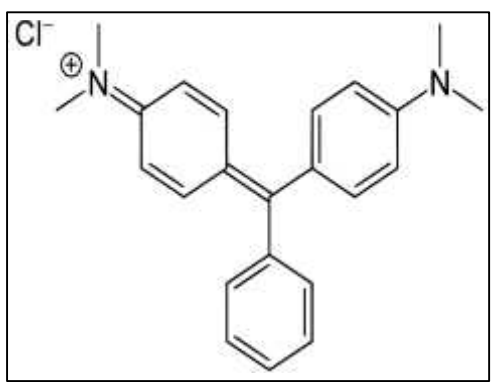
وعند اجراء عملية الاختزال لدقائق اوكسيد الكرافين يلاحظ من صور المجهر الالكتروني الماسح الحصول على دقائق بأشكال مختلفة عند الاختزال منها الشكل الكروي به الكروي صفائح شفافة ونحيفة . . ويلاحظ ايضا الحصول على دقائق بشكل مقرمش عند اختزال اوكسيد الكرافين.



(5-3) SEM لأوكسيد الكرافين المختزل بمقياس 1μm

**Adsorption of Dye on Surface** .4-3

خصائص مميزة بالنسبة لسطحها اذ يحتوي على مجاميع فعالة تسهم في عملية الامتزاز ومن هذه المجاميع الامين بالاضافه الى الاواصر المزدوجة لمجموعة الحلقة الاروماتية [25].



(6-3): الصيغة التركيبية الملكية ا

الملكايت الخضراء      اوكسيد الكرافين المختزل  
 (1-3) لحساب كمية المادة      لكل قيمة من قيم تراكيز  
 (25°C)  
 :[26]

$$Q_e = \frac{V_{sol.} (C_o - C_e)}{m} \quad (1-3)$$

حيث:-

$$(L) = V_{sol.}$$

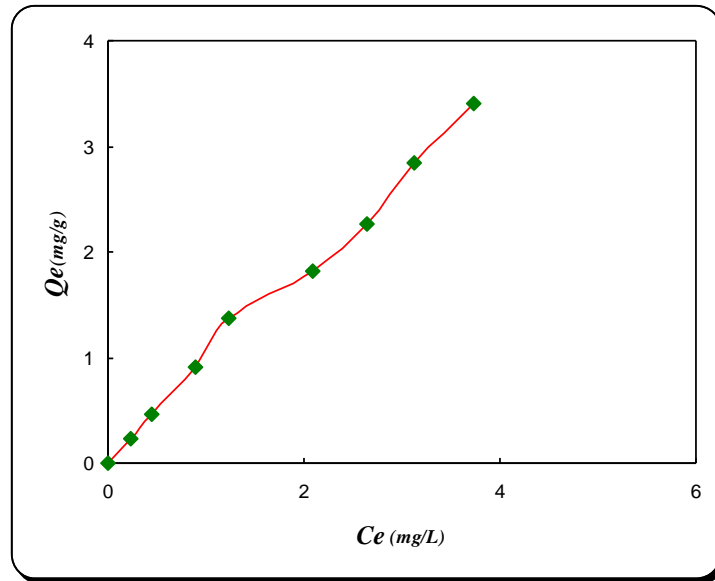
$$(mg/L) = C_o \text{ التركيز الابتدائي}$$

$$(mg/L) = C_e \text{ التركيز عند الاتزان}$$

$$(g) = m$$

$$Q_e = \text{كمية المادة الممتزة (mg/g)}$$

وقد رسمت كمية المادة الممتزة مقابل تركيز الاتزان لإعطاء الشكل العام لأيزوثيرمات الامتزاز  
 بين في ا (1-3).



ايزوثيرمات الامتزاز الملكايت الخضراء      اوكسيد الكرافين المختزل  
 25°C

وعند مقارنة منحنى ايزوثيرمات ي تم الحصول عليه مع منحنيات ايزوثيرمات  
 المبينة في الشكل (1-1) نجد أنها تتبع الصنف (S) حسب تصنيف (Giles) [19].

## اوksيد الكرافين المختزل

## الملكايت الخضراء

.5-3

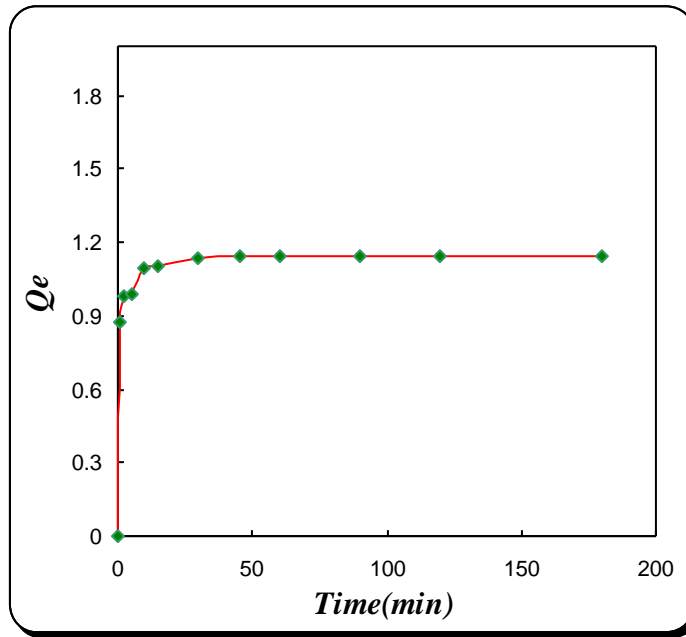
**Equilibrium Time to Malachite Green on Surface**

يعتبر زمن الاتزان من المتغيرات المهمة التي يجب معرفتها ودراستها لتحقيق مدى جودة كفاءة

اذ استخدمت تراكيز مختلفة

*Malachite green* وعند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  اوksيد الكرافين  
10mL بتركيز (50mg/l)

90 دقيقة. (8-3).



اوksيد الكرافين المختزل

(8-3): تأثير التغيير بالزمن بين كمية

.  $25^{\circ}\text{C}$

**Adsorption Isotherm****6-3 . ايزوثيرم الامتزاز**

تم إجراء حسابات ايزوثيرمات - لصبغة الملكايت الخضراء *Malachite green*

اوksيد الكرافين المختزل وعند ظهور النتائج تبين ان تنسجم مع نـ (S)

بحسب تصنيف جيلز (Giles Classification) - - - (7-3) وفي هذا الصنف يكون توجه

الجزئيات الممتزة على السطح يكون بشكل مائل او عمودي .

لقد حلت البيانات المستحصلة من عملية امتزاز - - اوksيد الكرافين المختزل

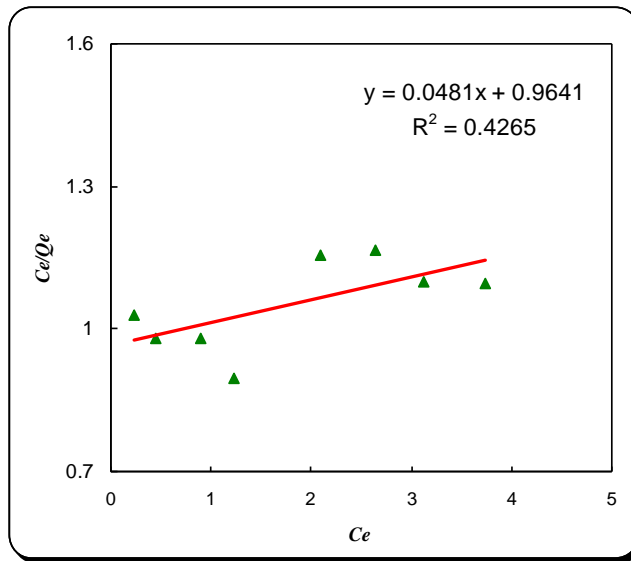
عند الاتزان وعند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  بواسطة استخدام معادلات لانكماير وفريندليش وتيمكن .

(2-3) معاملات الارتباط وثوابت كل ايزوثيرم إذ اظهر ايزوثيرم فريندليتش تطابق عالي مقارنة بايزوثيرمات لانكماير وفريندليتش. وضحت الايزوثيرمات في الاشكال الآتية : (9-3) - (11-3) .

(2-3): معاملات الارتباط وثوابت ايزوثيرمات لانكماير وفريندليتش وتيمكن لامتزاز

### اوksيد الكرافين المختزل

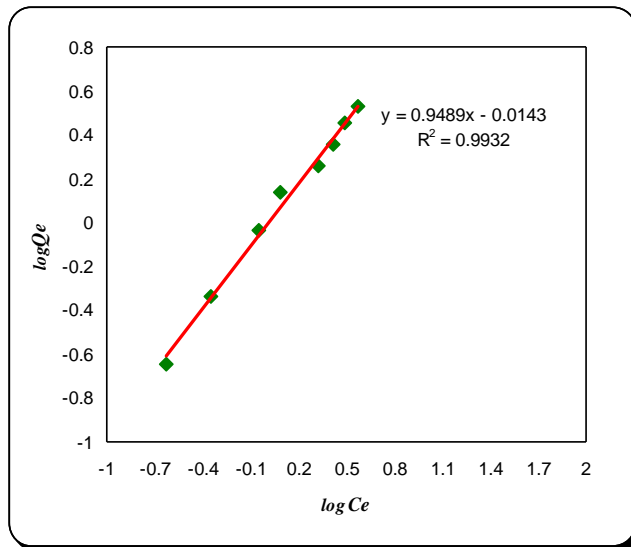
Dye	Langmuir equation			Freundlich equation			Timken equation		
	$k_L$	$q_m$	$r^2$	$k_F$	$n$	$r^2$	$k_T$	$b$	$r^2$
Malachite green	-1.179	0.112	0.4265	0.967	1.053	0.9932	3.594	1.085	0.897



25°C

اوksيد الكرافين المختزل

(9-3): ايزوثيرم لانكماير لامتزاز

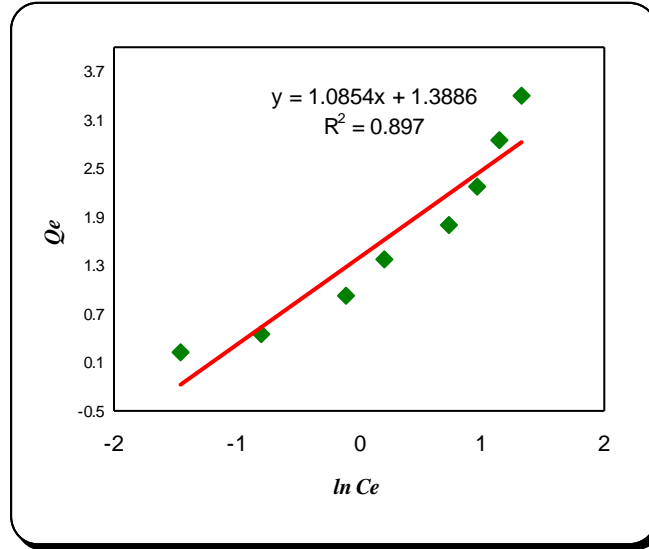


اوksيد الكرافين المختزل

25°C

(10-3): ايزوثيرم فرندليتش لامتزاز





25°C

اوكسيد الكرافين المختزل

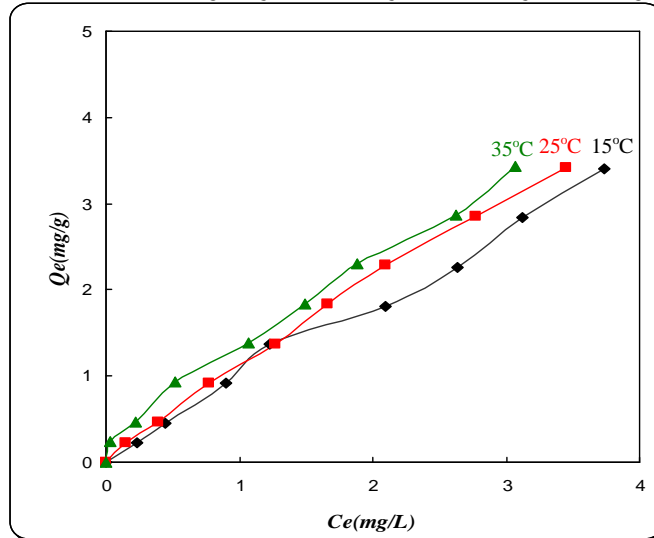
(11-3): ايزوثرم تيمكن لامتزاز

## 7-3. تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الترموديناميكية للأمتزاز

## Effect of Temperature and Calculation of Thermodynamic Functions of Adsorption

أن كمية المادة الممتزة . (Malachite green) وعند درجات حرارية مختلفة وجد انه امتزازها . عند ارتفاع درجات الحرارة اذ تدل عملية الامتزاز هذه على ان العملية هي ماصه . (Endothermic Process) . . . (3-3) . (12-3)، ويمكن تعليل ذلك على ان العديد من الفجوات والمسامات داخل اوكسيد الكرافين المختزل . عند ارتفاع درجة الحرارة مؤدية بذلك الى زيادة في عملية الانتشار داخل اوكسيد الكرافين المختزل لذلك فان امتزاز هذه

اوكسيد الكرافين المختزل المحضر يكون



اوكسيد الكرافين المختزل عند درجات حرارية

(12-3) : كمية

(4-3)

 $1/T$  $\ln X_m$ 

او كسيد الكرافين

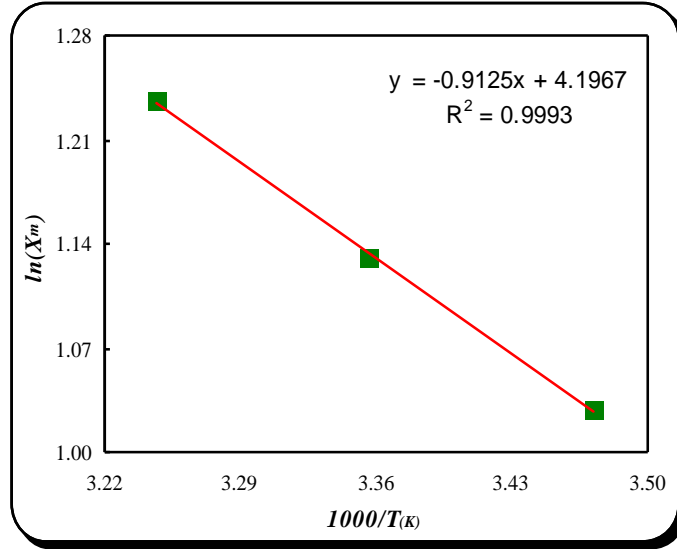
(13-3) نحصل على العلاقة الخطية وقيمة تغيير الانثالبية لامتنزاز

او كسيد الكرافين

(4-3): تأثير درجة الحرارة على اعلى كمية ممتزة لامتنزاز

او كسيد الكرافين	$T$ $^{\circ}C$	$T$ $^{\circ}K$	$1000/T$ $K^{-1}$	<i>Malachite green</i>	
				$C_e = 3.070$	
				$X_m$	$\ln X_m$
	35	308	3.247	3.440	1.235
	25	298	3.356	3.100	1.131
	15	288	3.472	2.800	1.029

تم حساب الدوال الثرموديناميكية كما في الجدول (7-3) ان القيمة الموجبة للطاقة الحرة  $G$  -  
 -  $Malachite green$  تدل على ان العملية تحصل بصورة غير تلقائية في حين تكون القيمة  
 السالبة للتغير في الانتروبي  $S$  لى ثبات النظام اي ان الجزيئات تكون مقيدة. كما ان التغير في  
 -  $H$  يكون ذا قيمة سالبة عند امتزاز . مما تبين ان العملية باعثة للحرارة  
 (endothermic Process) وهذا يدل ايضا على ان مكونات . تقل سرع انتشارها مما  
 يؤدي ذلك الى انخفاض الجذب المتبادل بين او كسيد الكرافين المختزل والمجاميع الوظيفية في الصبغ  
 أنه بزيادة درجة الحرارة تنفصل الروابط المتكونة بين السطح و .



او كسيد

(19-3) :  $\ln X_m$  مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة لامتماز الكرافين المختزل

(7-3) : الدوال الترموديناميكية لعملية امتماز القولونية على سطح او كسيد الكرافين المختزل

25°C

Adsorbate	او كسيد الكرافين			$K_{eq}$
	$H$ $kJ.mol^{-1}$	$S$ $J.mol^{-1}.k^{-1}$	$G$ $kJ.mol^{-1}$	
Malachite green	+7.586	+50.903	-7.073	20.195

## الاستنتاجات و التوصيات

### الاستنتاجات

1. اظهرت السطح المحضر ميل كبير لامتزاز الاصباغ الكتيونية ( الاصباغ الحاملة الى الشحنة الموجبة )
2. اظهرت صبغة الملكايت الخضراء زيادة في كمية المادة الممتزة بزيادة زمن الاتزان.
3. اظهرت صبغة الملكايت الخضراء أيزوثيرمات امتزاز على سطح اوكسيد الكرافين المختزل تتبع معادلة فريندلش إذ يزداد الامتزاز مع زيادة تركيز الاتزان .
4. وجد أن سعة امتزاز الصبغة تزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن الامتزاز من النوع الماص للحرارة ( Endothermic Process ) .

### التوصيات:

يمكن استخدام مثل هذا النوع من السطوح في ازالة الملوثات البيئية والتي من ضمنها الاصباغ اذ اظهر هذا السطح ميل كبير في امتزاز الاصباغ الكتيونية كما يمكن تطبيق عملية الامتزاز على انواع مختلفه من الملوثات.

1. Nithya, N., Electrochemical Sensing of Ascorbic Acid on ZnO-decorated Reduced Graphene Oxide Electrode, *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 6, 1-1.
  2. Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M., Li, G., Shao, G., Wang, Y., Liu, J., Aksay, I. and Lin, Y., Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications, *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20, 7491-7496.
  3. Sharma, G., Sharma, A., Bhavesh, R., Park, J., Ganbold, B., Nam, J. and Lee, S. Biomolecule-mediated synthesis of selenium nanoparticles using dried *Vitis vinifera* (raisin) extract. *Molecules*, 2014, 19, 2761-2770.
  4. Kerr, M., Cuevas, A. and Sinton, R., Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91, 399-404.
  5. Stankovich S, Piner RD, Chen XQ, Wu NQ, Nguyen ST, Ruoff RS. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem* 2006;16:155-8.
  6. Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Graphene-based composite materials, *Nature* 2006;442:282-6.
  7. Mao S, Pu H, Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC Adv* 2012;2:2643-62.
  8. Pei S, Cheng H-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012;50:3210-28.
  9. Cao, Y., Xu, C., Wu, X., Wang, X., Xing, L. and Scott, K., A poly(ethylene oxide)/graphene oxide electrolyte membrane for low temperature polymer fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 8377-8382.
-

10. Cao, N. and Zhang, Y., Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2015 , 1-5 .
  11. Park, S. and Ruoff, R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 2009 , 4 , 217-224.
  12. Zu, S. and Han, B., Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: formation of supramolecular hydrogel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009 , 113 , 13651-13657.
  13. Pei, S. and H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012. 50(9): p.3210-3228.
  14. Ding, Y.H., et al., A green approach to the synthesis of reduced graphene oxidenanosheets under UV irradiation. *Nanotechnology*, 2011. 22(21): p. 215601.
  15. Huang, L., et al., Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2011.49(7): p. 2431-2436.
  16. Gong, C., et al., Graphitization of Graphene Oxide with Ethanol during ThermalReduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. 116(18): p. 9969-9979.
  17. Debrowski A., "Adsorption and Its Application in Industry and Environmental Protection", v1, Elsevier Science, Poland, p.3 (1999).
  18. Moore W. J., "Physical Chemistry", 4th ed., Prentice Hall Inc., New Jersey, p.495 (1999).
  19. Giles C. H., Greczek J. J. and Nakhwa, J. *Chem. Soc.*, 93-95 (1961).
  20. Szabo Z. G. and Kallo D., "Contact Catalysis", v1, Elsevier Scientific Publishing Comp., Copenhagen. p.135 (1976).
  21. Alessandro D., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30(1):187-213 (2001).
  22. Chen, W. and Yan, L., Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale*, 2010 , 2 , 559-563.
-

23. Allahbakhsh, A., Sharif, F., Mazinani, S. and Kalae, M., Synthesis and characterization of graphene oxide in suspension and powder forms by chemical exfoliation method. International Journal of Nano Dimension, 2014 ,5, 11 – 20.
24. Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C. and Shi, G., Flexible graphene films via
25. The filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. Journal of the American Chemical Society, 2008 , 130 , 5856-5857.
26. Voyutsky S., "Colloid Chemistry", Mir Publishers, Moscow, pp: 151, 154-158 (1978).
-