Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Qadisiyah
College of Education

Preparation of rGO/Fe_2O_3 and rGO/Fe_3O_4 Nanoparticles Composites: Characterization and Adsorption Behavior of ARS and GRL Dyes from Aqueous Solutions

A Thesis

Submitted ***to the College of Education / University of Al- Qadisiyah in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctorate philosophy in Chemistry/Analytical chemistry***

by

Ibrahim Joudah Sahib AL–himidawy

BSC in Chemistry (University of Al- Qadisiyah 2011)
MSC in Physical Chemistry (University of Al- Qadisiyah 2013)

Supervised by

Layth S. Jasim Al-Hayder

Asst . Prof. Dr.

Ayad F. Alkaim

Asst . Prof. Dr.

1439 A.H **2018 A.D**

Abstract

This study is concerned with a significant application of surface chemistry in

the fields of treatment of pollution. It deals with adsorption systems of some chemical pollutants (dyes) on two nanocomposite surfaces (rGO/Fe_2O_3 and rGO/Fe_3O_4).

In this study, graphene oxide (GO) prepared by utilizing the modified Hummer's method, rGO produced using ultra violet light. rGO / Fe_2O_3 and rGO / Fe_3O_4 composite prepared by hydrothermal method. and it`s used as adsorbent to remove maxilon blue (GRL) and alizarin red S (ARS) from aqueous solution.

Characterizations using field emission scanning electron microscope (FE-SEM), powder X-beam diffraction (XRD), Energy dispersive X-beam spectroscopy (EDX), Zeta potential, Transition electron microscope (TEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were carried out on the rGO / Fe_2O_3 and rGO / Fe_3O_4 before the GRL and ARS adsorption experiments. UV-Visible absorption spectrophotometry techniques have been used to produce quantitative adsorption data at different conditions of concentration, weight, pH and temperature.

FTIR spectra were employed to investigate the adsorption of GO, rGO Fe_2O_3, Fe_3O_4 , rGO/Fe_2O_3 and rGO/Fe_3O_4. Adsorption of nanocomposite resulted in obvious shifts of some infrared bands of adsorbents.

The adsorption process studies different conditions (pH = 2.5-11) , and Weight of composite= 0.005-0.25 g) for both dyes to examine the adsorption efficiency of the rGO / Fe_2O_3 and rGO / Fe_3O_4 towards GRL and ARS dyes respectively in aqueous solution. The favorite obtained results showed that the maximum adsorption capacity of the rGO / Fe_2O_3 and rGO / Fe_3O_4 towards GRL and ARS dyes can achieve up to 0.25 g for the adsorption at 30 °C. and the

maximum adsorption capacity of the r_{GO/Fe_2O_3} towards GRL can achieve up to pH=11 , but the maximum adsorption capacity of the r_{GO/Fe_3O_4} towards ARS can achieve up to pH=7 .

The decrease of color removal has direct relationship with the increase of initial concentration of GRL (10-100 mg/L) and ARS (5-40 mg/L) dyes.

The adsorption of dyes was examined as a function of temperature (15, 35

and 50 °C). The increase in temperature increased the adsorption of GRL and ARS on rGO/Fe_2O_3 and rGO/Fe_3O_4. Surfaces respectively,

The adsorption isotherm models were studied using Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm expression. The Tempkin isotherms for the adsorption of GRL on rGO / Fe_2O_3 nanocomposite surface was found to be linear with a good linear coefficient showing that the data also fit the Tempkin relation. But the low values of correlation coefficients show that the Freundlich and Langmuir isotherms are less fitted to the adsorption of GRL dye compared to Tempkin isotherm. On the other hand, Freundlich and Tempkin isotherms fits the data very well for adsorption of ARS dye on the rGO / Fe_3O_4 nanocomposite surface. The low values of correlation coefficients show that the Langmuir isotherm is less fitted to the adsorption of ARS dye compared to the Freundlich and Tempkin isotherms.

The basic thermodynamic quantities of adsorption of dyes on the adsorbents were calculated and concluded that the positive values of enthalpy (ΔH) lead to endothermic reaction of the adsorption process for both ARS and GRL dyes . While the negative value of free energy (ΔG) indicates the spontaneous nature of the adsorption process of ARS dye but the positive value of free energy (ΔG) indicates the non-spontaneous nature of the adsorption process of GRL dye. the positive value of entropy (ΔS) for ARS dye suggests the increase of randomness but the negative value of

entropy (ΔS) for GRL dye suggests the decrease of randomness at the solid-solution interface during the adsorption of dye on adsorbent surface.

In generally the adsorptive capacity of rGO/Fe_3O_4 composite for dyes was higher than that of rGO/Fe_2O_3 composite . these results proved by zeta potential values are high for rGO/Fe_3O_4 than rGO/Fe_2O_3

Examination Committee Certification

We chairman and members of the discussion committee, certify that we have studied this thesis "**Preparation of rGO/Fe_2O_3 and rGO/Fe_3O_4 nanoparticles composites: characterization and adsorption behavior of ARS and GRL dyes from aqueous solutions**" presented by the student (**Ibrahim Joudah Sahib**) and examined her in it's contents and that, we have found its worthy to be accepted for the **degree of Ph.D. in Analytical Chemistry** with (**Excellent**) rating.

Signature:
Name: **Prof. Dr. Kasim K. Alasedi**
Date: 6 / 5 / 2018
(Chairman)

Signature:
Name: **Prof. Dr. Khadeeja J. Ali**
Date: 6 / 5 / 2018
(Member)

Signature:
Name: **Assist. Prof. Dr. Abbas A. Kadhim**
Date: 3 / 5 / 2018
(Member)

Signature:
Name: **Assist. Prof. Dr. Muthana S. Mashkoor**
Date: 6 / 5 / 2018
(Member)

Signature:
Name: **Assist. Prof. Dr. Faiq F. Karam**
Date: 3 / 5 / 2018
(Member)

Signature:
Name: **Assist. Prof. Dr. Layth S. Jasim**
Date: 6 / 5 / 2018
Member (Supervisor)

Signature:
Name: **Assist. Prof. Dr. Ayad F. Alkaim**
Date: / / 2018
Member (Supervisor)

I have certified upon the discussion of the examining committee

Signature: 9-5-2018

Name: **Prof. Dr. Khalid J. Al-Adilee**

Address: Dean of the College of Education-University of Qadisiyah

الخلاصة

تعتبر هذه الدراسة مهمة من الناحية التطبيقية في مجال معالجة الملوثات بحيث تتعامل مع بعض الملوثات الكيميائية (الأصباغ) بواسطة عملية الأمتزاز على متراكبين نانويين (rGO/Fe_2O_3 , rGO/Fe_3O_4) .

تم تحضير أوكسيد الكرافين بإستعمال طريقة هيومر المعدلة . وتم تحضير أوكسيد الكرافين المختزل بإستعمال الأشعة فوق البنفسجية . وتم تحضير المتراكبين rGO/Fe_3O_4 , rGO/Fe_2O_3 بإستعمال الطريقة الحرارية حيث تم استخدامها كمواد مازة لأزالة صبغتي GRL الزرقاء و ARS الحمراء من محاليلها المائية .

تم دراسة هيئة وخصائص المتراكبين بإستخدام المجهر الألكتروني الماسح ذو الأنبعاث الواسع (FESEM) وتقنية انحراف الأشعة السينية (XRD) ومطياف الطاقة المنتشرة (EDX) ومطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمجهر الألكتروني النافذ (TEM) ومقياس جهد زيتا (Zeta potential) للمتراكبين rGO/Fe_3O_4 , rGO/Fe_2O_3 قبل اجراء تجارب الأمتزاز للصبغتين . وتم استخدام تقنية مطياف الأمتصاص الضوئي لأيجاد قيم الأمتصاص للمحاليل عند ظروف مختلفة من التركيز ودرجة الحرارة والوزن والدالة الحامضية .

تم استخدام تقنية FTIR لتميز مقدار امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل المركبات (GO, rGO, Fe_2O_3 Fe_3O_4 , rGO/Fe_3O_4 , rGO/Fe_2O_3) فقد تبين أن هناك اختلاف في قيم الأمتصاص لتلك المركبات فيما بينها .

لقد تم دراسة تأثير الدالة الحامضية لعملية الأمتزاز بمدى pH= 2.5-11 وتأثير وزن المتراكب بمدى يتراوح (Wt= 0.005-0.25 g) لأختبار كفائة الأمتزاز للمتراكبين rGO/Fe_2O_3 , rGO/Fe_3O_4 لكلا الصبغتين GRL و ARS على التوالي في المحاليل المائية . ولقد تبين أن

أفضل النتائج بالنسبة الى سعة الأمتزاز للمتراكبين rGO/Fe_3O_4 , rGO/Fe_2O_3 تحققت عند 0.25 g عند 30^oC . وأن أفضل نسبة ازالة للصبغة GRL تحققت عند pH=11 وعند pH=7 للصبغة ARS .

تتناقص إزالة اللون بزيادة تركيز الصبغة GRL الأبتدائي (10−100 mg/L) وتكيز صبغة ARS الأبتدائي (5−40 mg/L)

تم دراسة تأثير درجة الحرارة (^oC 50 , 30 , 15) فقد وجد أنه تزداد سعة الأمتزاز ونسبة إزالة الصبغة بزيادة درجة الحرارة محلول الصبغتين GRL و ARS على سطحي المتراكبين rGO/Fe_3O_4 , rGO/Fe_2O_3على التوالي .

لقد تم دراسة ايزوثرمات الأمتزاز بواسطة معادلات لانكماير وفريندليش وتيمكن فقد لوحظ أن هناك مطاوعة لمعادلة تيمكن وعدم مطاوعة لمعادلتي لانكماير وفريندليش نسبة الى امتزاز صبغة GRL على سطح rGO/Fe_2O_3 ومن ناحية أخرى وجد أن هناك مطاوعة لمعادلتي تيمكن وفريندليش وعدم مطاوعة لمعادلة لانكماير نسبة الى امتزاز صبغة ARS على سطح rGO/Fe_3O_4 .

ومن خلال حساب الدوال الثرموداينميكية الأساسية لكلا الصبغتين وجد أن التفاعل ماص للحرارة لكلا محلولي الصبغتين من خلال القيمة الموجبة لدالة الأنثالبي ΔH وإن عملية الأمتزاز تلقائية لأزالة الصبغة ARS من خلال القيمة السالبة للطاقة الحرة ΔG وغير تلقائية بالنسبة لأزالة الصبغة GRL من خلال القيمة الموجبة للطاقة الحرة ΔG وإن العشوائية عالية لمحلول الصبغة ARS من خلال القيمة الموجبة لدالة الأنتروبي ΔS وإن العشوائية واطئة لمحلول الصبغة GRL من خلال القيمة السالبة لدالة الأنتروبي ΔS عند تداخل المادة المازة الصلبة مع المادة الممتزة السائلة (الصبغة) على سطح المادة المازة .

وبصورة عامة لوحظ من خلال قياسات Zeta potential إن سعة الأمتزاز للمتراكب rGO/Fe_3O_4 للصبغة يكون أعلى من المتراكب rGO/Fe_2O_3

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية / كلية التربية
قسم الكيمياء

تحضير مكونتي rGO/Fe_2O_3 و rGO/Fe_3O_4 النانوية : ودراسة خصائصهما وفاعلية الأمتزاز اتجاه صبغتي ARS و GRL من المحاليل المائية

أطروحة مقدمة الى

كلية التربية / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه فلسفة في علوم الكيمياء/الكيمياء التحليلية

مقدمة من قبل

إبراهيم جودة صاحب الحميداوي

بكلوريوس علوم في الكيمياء (جامعة القادسية , 2011)

ماجستير علوم كيمياء- كيمياء فيزياوية (جامعة القادسية , 2013)

بإشراف

أ.م.د. ليث سمير جاسم **أ.م.د أياد فاضل محمد**

1439 هـ **2018 م**