

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



**Preparation of rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).*

*In this study, graphene oxide (GO) prepared by utilizing the modified Hummer's method, rGO produced using ultra violet light. rGO / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards GRL and ARS dyes respectively in aqueous solution. The favorite obtained results showed that the maximum adsorption capacity of the rGO / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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  $rGO/Fe_2O_3$  towards GRL can achieve up to  $pH=11$ , but the maximum adsorption capacity of the  $rGO/Fe_3O_4$  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.*

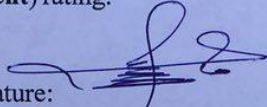
*The basic thermodynamic quantities of adsorption of dyes on the adsorbents were calculated and concluded that the positive values of enthalpy ( $\Delta H$ ) lead to endothermic reaction of the adsorption process for both ARS and GRL dyes. While the negative value of free energy ( $\Delta G$ ) indicates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

*entropy ( $\Delta S$ ) 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for dyes was higher than that of rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite . these results proved by zeta potential values are high for rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> than rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

## Examination Committee Certification

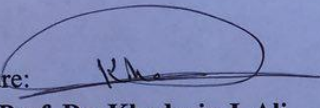
We chairman and members of the discussion committee, certify that we have studied this thesis "Preparation of rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles composites: characterization and adsorption behavior of ARS and GRL dyes from aqueous solutions" presented by 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

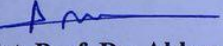
(Chairman)

Signature: 

Name: **Prof. Dr. Khadeeja J. Ali**

Date: 6/5/2018


(Member)

Signature: 

Name: **Assist. Prof. Dr. Abbas A. Kadhim**

Date: 3/5/2018

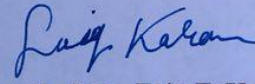
(Member)

Signature: 

Name: **Assist. Prof. Dr. Muthana S. Mashkooor**

Date: 6/5/2018

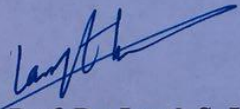
(Member)

Signature: 

Name: **Assist. Prof. Dr. Faiq F. Karam**

Date: 3/5/2018

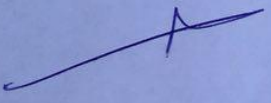
(Member)

Signature: 

Name: **Assist. Prof. Dr. Layth S. Jasim**

Date: 6/5/2018

Member (Supervisor)

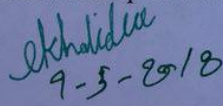
Signature: 

Name: **Assist. Prof. Dr. Ayad F. Alkaim**

Date: / /2018

Member (Supervisor)

I have certified upon the discussion of the examining committee

Signature: 

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  $rGO/Fe_2O_3$  ,  $rGO/Fe_3O_4$  بإستعمال الطريقة الحرارية حيث تم استخدامها كمادة لازالة صبغتي GRL الزرقاء و ARS الحمراء من محاليلها المائية .

تم دراسة هيئة وخصائص المتراكبين بإستخدام المجهر الألكتروني الماسح ذو الأنبعث 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  $rGO/Fe_2O_3$  ,  $rGO/Fe_3O_4$  قبل اجراء تجارب الأمتزاز للصبغتين . وتم استخدام تقنية مطياف الأمتصاص الضوئي لأيجاد قيم الأمتصاص للمحاليل عند ظروف مختلفة من التركيز ودرجة الحرارة والوزن والذالة الحامضية .

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

لقد تم دراسة تأثير الذالة الحامضية لعملية الأمتزاز بمدى  $pH= 2.5-11$  وتأثير وزن المتراكب بمدى يتراوح ( $Wt= 0.005-0.25$  g) لأختبار كفاءة 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 للمترابين  $rGO/Fe_2O_3$  ,  $rGO/Fe_3O_4$  تحققت عند  $0.25\text{ g}$  عند  $30^\circ\text{C}$  . وأن أفضل نسبة ازالة للصبغة GRL تحققت عند  $\text{pH}=11$  وعند  $\text{pH}=7$  للصبغة ARS .

تتناقص إزالة اللون بزيادة تركيز الصبغة GRL الأبتدائي ( $10-100\text{ mg/L}$ ) وتكيز صبغة

ARS الأبتدائي ( $5-40\text{ mg/L}$ )

تم دراسة تأثير درجة الحرارة ( $15^\circ\text{C}$  ,  $30^\circ\text{C}$  ,  $50^\circ\text{C}$ ) فقد وجد أنه تزداد سعة الأمتزاز ونسبة

إزالة الصبغة بزيادة درجة الحرارة محلول الصبغتين GRL و ARS على سطحي المترابين

$rGO/Fe_2O_3$  ,  $rGO/Fe_3O_4$  على 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 الترموداينميكية الأساسية لكلا الصبغتين وجد أن التفاعل ماص

للحرارة لكلا محلولي الصبغتين من خلال القيمة الموجبة لدالة الأنتالبي  $\Delta H$  وإن عملية الأمتزاز

تلقائية لأزالة الصبغة ARS من خلال القيمة السالبة للطاقة الحرة  $\Delta G$  وغير تلقائية بالنسبة لأزالة

الصبغة GRL من خلال القيمة الموجبة للطاقة الحرة  $\Delta G$  وإن العشوائية عالية لمحلول الصبغة

ARS من خلال القيمة الموجبة لدالة الأنتروبي  $\Delta S$  وإن العشوائية واطئة لمحلول الصبغة GRL

من خلال القيمة السالبة لدالة الأنتروبي  $\Delta S$  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 للمتراب

rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> للصبغة يكون أعلى من المتراب rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية / كلية التربية

قسم الكيمياء

**تحضير مكونتي  $rGO/Fe_3O_4$  و  $rGO/Fe_2O_3$   
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 فيزيائية (جامعة القادسية , 2013)

بإشراف

**أ.م.د أياد فاضل محمد**

**أ.م.د. ليث سمير جاسم**

2018 م

1439 هـ