جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية – كلية التربية
قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص متراكبات الهلاميات المائية /أوكسيد الكرافين ودراسة خصائص الامتزاز لصبغتي البلورة البنفسجية والفعالة الصفراء-2 من محاليلها المائية

أطروحة مقدمة إلى
مجلس كلية التربية/جامعة القادسية
وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه فلسفة في الكيمياء/
الكيمياء التحليلية

من قبل

ناظر ضمان راضي
بكالوريوس علوم كيمياء- جامعة القادسية 2003
ماجستير علوم كيمياء - جامعة القادسية 2012

إشراف

أ.م. د. ليث سمير جاسم

1439 هـ **2018 م**

REPUBLIC OF IRAQ
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH
UNIVERSITY OF AL-QADISIYAH
COLLEGE OF EDUCATION/ CHEMISTRY DEPARTMENT

Synthesis, Characterization of Hydrogel/ Graphene Oxide Composites and Adsorption Properties Crystal Violet and Reactive Yellow-2 from Aqueous Solutions

A Thesis

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

By

Nadher Daman Radhy

B.Sc. in Chemistry 2003 University of Al-Qadisiyah

M.Sc. in Chemistry 2012 University of Al-Qadisiyah

Supervised By

Assist. Prof. Dr. Layth Sameer Jasim

2018 AD **1439 AH**

قرار لجنة المناقشة

نشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة قد اطلعنا على الاطروحة الموسومة (تحضير وتشخيص متراكبات الهلاميات المائية /أوكسيد الكرافين ودراسة خصائص الامتزاز لصبغتي البلورة البنفسجية والفعالة الصفراء-٢ من محاليلها المائية) وناقشنا الطالب (ناظر ضمان راضي) في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ ٥/ ٩/ ٢٠١٨وهي جديرة بالقبول لنيل درجة الدكتوراه في علوم الكيمياء التحليلية وبدرجة (امتياز).

رئيس اللجنة

التوقيع:
الاسم: عبد المحسن عبد الحميد الحيدري
اللقب العلمي: أستاذ
العنوان: كلية الاسراء الجامعة
التاريخ: ٤/ ٩ / ٢٠١٨

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم: حسين جاسم محمد
اللقب العلمي: أستاذ
العنوان: جامعة الكوفة / كلية العلوم
التاريخ: ١٥/ ٩ /٢٠١٨

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم: سامي وحيد راضي
اللقب العلمي: أستاذ
العنوان: جامعة الكوفة / كلية العلوم
التاريخ: ١٩/ ٩ /٢٠١٨

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم: حسن عباس حبيب
اللقب العلمي: أستاذ
العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية
التاريخ: ١٦/ ٩ /٢٠١٨

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم: فائق فتح الله كرم
اللقب العلمي: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة القادسية / كلية العلوم
التاريخ: ١٦/ ٩ /٢٠١٨

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم: ليث سمير جاسم
اللقب العلمي: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية
التاريخ: ١٦/ ٩ /٢٠١٨

مصادقة عميد كلية التربية / جامعة القادسية

التوقيع:
الاسم: خالد جواد العادلي
اللقب العلمي: أستاذ
التاريخ: ٩ /٢٠١٨

الخلاصة

تعنى هذه الدراسة في أهم تطبيقات كيمياء السطح في مجال معالجة التلوث، اذ تضمنت تخليق هلاميات مائية Hydrogels متشابكة لمتعدد (حامض الاكريليك- حامض الماليك) ومتراكبات بوليميرية هلامية مستندة لأوكسيد الكرافين اذ حضر المتراكب البوليميري أوكسيد الكرافين / متعدد (حامض الاكريليك- حامض الماليك) من خلال طريقة البلمرة بالجذور الحرة، اذ استخدم N,N'-Methylenediacrylamide بوصفه عاملا متشابكا وPotassium persulfate مادة بادئة للجذور الحرة.

شخصت ودرست الخواص التركيبية والسطحية والحرارية للمواد المحضرة بعدة تقنيات منها تقنية حيود الاشعة السينية XRD ومطيافية تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء FT- IR والمجهر الالكتروني الماسح ذي المجال المنبعث FE-SEM ومجهر القوة الذرية AFM بالإضافة الى تحليل المساحة السطحية والطبيعة المسامية للسطح BET,BJH.

استعملت المتراكبات البوليمرية الهلامية المحضرة في دراسة امتزاز- ابتزاز لصبغتي البلورة البنفسجية CV والفعالة الصفراء RY2 من محاليلها المائية وذلك بهدف التوصل الى معرفة فعالية هذه الاسطح وإمكانية استعماله بوصفه مادة مازة لإزالة التلوث الحاصل بهذه الاصباغ.

استعملت مطيافية الاشعة المرئية – فوق البنفسجية في تعين كميات الامتزاز وبينت النتائج ان أيزوثيرمات الامتزاز على السطح الماز كانت من نوع (L_4)حسب تصنيف جيلز، وان أيزوثيرمات الامتزاز تنطبق على نموذج لانكماير للامتزاز، أظهرت الاصباغ المستعملة الترتيب الاتي في القدرة على الامتزاز على السطح المذكور: Crystal Violet > Reactive yellow 2

تم دراسة امتزاز الاصباغ في درجات حرارية مختلفة ($15,20,25,30,35\ ^0C$) . وأظهرت النتائج ان عملية الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة أي ان عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة Endothermic Process، تم حساب التغير في القيم الثرموديناميكية الاساسية لعملية الامتزاز كالأنثالبي (ΔH)، والطاقة الحرة (ΔG)، والانتروبي (ΔS)، واستخدامها في تفسير النتائج.

أوضحت دراسة تأثير الدالة الحامضية في عملية الامتزاز على السطح الماز بان كمية المادة الممتزة لصبغة CV تزداد بزيادة الدالة الحامضية للمحلول، اما بالنسبة لصبغة RY2 تزداد كمية المادة الممتزة عندما تقل الدالة الحامضية المحلول.

أظهرت نتائج دراسة تأثير الاملاح في عملية الامتزاز لصبغتي CVوRY2 على سطح الماز باستعمال اوزان مختلفة من الاملاح $NaCl, KCl, CaCO_3$ ان كمية الامتزاز لصبغة CV تقل بزيادة تركيز الاملاح، اما في حالة امتزاز صبغة RY2 فان كمية الامتزاز تزداد بزيادة تركيز الاملاح.

بينت نتائج دراسة حركية الامتزاز بأن عملية امتزاز الاصباغ على السطح الماز تتبع قوانين السرع من المرتبة الأولى والثانية، واظهرت الذتائج مدى انطباق معادلة المرتبة الثانية الكاذبة لنظام الامتزاز.

أظهرت نتائج دراسة المقارنة للأسطح المحضرة في كفاءتها لإزالة الاصباغ من محاليلها المائية تكون على النحو الاتي:

Graphene Oxide/poly (Acrylic acid – Maleic acid) > poly (Acrylic acid – Maleic acid) > Graphene Oxide

بينت نتائج دراسة نسب الانتفاخ Swelling Ratio للسطح الماز زيادة كبيرة عند الدالة الحامضية (7.0) مقارنة مع (1.0)

اظهرت نتائج دراسة الابتزاز في الوسط الحامضي والقاعدي ان السطح الماز يمكن إعادة تدويره في امتزاز هذه الملوثات.

Abstract

This study includes one of the most important applications of surface chemistry in pollution treatment. Where it involved the synthesis of mixed hydrogels of multiple (Acrylic acid - Malic acid), and polymeric polymer complexes based on graphene oxide. The polymeric aggregate "graphene oxide / poly (Acrylic acid - Malic acid)" was prepared through the method of polymerization of free radicals. N, N'-Methylenebisacrylamide was used as an overlap agent and Potassium persulfate was a precursor of free radicals.

The structural, surface, and thermal properties of the prepared materials were characterized and studied by using several techniques, including XRD, FT-IR, FE-SEM and AFM, as well as analysis of surface area and surface porous nature (BET, BJH).

Polymer compositions that were prepared for the study of adsorption - desorption of the crystals violet and reactive yellow dyes from their aqueous solutions, in order to find out the effectiveness of these surfaces and the possibility of use as an adsorption substance to remove the pollution of these dyes.

The UV-visible spectroscopy was used in the determination of amounts of adsorption and showed the results that the adsorption isotherm on the surface of the adsorption was of the type (L4) according to Giles, and that adsorption isotherms applies to Langmuir's model. The used dyes showed the following arrangement in adsorption capacity on the surface:

Crystal Violet > Reactive yellow 2

The adsorption of dyes was studied at different temperatures (15, 20, 25, 30 and 35 ^{0}C). The results revealed that the process of adsorption

increases with increasing temperature, i.e., the process of adsorption is an endothermic process. The change in the basic thermodynamic values of the adsorption process that includes enthalpy (ΔH), free energy (ΔG), and entropy (ΔS) was calculated and used to interpret the results.

The study of the effect of the acidic function on the adsorption process on the surface showed that the amount of the adsorption substance for the dye crystal violet is increased by increasing the acidic function of the solution. As for the reactive yellow-2 dye, the amount of adsorbent substance increases when the acidic function of the solution decreases.

The results of the study of the effect of salts in the adsorption of crystal violet and reactive yellow-2 dyes on the surface of the adsorption using different weights of salts NaCl, KCl, $CaCO_3$ showed that the amount of adsorption of the crystal violet dye decreased by increasing salinity concentration, In the case of reactive yellow-2 dye adsorption, the amount of adsorption increases with increasing concentration of salts.

The results of the adsorption kinetics study showed that the process of adsorption of dyes on the surface of adsorbent follows by the laws of the first and second order reaction and the results show the applicability of the equation pseudo-second order reaction of the adsorption system.

The results of the comparative study of the surfaces prepared in their efficiency for the removal of dyes from their water solutions were as follows:

Graphene Oxide / poly (Acrylic acid - Maleic acid) > poly (Acrylic acid – Maleic acid) > Graphene Oxide

The results of the Swelling Ratio study of the surface showed a significant increase in acidity (7.0) compared to (1.0), the results of the study of desorption in the acidic and basic medium showed that the desorption surface can be recycled in adsorption of these pollutants.