جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل / كلية العلوم

قسم الكيمياء

تحضير بعض من بوليمرات المركبتوترايازول ودراسة كفاءتها في ازالة أيوني الزئبق والرصاص

ريم طلال نذير مصطفى الحمداني

أطروحة دكتوراه

الكيمياء / الكيمياء التحليلية

بإشراف

الأستاذ الدكتورة هناء شكر محمود الأستاذ الدكتور أسعد فيصل خطاب

1446هـ 2024 م

الخلاصة

تعد البوليمرات الحاوية على حلقات أروماتية غير متجانسة مثل مركبات الترايازول من البوليمرات التي تمتلك استقراراً حرارياً عالياً وذات استخدام واسع في تنقية المياه، إذ تستخدم كمبادلات أيونية في تقنية التبادل الأيوني كونها طريقة فعالة وإقتصادية وصديقة للبيئة.

تضمنت الدراسة الحالية تحضير مونومر الميركبتوترايازول إبتداءً بحامض التيريفثاليك ثم حضرت أربع بوليمرات مختلفة من هذا المونومر بالبلمرة التكثيفية من خلال التفاعل المباشر مع مونومر التريفثالديهايد لتكوين البوليمر P_1 باستخدام تقنية المايكروويف، أما البوليمر P_2 الذي هو عبارة عن بولي أميد، فحضر باستخدام البلمرة بين السطوح مع مونومر كلوريد السكسينيل في حين حضرت البوليمراتP_3 وP_4 باستخدام بلمرة المحاليل مع مونومرات ثنائي كلورو ميثان و4,1- ثنائي برومو بيوتان على التوالي.

وشخصت البوليمرات المحضرة باستخدام تقنية طيف الاشعة تحت الحمراء وتحليل العناصر الدقيق والتحليل الحراري الذي يشمل التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي والمسح التفاضلي للسعرات الحرارية، إذ أظهرت الدراسة الحرارية أن وجود مجموعة الأميد (الصعبة التفكك) يزيد من الاستقرار الحراري للبوليمر P_2 بالمقارنة مع P_1 الذي يحتوي على مجموعة الآزوميثين التي تقلل من درجة حرارة الانتقال الزجاجي له وبالتالي تزيد من مرونته بالمقارنة مع P_2. كما أن طول السلسلة الاليفاتية للبوليمر P_4 أعطى استقراراً حرارياً أقل ومرونة أكبر بالمقارنة مع P_3.

وتضمنت الدراسة أيضاً دراسة تحليلية لاختبار قابلية البوليمرات المحضرة وكفاءتها كمبادلات أيونية لازالة عنصري الزئبق (II) والرصاص (II) من محاليلها المائية بوصفها من أخطر المعادن الثقيلة نظراً لتراكمها الحيوي.

وتمت دراسة العوامل المؤثرة على كفاءة الازالة مثل زمن المعاملة والدالة الحامضية ودرجة الحرارة والتركيز الابتدائي، وذلك بمعاملة 0.05 غرام من البوليمر وحجم 5 مللتر من محلول 200 ملغم/لتر من الأيونات المعدنية.

وأظهرت نتائج الدراسة التحليلية أن أقصى سعة تحميل لأيونات الزئبق (II) هي 19.8 و19.7 و19.6 و19.58 ملغم/ غرام للبوليمرات P_1 وP_2 وP_3 وP_4 على التوالي عند pH=2 وزمن 120

دقيقة للبوليمرات P_2 وP_3 وP_4 و90 دقيقة للبوليمر P_1 ودرجة حرارة 40 درجة مئوية، في حين حققت البوليمرات P_1 وP_2 وP_3 وP_4 أعلى سعة تحميل لأيونات الرصاص (II) مقدارها 11.5 و18.79 و19.57 و19.44 ملغم/ غرام عند pH=5 ودرجة حرارة 40 درجة مئوية وإستغرقت 90 دقيقة للوصول الى حالة التوازن، وتراوحت النسبة المئوية لازالة ايونات الزئبق للبوليمرات الاربعة بين 97-99%، ولازالة ايونات الرصاص باستخدام البوليمرات P_2 وP_3 وP_4 بين 93.9-97.8% في حين كانت النسبة المئوية لازالة ايونات الرصاص باستخدام P_1 هي 60.3%.

تم إعادة تنشيط البوليمرات المستخدمة بمعاملتها بحامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 و3 مولاري وبمدة زمنية مختلفة، وتم الحصول على أفضل إمكانية إسترجاع عند تركيز 3 مولاري من حامض الهيدروكلوريك ولكن بنسب متفاوتة حسب قوة إرتباط الايونات المعدنية بالبوليمرات من جهة وبحامض الهيدروكلوريك من جهة أخرى.

وتضمنت هذه الدراسة أيضاً دراسة آيزوثيرمات الامتزاز من خلال تطبيق نموذج معادلة لانكماير ونموذج معادلة فرندلج، وأظهرت النتائج العملية لامتزاز أيونات الزئبق (II) والرصاص (II) وبتراكيز تراوحت بين 100 الى 400 ملغم/ لتر وباستخدام البوليمرات قيد الدراسة توافقاً جيداً مع كل من آيزوثيرم لانكماير وفرندلج حيث أعطت علاقات خطية ومعاملات إرتباط (R^2) جيدة يمكن الاعتماد عليها لوصف النظام، التي تشير الى إمكانية حصول إرتباطات كيليتية وتبادلات أيونية (إمتزاز كيميائي) فضلاً عن الامتزاز الفيزيائي على سطح البوليمرات.

Summery

The polymers containing heterogeneous aromatic rings such as triazole compounds are polymers that have a high thermal stability and are widely used in the water purification, as they are used as ion exchangers in the ion exchange technology as it is an effective, economical and environmentally friendly methos.

The present study included preparation of the mercaptotriazole monomer starting with terephthalic acid, then four different polymers of this monomer were prepared by the condensation polymerization through the direct reaction with terephthaldehyde monomer to form polymer P_1 using microwave technology, while polymer P_2, which is a polyamide, was prepared using interfacial polymerization with succinyl chloride monomer, while polymers P_3 and P_4 were prepared using solution polymerization with monomer of dichloromethane and 1,4- dibromobutane respectively.

The prepared polymers were characterized using infrared spectroscopy, elemental analysis and thermal analysis including the thermogravimetric analysis, differential thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The thermal study showed that the presence of the amide group (difficult to decompose) increases the thermal stability of polymer P_2 compared to P_1, which contains the azomethine group, which reduces its glass transition temperature and thus increases its flexibility compared to P_2, the length of the aliphatic chain of polymer P_4 also gave lower thermal stability and greater flexibility compared to P_3.

The study also included an analytical study to test the ability of the prepared polymers and their efficiency as ionic exchangers to remove mercury (II) and lead (II) from their aqueous solutions, as they are among the most dangerous heavy metals due to their bioaccumulation.

The factors affecting the removal efficiency such as treatment time, acidity, temperature and initial concentration were studied, by treating 0.05 g of polymer and 5 ml of 200 mg/L solution of metal ions.

The result of the analytical study showed that the maximum loading capacity of mercury (II) ions were 19.8, 19.7, 19.6 and 19.58 mg/g for polymers P_1, P_2, P_3 and P_4 respectively at pH=2 and time 120 minutes for polymers P_2, P_3 and P_4 and 90 minutes for polymer P_1 and temperature 40 ℃, while polymers P_1, P_2, P_3 and P_4 achieved the highest loading capacity of lead (II) ions of 11.5, 18.79, 19.57 and 19.44 mg/g at pH=5 and temperature 40 ℃ and took 90 minutes to reach equilibrium, and The percentage of mercury ion removal for the four polymers ranged between 97-99%, and for lead ion removal using polymers P_2, P_3 and P_4 it ranged between 93.9-97.8%, while the percentage of lead ion removal using P_1 was 60.3%.

The used polymers were regenerated by treating them with hydrochloric acid at concentrations of 2 and 3 molar for different periods of time. The best recovery potential was obtained at concentration of 3 molar of hydrochloric acid, but at varying rates depending on the strength of the metal ions bonding with the polymers on the one hand and with hydrochloric acid on the other hand.

This study also included the study of adsorption isotherms through the application of the Langmuir equation model and the Freundlich equation model. The practical results of the adsorption of mercury (II) and lead (II) ions at concentrations ranging from 100 to 400 mg/L, using the polymers under study showed a good agreement with both Langmuir and Freundlich isotherms, as they gave good linear relationships and correlation coefficient (R^2) that can relied upon to describe the system which indicates to the possibility of chelating bonding and ionic exchanges (chemical adsorption) as well as the physical adsorption on the surface of the polymers.

The Republic of Iraq

Ministry of Higher Education

and Scientific Research

University of Mosul / College of Science

Department of Chemistry

Preparation of some mercaptotriazole polymers and study their efficiency for mercury and lead ions removal

Reem Talal Natheer Mustafa Al-Hamdani

Ph.D Thesis

Chemistry / Analytical Chemisty

Supervised by

Prof. Dr. Hana Sh. Mahmood **Prof. Dr. Asaad Faisal Khattab**

1446 A.H. **2024 A.D.**