جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير مواد مازة نانوية جديدة وتجربتها كسطوح مازة في عملية تنقية المياه من بعض المبيدات والعناصر الثقيلة

ذياب غانم حسين شبيب الجبوري

أطروحة دكتوراه

الكيمياء

بإشراف

الاستاذ الدكتور	الاستاذ الدكتور
عماد عبد الاله صالح الحيالي	مصطفى راجي عايد الحديثي

١٤٤٤ هـ ٢٠٢٣م

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة أربعة محاور رئيسة والتي هي :

أولاً / تحضير نانو كاربون من مادة أولية رخيصة الثمن وصديقة للبيئة، وهي أوراق نبات السدر(المتساقطة) ومقارنتها مع الكاربون التجاري (TG)، إذ شخصت بوساطة تقنيات مختلفة، وبينت النتائج أن الكاربون المحضر لا يحتوي على أي مجموعة فعالة من خلال طيف (FT-IR)، أكدت النتائج أن الكاربون المحضر يحتوي على دقائق نانوية وهذا ما تبين من نتائج(XRD) إذ كان معدل اقطار الجزيئات يتراوح بين nm(9.94-22.96) للنموذج (TG_1)، ويحتوي على نسبة جيدة من الكاربون بلغت (83.0%) حسب نتائج (EDX) ، كما أكد أنه يحتوي على مسامات كبيرة حسب نتائج (SEM) وذات مساحة سطحية عالية بلغت ($816.13m^2.g^{-1}$) حسب نتائج تحليل المساحة السطحية (BET).

ثانياً / تحضير بعض المواد النانوية كدقائق الفضة النانوية (Ag_{NPS}) وأوكسيد الحديد المغناطيسي النانوي (Fe_3O_{4MNPS}) بطرق صديقة للبيئة، واعتبارها مواد مضافة الى الكاربون المنشط المحضر النانوي لتحسين بعض الصفات الفيزيائية والفعالية البايولوجية للكاربون النانوي المحضر(TG_1)، وتشخيص كل منهما بواسطة عدد من التقنيات مثل (FT-IR,TEM,BET,SEM,XRD,EDX) التي بينت الخصائص والمميزات الطوبغرافية للمواد النانوية المحضرة من حيث المستوى البلوري وحجم الدقائق وشكل المسامات وتحليل العناصر وغيرها، فضلاً عن قياس المغناطيسية (VSM).إذ تم تحميل نانو كاربون(TG_1) (الكاربون المنشط المحضر) بنانو فضة في المرة الأولى(TG_2) ومزيج من الفضة النانوية وأوكسيد الحديد النانوي المغناطيسي في المرة الثانية(TG_3) وكانت كفاءة الإمتزاز للكاربون المنشط النانوي المحضر هي (90%) وللنانو فضة هي (79.5%) وللنانو أوكسيد الحديد المغناطيسي (71.3%).

ثالثاً / تحديد الظروف المثلى لامتزاز بعض العناصر الثقيلة والمبيدات الكيمائية قيد الدراسة، من حيث مدى التراكيز المستخدمة من المادة الممتزة وكمية المادة المازة اللازمة للوصول الى حالة الأتزان، فضلاً عن دراسة تأثير كل من درجة الحرارة، الدالة الحامضية وزمن التماس على امتزاز المواد الملوثة العضوية واللاعضوية، واظهرت نتائج الدراسة أن الظروف المثلى

لامتزاز هذه المواد هي عند التركيز (10 mg/L) وعند الدالة الحامضية الطبيعية (pH^*) للمواد الممتزة، ووجد أن أفضل وزن للكاربون المنشط النانوي (0.1g)، والزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان كان (60) دقيقة، إذ بينت النتائج إن كفاءة الامتزاز ولجميع المواد المازة تقل تدريجاً بزيادة درجة الحرارة فقد لوحظ أن درجة حرارة (298) كلفن هي أفضل درجة حرارية للامتزاز.

رابعاً / إشتملت الدراسة على تطبيق عدد من أيزوثيرمات الامتزاز (لانكماير، فرندلخ وتيمكن) وحساب الدوال الثرموداينميكية للامتزاز ودراسة حركية نظام الامتزاز(معادلة المرتبة الاولى الوهمية، معادلة المرتبة الثانية الوهمية، معادلة الوفيج ومعادلة الانتشار الجزيئي الضمني) على المادة المازة النانوية الجديدة المحضرة من مصادر نباتية أولية (اوراق نبات السدر).

فضلا عن ذلك تضمنت هذه الدراسة العديد من القياسات والتي هي دراسة بعض الصفات الفيزيائية للكاربون النانوي المحضر، وجد أن نسبة الرطوبة (6%) والرماد (2.6%) والكثافة ($0.6g/cm^3$) فضلا عن قياس الدالة الحامضية وكانت (7.2)، اذ وجد ان الكاربون المنشط المحضر يمتلك خواص وميزات تضاهي الكاربون المنشط التجاري ، مما يمكن استعماله في العديد من التطبيقات الصناعية والطبية، كما تم قياس الفعالية المضادة للبكتريا ولجميع النماذج باستخدام نوعين من البكتريا وهي بكتريا موجبة (Staphylocous aurous) وبكتريا سالبة وهي (E.coli) وباستخدام طريقة (inhibition zone) وقيس التثبيط للبكتريا الحاصل بعد 24 ساعة بواسطة القياس بوحدة المليمتر إذ أظهر النموذج (TG_2) حساسية عالية ضد البكتريا مقارنة مع النماذج الآخرى، فضلاً عن ذلك تمت دراسة الخواص المغناطيسية للنموذج (TG_3) الحاوي على أوكسيد الحديد النانوي المغناطيسي (Fe_3O_{4MNPS}) بطريقة(VSM)، كذلك تم حساب ثابت الاتزان للامتزاز من النسبة بين كمية المادة الممتزة والمادة المتبقية في المحلول عند درجات حرارة مختلفة وهي (338,328,318,308,298) كلفن مما سهل حساب الدوال الثرموديناميكية للامتزاز عند الاتزان، اظهرت قيم (ΔH) ان امتزاز المواد قيد الدراسة جميعها باعثة للحرارة (سالبة) ، وإن قيم التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G°$) تحدث بصورة تلقائية (سالبة)، كذلك أظهرت النتائج أن قيم الانتروبي العشوائية ($\Delta S°$) تكون سالبة، وشملت الدراسة أيضاً على اختبار وتطبيق نماذج الايزوثيرمات (فريندلخ ولانكماير وتيمكن) على بيانات الامتزاز العملية للمواد قيد

الدراسة، وأعطت نتائج الاختبار علاقات خطية وبمعاملات ارتباط جيدة في جميع الحالات المدروسة ، فقد تم دراسة الامتزاز في ثلاثة اوساط مختلفة الدالة الحامضية منها الدالة الحامضية الطبيعية (pH^*) لكل مادة ممتزة، وكذلك عند الدالة الحامضية (9&4) بالنسبة للمبيدات الكيميائية، أما العناصر الثقيلة كانت عند الدالة الحامضية (9&7) فضلاً عن الدالة الحامضي الطبيعية لهما، مع ثبات كل الظروف الاخرى، نلحظ أن عملية امتزاز العناصر الثقيلة على سطح نماذج الكاربون المنشط في الأوساط الحامضية وعند الدالة الطبيعية(pH^*) أعلى من امتزازها في الأوساط المتعادلة وهذا بدوره أعلى من الامتزاز في الأوساط القاعدية، على العكس منها المبيدات الكيميائية نلحظ أن عملية الامتزاز على سطح الكاربون المنشط في الأوساط الحامضية أعلى من امتزازها في الأوساط المتعادلة وعند الدالة الحامضية الطبيعية(pH^*) وأعلى من امتزازها في الأوساط القاعدية، وتضمنت الدراسة أمتزاز كل من العناصر الثقيلة التالية: (Cd,Pb) والمبيدات الكيميائية الآتية : (DIF,FRT,GOL,TRF) على سطوح المواد المازة (للكاربون المنشط النانوي) (TG,TG1,TG2,TG3) واشارت النتائج أن النسبة المئوية لامتزاز المبيدات الكيميائية والعناصر الثقيلة تزداد حسب الترتيب: (**Cd> Pb> DIF> FRT> GOL> TRF**)

أما بالنسبة للمواد المازة قيد الدراسة فأن كفاءة الامتزاز تزداد حسب الترتيب الآتي :

$$\mathbf{TG_1> TG> TG_2>TG_3}\ .$$

ومن خلال ملاحظتنا بشكل عام في قيم كفاءة وسعة الامتزاز العالية عند التراكيز والدرجات الحرارية الواطئة نستنبط أن دراسة عملية الامتزاز هي أكثر كفاءة وتحسساً عند درجات الحرارة الواطئة، التي تمثل الظروف البيئية الاعتيادية مما تُعطينا دعماً اقتصادياً لعدم الحاجة إلى توفير وحدات صناعية لإنجازها، فضلاً عن كفاءتها في التراكيز الواطئة تجعله أكثر أهمية إذ إن أكثر مخاطر التلوث بالمبيدات الكيميائية والعناصر الثقيلة يكمن في تراكيزها الواطئة بسبب عدم تمييزها وتجنبها من قبل المستهلك .

Summary

This study included four main axes, which are:

First / preparing nano-carbon from a cheap and environmentally friendly raw material, which is the leaves of the Sidr plant (fallen) and comparing it with commercial carbon (TG), as it was diagnosed by different techniques, and the results showed that the prepared carbon does not contain any active group through a spectrum of (FT-IR), the results confirmed that the prepared carbon contains nanoparticles, and this was shown by the results of the (XRD), as the average diameter of the particles ranged between (9.94-22.96) nm for the model (TG_1), and it contains a good percentage of carbon amounted to (83.0%) according to (EDX) results, and it also confirmed that it contains large pores according to the results of (SEM) and with a high surface area (816.13) $m^2.g^{-1}$ according to the results of the surface area analysis (BET).

Second / the preparation of some nanomaterial's such as silver nanoparticles (Ag_{NPS}) and magnetic iron oxide nanoparticles (Fe_3O_{4MNPS}) in environmentally friendly ways, and considering them as additives to the nano-prepared activated carbon to improve some of the physical properties and biological activity of the prepared nano-carbon (TG_1), and the diagnosis of each of them by a number of Technologies such as (FT-IR, TEM, BET, SEM, XRD, EDX) showed the properties and topographical features of the prepared nanomaterial's in terms of crystal level, particle size, pore shape, elemental analysis, etc., as well as magnetometer (VSM). The nano-carbon (TG_1) (the prepared activated carbon) was loaded with nano silver in the first time (TG_2) and a mixture of nano silver and magnetic nano iron oxide in the second time (TG_3). The adsorption efficiency of the prepared nano-activated carbon was (90%) and for nano silver It (79.5%) and for magnetic iron oxide nanoparticles (71.3%).

Third / Determining the optimal conditions for adsorption of some heavy elements and chemical pesticides under study, in terms of the range of concentrations used of the adsorbent and the amount of adsorbent needed to reach equilibrium, as well as studying the effect of temperature, pH and contact time on the adsorption of organic and inorganic pollutants. The results of the study showed that the optimum conditions for the adsorption of these materials are at a concentration of (10 mg/L) and at the natural acidity function (pH^*) for the adsorbent materials, and it was found that the best weight of nano-activated carbon is (0.1g), and the time required to reach equilibrium was (60) min, as the results showed that the adsorption efficiency for all adsorbents decreases gradually with increasing temperature. It was observed that (298) Kelvin is the best temperature for adsorption.

Fourth / the study included the application of a number of adsorption isotherms (Lanckmayer, Freundlich, and Temken), calculating the thermodynamic functions of adsorption, and studying the kinetics of the adsorption system (imaginary first-order equation, imaginary second-order equation, alpha-euge equation, and implicit molecular diffusion equation) on the new nano-adsorbent material prepared from sources Primary botanical (leaves of Sidr plant).

In addition, this study included many measurements, which is a study of some physical properties of the prepared nano-carbon. It was found that the prepared activated carbon possesses properties and advantages comparable to commercial activated carbon, which can be used in many industrial and medical applications. The antibacterial activity was also measured for all samples using two types of bacteria, which are positive bacteria (Staphylocous aurous) and negative bacteria (E.coli). Using the method of (inhibition zone) and measuring the inhibition of bacteria obtained after (24) hours by measuring in millimeter units, the model

(TG_2) showed high sensitivity against bacteria compared with other models In addition the magnetic properties of the model (TG_3) containing magnetic nano-iron oxide (Fe_3O_{4MNPS}) were studied using the method (VSM). Which facilitated the calculation of the thermodynamic functions of adsorption at equilibrium, the values of (ΔH) showed that the adsorption of all materials under study emit heat (negative), and that the values of change in free energy (ΔG°) occur spontaneously (negative), and the results also showed that the entropy values The randomness(Δ S°) is negative. The study also included the testing and application of the isotherms (Freindlich, Lanckmeyer, and Temken) on practical adsorption data for the materials under consideration. The study results gave linear relationships and good correlation coefficients in all the studied cases. Adsorption was studied in three different acidic media, including the natural pH (pH^*) for each adsorbent, as well as at the pH (4&9) for chemical pesticides. The heavy elements were at pH (7&9) in addition to the normal pH for them, with all other conditions remaining constant. higher turn of adsorption in basal media, In contrast to chemical pesticides, we note that the adsorption process on the surface of activated carbon in acidic media is higher than its adsorption in neutral media and at the normal pH (pH^*) and higher than its adsorption in alkaline media. The study included adsorption of each of the following heavy elements: (Cd, Pb) and the following chemical pesticides: (DIF, FRT, GOL, TRF) on the surfaces of adsorbents (for nano-scale activated carbon) (**TG, TG_1, TG_2, TG_3**). The results indicated that the percentage of adsorption of chemical pesticides and heavy elements increases in the order: (**Cd> Pb> DIF> FRT> GOL> TRF**) as for the adsorbents under study, the adsorption efficiency increases according to the following order:

TG_1> TG> TG_2>TG_3 .

and through our observation in general in the values of high adsorption efficiency and capacity at concentrations and degrees We deduce that the study of the adsorption process is more efficient and sensitive at low temperatures, which represent normal environmental conditions, which gives us economic support because there is no need to provide industrial units for its completion, in addition to its efficiency in low concentrations that make it more important as the most risks of contamination with chemical pesticides and elements Heavy lies in its low concentrations due to non-discrimination and avoidance by the consumer.

University of Mosul
College of Education
For pure science

Preparation of new nano-adsorbent materials and their testing as adsorbent surfaces in the process of water purification from pesticides and heavy metals

Theyab Ghanim Hussein Shibeeb AL-Joubory

Ph.D. Thesis
Chemistry

Supervised By

Prof. Dr.
Mostafa R. Ayed AL-Hadith

Prof. Dr.
Emad A.Saleh AL-Hyali

A.D 2023 **A.H 1444**