إزالة الملوثات غيرالعضوية من المحاليل المائية بواسطة مواد نانونية مختلفة

الفت محمد سعيد فقيه

رسالة مقدمة لاستكمال متطلبات درجة الماجستير في العلوم

(كيمياء)

اشراف

د. محمد عبدالسلام

أ.د. شعيل الثبيتى

المستخلص

يعتبر النترات من الملوثات البيئية الخطرة التي تنتج من النشاط الإنساني ومن اللازم أن لا يتعدى تركيز النترات حدود معينة حيث أن زيادة تركيزه عن هذا الحد يؤدي إلى كوارث بيئية خطيرة. وهناك العديد من طرق إزالة النترات التي تم دراستها من قبل، والهدف من هذه الأطروحة هو تقديم طريقة من طرق إزالة النترات من خلال إستخدام ثلاثة متراكبات نانومترية تحتوي علي جسيمات الحديد النانومترية الصفرية التكافؤ وهو جزيئات الحديد الصفرية النانومترية/الجرافين و جزيئات الحديد الصفرية النانومترية/أنابيب الكربون النانومترية و جزيئات المعدن المزدوج الحديد والنحاس/أنابيب الكربون النانومترية.

تم تحضير جسيمات الحديد النانومترية الصفرية التكافؤ ثم تحميلها على مواد كربونية ذات مساحة سطح عالية وهما الجرافين وأنابيب الكربون النانومترية متعددة الجدار. كما تم تحضير جسيمات مزدوجة المعدن من الحديد الصفري التكافؤ مع النحاس ثم تحميلها على سطح أنابيب الكربون النانومترية متعددة الجدار. وأظهرت النتائج أن جسيمات الحديد الصفري المحمل على المواد الكربوينة أعطى نتائج أعلى في نسبة إزالة النترات عن جسيمات الحديد الغير المحمل.

ومن خلال دراسة بعض العوامل وتأثيرها على نسبة الإزالة، وجدنا أنه يمكن زيادة نسبة إزالة النترات بزيادة وقت التفاعل وزيادة كمية المتراكب وزيادة مدة التعرض للموجات الفوق صوتية. بينما أظهر تأثير كل من زيادة الأس الهيدروجيني وزيادة تركيز النترات تأثير سلبي على نسبة إزالة النترات. كما أظهر إستخدام هذه المتراكبات نتيجة هائلة في إزالة النترات في وجود العديد من الأنيونات والكاتيونات المتواجدة في نفس البيئة مع النترات. وبدراسة الكيمياء الحركية للتفاعل للثلاثة متراكبات من خلال تطبيق خمسة أنواع من نماذج الحركية وجدنا أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة إستطاع أن يوصف التفاعل مما يعنى أن التفاعل يعتمد على عدد المواضع النشطة على سطح جسيمات الحديد وكذلك على تركيز النترات في التفاعل. وبإيجاد قيم معاملات الديناميكا الحرارية وجدنا قيمة سالبة للطاقة الحرة (ΔG) مما يدل على أن تفاعل إختزال النترات هو تفاعل تلقائي، بينما وجدنا قيم موجبة للتغير في العشوائية إنتروبي (ΔS) والمحتوي الحراري (ΔH). وبدراسة ميكانيكية التفاعل تبين نقص وإنعدام كمية الأمونيا الناتجة من التفاعل في حالة إستخدام جسيمات الحديد المحمل عن جسيمات الحديد المستخدم بمفرده وذلك لإمتزاز الأمونيا على سطح المواد الحاملة سواء الجرافين أو أنابيب الكربون النانومترية. وتم اختبار مدى قابلية الثلاثة متراكبات على إزالة النترات على عينات بيئية حقيقية حيث أظهرت كفاءة عالية جداً مما يدل علي الكفاءة العالية للمواد المحضرة علي إزالة النترات من البيئة.

Removal of Inorganic Pollutants from Aqueous Solutions using Different Nano Materials

By

Olfat Mohammed Saeed Fageeh

A thesis submitted for the requirements of degree Master in Science

(Chemistry)

Supervised By

Dr. Mohamed Abdel Salam

Prof. Shaeel A. Al-Thabaiti

ABSTRACT

The increase in demand for water and food supplies is placing increasing stress on ground and surface water quality and quantity. One environmental problem that has become an increasingly important issue in developed and developing countries is nitrate contamination of surface water and groundwater. Many methods were investigated to remove nitrate ions from water, among these methods is the catalytic reduction. The main goal of this thesis is to remove nitrate ions from water by catalytic reduction reaction pathway using three composites made of zero valent iron nanoparticles (ZVINPs) supported on different carbonaceous nano materials; nano graphenes (NGs), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Firstly, ZVINPs were produced by adding sodium borohydride ($NaBH_4$) drop wisely to ferric chloride solution ($FeCl_3$), at which ferric (Fe^{3+}) was reduced into ZVINPs. For the reduction

reaction, an appropriate amount of ZVINPs were supported onto graphene and MWCNTs through a physical mix forming the two nanocomposites ZVINP/NG and ZVINP/MWCNTs. In another experiment, nitrate ions were reduced using ZVINPs coated with copper (Cu-ZVINPs), which were prepared by reacting $CuCl_2$ solution with freshly prepared ZVINPs. The produced bimetallic particles were then supported onto MWCNTs forming another nanocomposite Cu-ZVINP/MWCNTs. The three produced nanocomposites were characterized by XRD, BET and TEM techniques. These three nanocomposites were predicted and experimentally proven to possess high ability for nitrate ions reduction. The results showed that supporting ZVINPs on both NGs and MWCNTs gave high removal values compared with ZVINPs alone for nitrate ions reduction. The effect of different factors that affecting the removal process were studied, and generally the results showed that the removal efficiency increased with increasing contact time, nanocomposite dosage, solution temperature, and ultrasonication (US) time, on the other hand; it decreased with increasing solution pH and nitrate ions concentration. Also we studied the effect of co-existing anions and cations, at which these nanocomposites showed a great and promising results as they have the ability to remove nitrate ions in the presence of different anions and cations, in addition their great tendency for removing most of these anions and cations as well. From the kinetic studies of the nitrate ions reduction and by applying several kinetic models, the results revealed that pseudo-second-order kinetic model could fit and describe the reduction of nitrate, confirming that the reaction depends on both active sites on ZVINPs surface and nitrate ions concentration. Also, the thermodynamic studies showed a negative value for ΔG and positive values for both ΔH and ΔS, indicating that the reaction is entropy-driven process. The mechanism of the catalytic reduction of nitrate ions was studied , and it was found that the mechanism using

ZVINPs alone didn’t differ from mechanism using the three nanocomposites, except in the nitrate removal amount which increased in case of supporting ZVINPs over NGs and MWCNTs. Also, the amount of released ammonium differed due to the adsorption of ammonium by the supporting materials; NGs and MWCNTs, in the three studied nanocomposites ZVINP/NG, ZVINP/MWCNTs and Cu-ZVINP/MWCNTs. Removal of ammonium by these supporting material showed promising composites as no further treatment to remove the produced ammonium, which is the main reduction product. The applicability of the three nanocomposites for the reduction of nitrate ions were studied using real samples collected from different environments, and the results showed promising results that indicating the importance, applicability and tendency of these nanocomposites to remove nitrate ions from various environments with an easy, simple and low cost method.