تزيين أنابيب الكربون النانوية بفريتات الكوبالت-زنك المغناطيسية لمعالجة مياه الصرف الصحي المحتوية على صبغات

مقدمة من

الطالبة / نجوى جمعان حسن الزهراني (1401249)

بحث مقدم لنيل درجة الماجستير في العلوم

(الكيمياء - الكيمياء الفيزيائية)

المشرفين

أ.د. محمد عبد الفتاح جبل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الملك عبد العزيز - جدة

د. ياسر محمد العنقري

أستاذ الكيمياء الفيزيائية المشارك

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الملك عبد العزيز - جدة

هـ - ١٤٤٠م٢٠١٨

المستلخص

في دراسة جديدة، تم تحضير بلورات الكوبلت والفريت النانوية $CoFe_2O_4$ عن طريق استخدام طرق احتراق بسيطة واقتصادية وصديقة للبيئة تتضمن طريقة الجيلاتين. تم استخدام تقنيات التحليل الحراري لتوصيف تفاعلات الاحتراق التلقائي وتَتَبُع تشكيل الفريت. كما تم أيضا دراسة الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والمغناطيسية والكهربائية باستخدام الأشعة السينية (**XRD**)، الأشعة تحت الحمراء (**FT-IR**)، المجهر الإلكتروني النافذ (**TEM**)، جهاز قياس اهتزاز العينة المغناطسي (**VSM**) وقياسات التوصيل. تم دراسة تأثير مستبدل الزنك على الخواص الهيكلية والمغناطيسية والكهربية للمتراكب باستخدام طريقة الجيلاتين وتم توصيف تأثير تبديل الزنك على جزيئات الفريت $CoFe_2O_4$ باستخدام تقنيات مختلفة. تم اقتراح توزيع الأيونات الموجبة ومناقشتها اعتماداً على قيم المعاملات التي تم الحصول عليها من الخواص الهيكلية والذي يتفق أيضا مع القياسات المغناطيسية والكهربية، كما تم مناقشة التغيرات في **coercivity** و المغناطيسية والخواص الكهربية من خلال اضافة الزنك في ضوء تأثير التوزيع الكاتيوني. أظهرت نتائج **TEM, FT-IR, XRD** وجود الفريت بشكل أحادي الطور حيث يتراوح حجم الكريستال بين 25 و 50 نانومتر اعتمادا على الطريقة المستخدمة. وأظهرت نتائج **VSM** تحول الخواص المغناطيسية للكوبلت فريت من الفيرومغناطيسية الى البارامغناطيسية من خلال زيادة نسبة الزنك.

تم تحضير مخاليط من أنابيب الكربون النانونية والفرايت بنسب مختلفة ، وتمت دراسة خواص هذه المخاليط باستخدام القياسات المختلفة حيث أكدت هذه القياسات توزيع مركبات الفريت على سطح أنابيب الكربون النانونية ، كما أوضحت النتائج تأثر في الخواص المغناطيسية والكهربية للمركبات باختلاف محتوى الفريت بينما أظهرت التوصيلية الكهربية سلوك معدني.

تم بحث كفاءة المتراكبات النانوية (10% و 20%) في إزالة الصبغة الحمراء الحمضية من المياه الملوثة، بوجه عام يمكن للحساسية المغناطيسية المعتدلة وطريقة التحضير الفعالة من حيث التكلفة إلى جانب قدرة الإمتزاز المقبولة التي تم الحصول عليها للمتراكبات النانوية أن تعزز استخدامها في المستقبل في تطبيقات المعالجة.

وأخيراً، تم تحضير $\mathbf{Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4/MWCNTs}$ بنسب مختلفة لدراسة تأثير الزنك والفريت على الخواص الهيكلية والحرارية والمغناطيسية والكهربية للمتراكبات باستخدام آلية مناسبة لتكوين المتراكب، وأظهرت النتائج أن تغيير نسبة الزنك لم يؤثر كثيرا على الخواص المغناطيسية والحرارية والكهربية للمتراكبات. أظهرت الخواص الكهربية سلوك شبه موصل لجميع العينات التي لاتحتوي على أنابيب الكربون النانونية، بينما أظهرت سلوك المعادن للعينات التي تحتوي على أنابيب الكربون النانونية.

تم دراسة كفاءة عملية الإمتزاز للمركبات النانونية ($\mathbf{x}$= 0.0 – 0.4 – 0.6) والتحقيق في تأثير الزنك عليها لإزالة الصبغة الحمراء من المياه الملوثة كتطبيق لمعالجة البيئة، تم ملاحظة أن وجود الزنك في محتوى الفريت في المتراكبات النانوية أثر بشكل طفيف على عملية الإمتزاز. من خلال تجارب الإمتزاز السابقة تم ملاحظة أن إزالة الصبغة الحمراء يتوقف على وزن المتراكب، زمن التلامس، درجة الحموضة ودرجة الحرارة وتم التحقيق بكفاءة الإزالة ومناقشتها.

Decoration of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Magnetic Co-Zn Ferrites for Treatment of Dyeing Wastewater

Submitted By

Najwa Jamaan Hasan Alzahrani

A thesis

Submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science [Chemistry]

Supervisors

Prof. Dr. M.A. Gabal

Professor of Physical Chemistry

Chemistry Department

Faculty of Science

King Abdulaziz University

Jeddah

Dr. Y.M. Al Angari

Assoc. Professor of Physical Chemistry

Chemistry Department

Faculty of Science

King Abdulaziz University

Jeddah

1440 H – 2018 G

Abstract

In this study, $CoFe_2O_4$ nanoparticles were synthesized using simple, economic and environmentally friendly auto-combustion methods including sol-gel methods. Differential thermal analysis-thermogravimetry-differential scanning calorimetry (DTA-TG-DSC) techniques were used to characterize auto-combustion reactions and followed ferrites formation. Structural, morphological, magnetic and electrical properties were studied using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), Transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and conductivity as well as dielectric measurements as a function of both frequency and temperature.

$Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($0.0 \leq x \leq 0.1$) were synthesized and characterized using sol-gel method. Based on the obtained structural parameters, an appropriate cation distribution was suggested and reinforced via electrical and magnetic properties measurements. The changes in the magnetization, coercivity and electrical properties by the addition of zinc was discussed in the view of the influence of cationic stoichiometry.

$CoFe_2O_4$/MWCNTs magnetic nano-composites containing different ferrite weight percents ranging from 10 % to 90 % were prepared via sol-gel method. The structure, thermal, and electro-magnetic properties of the nano-composites were characterized using different techniques. The structural properties exhibited well decorated magnetic nanocrystals on the outer surfaces of MWCNTs showing a gradual change in their sizes with increasing their ratio. The electrical measurements exhibited metallic behavior for all nano-composites and the conductivity of the MWCNTs predominates over that of the entire ferrite. The decoration of the ferrite nanoparticles on MWCNTs surfaces was clearly visualized through TEM measurements. Depending on the magnetic sensitivity besides large adsorption surface are adsorption

experiments were carried out to investigate the adsorption capability of the prepared nano-composites for the removal of acid red dye (AR) from wastewater.

Zn-substituted cobalt ferrite/MWCNTs nano-composites were successfully prepared via gelatin method. The reduction in the MWCNTs thermal stability by $CoZnFe_2O_4$ addition indicated the catalytic ability of ferrite on MWCNT oxidative decomposition which obviously decreases by Zn-substitution. The Ac-conductivity measurements showed metallic conduction and did not exhibit any changes due to the presence of ferrites or Zn-substitution. Accordingly, the nano-composites were examined for adsorption of acid red dye from aqueous media and the Zn-content did not affect the adsorption process.