

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة ماستر أكاديمي  
الجال: علوم المادة  
الفرع: الكيمياء  
التخصص: تلوث الكيمائي وتسيير المحيط  
من إعداد الطالبات :  
بن طبة ف. الزهراء  
حفوظة نعيمة  
خويلدي زهيرة  
بعنوان :

إزالة بعض الملوثات العضوية بتقنية التفكك الضوئي  
الكيميائي المحفز

نوقشت علنا بتاريخ: 2017/05/22 أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	أستاذة محاضرة أ-.	دقموش مسعودة
مناقشا	أستاذ مساعد أ-.	بن منين عبد القادر
مقررا	أستاذ محاضرة ب-.	علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية: 2017/2016

# إهداء

إلى حكمتي..... وعلمي  
إلى أدبي..... وحلمي  
إلى طريقي .... المستقيم  
إلى طريق ..... الهداية  
إلى ينبوع الصبر والتفاؤل والأمل  
إلى كل من في الوجود بعد الله ورسوله أمي الغالية  
إلى من ضحى براحته من أجل راحتي ... والدي العزيز  
إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله  
إلى من آثروني على أنفسهم  
إلى من علموني علم الحياة  
إلى من أظهروا لي ما هو أجمل من الحياة إخوتي  
إلى من كانوا ملاذي وملجئي  
إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات  
إلى من سأفتقدهم ..... وأتمنى أن يفتقدوني  
إلى من جعلهم الله أخوتي بالله ..... و من أحببتهم بالله طلاب قسم الكيمياء  
إلى من يجمع بين سعادتي وحزني  
إلى من أتمنى أن أذكرهم..... إذا ذكروني  
إلى من أتمنى أن تبقى صورهم..... في عيوني

# شكر وتقدير

بسم الله أبدأ... وبالحمد والشكر

نعم منك جليلة... أعظمها الصبر و الإيمان

منحتني القوة الإنجاز... هذا البحث يا خالق الأكوان

شكرا و الشكر شكران...

ومن باب الإعتراف بالجميل لا يسعنا إلا أن نتقدم ببالغ عبارات الشكر والتقدير لأستاذ الفاضل

"علاوي عبد الفتاح" لمنحنا أفضل فرصة علمية بأن يكون مؤطرا لنا وتحمله من ذلك عبئا كبيرا وصبرا

طويلا في مختلف مراحل إعداد هذه المذكرة وأشكر كل أساتذة لقبولهم لمناقشة هذه المذكرة "الأستاذة

الفاضلة "دقموش مسعودة" رئيسة لجنة المناقشة ، والأستاذ المحترم " عبد القادر بن منين" مناقشا،

كما أشكر كل اعضاء فريق البحث بمخبر الكيمياء بقسم الكيمياء بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

فلا يغيب عن خاطرنا إلا أن نتقدم بالشكر الجزير الى كل الزميلات وكل من ساهم ومدى لنا يد العون

في إنجاز هذا العمل المتواضع

وشكرا

قائمة المحتويات:

الصفحة	العنوان	الرقم
		إهداء
		تشكرات
1		مقدمة
	الجزء النظري: الفصل الأول: بحث توثيقي	I
3	عموميات حول الملونات	.1.I
6	كيمياء الملونات	.1.1.I
7	تصنيف الملونات	.2.1.I
7	سمية الملونات	.3.1.I
8	الملونات والأصبغ المستخدمة في صناعة النسيج	.4.1.I
8	طرق إزالة الملونات	.5.1.I
9	الطرق البيولوجية	.1.5.1.I
9	طرق الفصل (التبادل الأيوني)	.2.5.1.I
9	الكيمياء الضوئية	.2.I
10	المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية	.1.2.I
11	المصادر الضوئية	.2.2.I
12	امتصاص الضوء	.3.2.I
15	التفكك الكيميائي الضوئي للملوثات	.3.I
15	التفكك الكيميائي الضوئي المباشر	.1.3.I
15	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز	.2.3.I
16	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس	.1.2.3.I
16	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير المتجانس	.2.2.3.I
	الجزء العملي: الفصل الثاني: طرق التحليل	II
18	المواد المستعملة	1.II
18	الأجهزة المستخدمة	2.II
21	تحضير المحاليل	4.II
21	خطة العمل	5.II

	الجزء العملي : الفصل الثالث : النتائج والمناقشة	III
25	المقدمة	1. III
25	دراسة طيفية للملوثين	2.III
27	دراسة العوامل المؤثرة على سرعة التفكك	3.III
27	دراسة تأثير عامل الـpH	1.3. III
28	دراسة تأثير تركيز المحفز $TiO_2$	2.3. III
30	دراسة تأثير التركيز الابتدائي للملوث	3.3. III
32	الخلاصة العامة	

#### قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
4	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق المثلين	الجدول 1.I.
5	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكريستال البنفسجي	الجدول 2.I.
7	أصناف الأصباغ والملونات	الجدول 3.I.
16	خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )	الجدول 4.I.
19	بعض خصائص الأجهزة المستعملة	الجدول 1.II.

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
4	طيف أمتصاص أزرق الميثيلين في المرئي وفوق البنفسجي	الشكل 1.I.
6	طيف أمتصاص الكريستال البنفسجي في المرئي وفوق البنفسجي	الشكل 2.I.
17	الآلية التحفيز الكيميائي الضوئي باستخدام $TiO_2$	الشكل 3.I.
19	PH meter	الشكل 1.II.
19	Centrifugeuse	الشكل 2.II.
19	Spectrophotometer uv/visible	الشكل 3.II.
20	المفاعل الضوئي	الشكل 4.II.
20	الشكل (أ) جهاز التشعيع من الخارج ، الشكل (ب) جهاز التشعيع من الداخل	الشكل 5.II.
21	مخطط يوضح مرحلة تحضير محلول الأم والمحاليل القياسية لكل من CV و BM	الشكل 6.II.
22	مخطط يوضح مرحلة تحضير المحلول المعلق وتحليله	الشكل 7.II.
23	مخطط يوضح مرحلة دراسة تأثير الـ PH حركية التفكك	الشكل 8.II.
24	مخطط يوضح مرحلة دراسة تأثير تركيز المحفز على حركية التفكك	الشكل 9.II.
25	طيف الامتصاص لأزرق الميثيلين pH=7,0 التركيز ( $5 \cdot 10^{-5} M$ )	الشكل 1. III.
25	منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين	الشكل 2. III.
26	طيف الامتصاص للبلور البنفسجي (pH=7,08) التركيز ( $5 \cdot 10^{-5} M$ )	الشكل 3. III.
26	منحنى المعايرة للبلور البنفسجي	الشكل 4. III.
27	تأثير الـ pH على سرعة تفكك CV	الشكل 5. III.
27	تأثير الـ pH على سرعة تفكك BM	الشكل 6. III.
29	تأثير تركيز المحفز الضوئي على سرعة تفكك BM	الشكل 7.III.
29	تأثير تركيز المحفز الضوئي على سرعة تفكك CV	الشكل 8.III.
30	تأثير التركيز الابتدائي للملوث على سرعة تفكك CV	الشكل 9.III.
30	تأثير التركيز الابتدائي للملوث على سرعة تفكك BM	الشكل 10.III.

## قائمة الرموز

الرمز	دلالتة
BM	أزرق المثيلين
CV	الكريستال البنفسجي
BV	حزمة التكافؤ
BC	حزمة التوصيل
C <sub>0</sub>	التركيز الابتداعي للعينة قبل التشعيع

# مقدمة عامة



### مقدمة عامة

لقد كثرت التحذيرات في السنوات الأخيرة من القرن العشرين حول مصير الحياة على الكرة الأرضية ، كما وجهت انتقادات كثيرة على تدخلات الإنسان في التوازن الطبيعي ، وقد تزايد القلق بسبب استخدام الإنسان للوسائل المؤثرة والناجمة من التطور الهائل للتكنولوجيا والصناعة فلقد نشطت الدول وشعوبها في بذل قصارى جهودها للحد من تفاقم المشاكل التي تواجه البيئة، ومنها مشكلة التلوث البيئي التي تواجه العالم بأسره و لاسيما أن هذا التلوث يشمل أي تغيير أو تأثير في التوازن الطبيعي لأي نظام بيئي مما يغير أو يؤثر في مكوناته حتى أصبحت مشكلة التلوث من المشاكل الخطيرة التي لا يمكن أن تمحل بدون وضع علاج لها [1]، ونذكر من أنواع التلوث البيئي على سبيل المثال : تلوث الهواء بأكاسيد الكبريت والنيتروجين التي تسبب أمراض في الجهاز التنفسي وهي السبب الرئيسي في ظاهرة الأمطار الحمضية، وكذلك تلوث التربة بسبب الكيماويات الزراعية كالأسمدة الكيماوية والمبيدات والنفايات المنزلية والصناعية ، و تلوث المياه بسبب مياه الصرف الصحي و التسرب النفطي و التلوث بالمخلفات الزراعية كالمبيدات الحشرية [2] .

إن إرتفاع نسبة الملوثات العضوية في مياه الأنهار نتيجة لطح المياه الملوثة بدون عمليات المعالجة تكون خطورتها كبيرة على الكائنات الحية بصفة عامة ، وتعتبر الأصباغ من بين هذه الملوثات كالأزرق الميثيلين والبلور البنفسجي، فأزرق الميثيلين يعد كعامل قليل السمية لكنه يمكن أن يسبب آثار ضارة مختلفة [3] ، كما يستخدم بجرعات أو تراكيز أقل من 7mg/kg وزيادته عن هذه القيمة قد يسبب أضرار تؤثر على الإنسان كالغثيان و آلام في البطن و الإرتباك .

أما بالنسبة للبلور البنفسجي يعتبر كمضاد للجراثيم والفطريات وكان سابقا يستعمل كمطهر موضعي [4]، وتم استخدامه لصبغ الأوراق و كعنصر من عناصر الأزرق الداكن و الأبحار السوداء للطباعة و الطابعات النافثة للحبر [5] ، كما له ضرر شديد على الأعين و في حالة ابتلاعه يكون له تأثير مسرطن و كذلك سام جدا للأحياء المائية مما يسبب تأثير ضار طويل الأجل في البيئة المائية [6] .

في الواقع وجد أن حرق النفايات سبب زيادة في نسبة انبعاث ثاني أكسيد الكربون في الجو أو ما تسمى بظاهرة الاحتباس الحراري ومن الحكمة هنا أن لا نستمر في استخدام هذه الطريقة كوسيلة مضادة لمكافحة التلوث لأنها بالفعل زادت من مشكلة التلوث ، وفي مثل هذه الظروف لا بد من البحث عن بديل لحل هذه المعضلة من خلال إيجاد وسيلة جديدة لا تسبب ضرر إضافي للبيئة وفي نفس الوقت تعمل على إعادة الظروف البيئية لوضعها الأصلي ، لهذا فقد اهتمدى الباحثون والعلماء إلى

استخدام المصادر الطبيعية للطاقة مثل أشعة الشمس والتي هي جزء من التوازن البيئي ومصدر دائم ونظيف للطاقة ومن هنا جاءت أهمية عملية التحفيز الضوئي photocatalyse فهي عبارة عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي بدون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه، تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة بدون أن تتأثر هذه المادة أو أن تستنزف، تعرف هذه المادة باسم photocatalyseur أي المحفز الضوئي ، وقد أبدت هذه التقنية في كثير من الدراسات التي تهتم بموضوع التلوث فعالية عالية في ازالة العديد من الملوثات على مستوى ميادين مختلفة [7]. ومن بين هذه الدراسات السابقة نذكر على سبيل المثال الدراسة التجريبية لإنجاز مذكرة ماجستير ل "شبيلي دراجي " بتاريخ 2012/2/18 تحت عنوان " معالجة المياه المستعملة الصناعية : تفكك الملونات الأزوية بواسطة طرق الأكسدة المتقدمة والمعالجة البيولوجية " . ومذكرة ماجستير ل"نافر راضية " التي أجريت في: 2007/02/11 بعنوان "تفكك الضوئي المباشر والغير مباشر للملوثات العضوية الدقيقة ( ملونات أزوية ) .

وبناء على هذا اعتمادنا في دراستنا هذه على طريقة التفكك الضوئي الكيميائي المحفز محاولين التوصل لإزالة أزرق الميثيلين والبلور البنفسجي كملوثين من الملوثات العضوية في وسطهما المائي، وقد قسمنا مذكرتنا هذه إلى ثلاثة فصول . في الفصل الأول قمنا ببحث توثيقي قدمنا من خلاله معلومات عامة عن الملوثين أزرق الميثيلين والبلور البنفسجي تشمل تعريفهما ، خصائصها الفيزيائية والكيميائية ، وذكر أهم الطرق التي تساهم في إزالتها من وسطهما المائي . كما وضعنا المبدأ النظري لتقنية التفكك الكيميائي الضوئي المحفز. الفصل الثاني يتعلق بالمواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة في جميع خطوات العمل ، الفصل الثالث قمنا فيه بتحليل ومناقشة وتفسير النتائج العملية التي تحصلنا عليها . و في الأخير جمعنا أهم النقاط التي وردت في المذكرة في خلاصة عامة.

# الجزء النظري

الفصل الأول :  
بحث توثيقي

## 1. I. عموميات حول الملونات والأصباغ :

تعتبر الملونات من أهم الملوثات في الأنظمة المائية [8]، حيث وصلت كمية الأصباغ المنتجة عام 1996 إلى ( 4.5 ) مليون طن، ومعظم هذه الكميات تستخدم في الصناعات التكميلية و في صباغة الأنسجة [9] ، وتكون معظم الأصباغ إما خاملة أو غير سامة [10] ، ولكن هناك البعض منها التي تكون لها تأثيرات سمية كبيرة على صحة الإنسان و البيئة الحياتية [11] ، ومن ضمن هذه الأصباغ أو الملونات ( أزرق الميثيلين ، والبلور البنفسجي ) التي تتمتع بخصائص فيزيائية ، كيميائية و طيفية موضحة كالآتي:

1. أزرق ميثيلين : هو مركب كيميائي حلقي غير متجانس له الصيغة  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  ، ويكون على شكل مسحوق أخضر غامق اللون و يعد من الأصبغة المستخدمة في مجال الكيمياء وعلم الأحياء، ويستعمل كعقار ومستحضر صيدلاني، وله اسم دولي وهو ميثيل ثيونينيوم كلوريد *Methylthioninium chloride* ، المصنف ضمن قائمة منظمة الصحة العالمية للأدوية الأساسية [12].

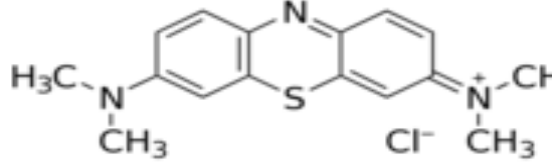
## 1.1. تحضيره :

حضر أزرق الميثيلين لأول مرة سنة 1876 من قبل الكيميائي **Hanrich caro** [13] و يمكن أن يحضر المركب من تفاعل *Dimethyl-4-phenylenediam* مع كبريتيد الهيدروجين في وسط من حمض الهيدروكلوريك، متبوعاً بأكسدة بواسطة كلوريد الحديد الثلاثي [14].

## 2.1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين يتميز أزرق الميثيلين بخصائص فيزيائية وكيميائية ملخصة

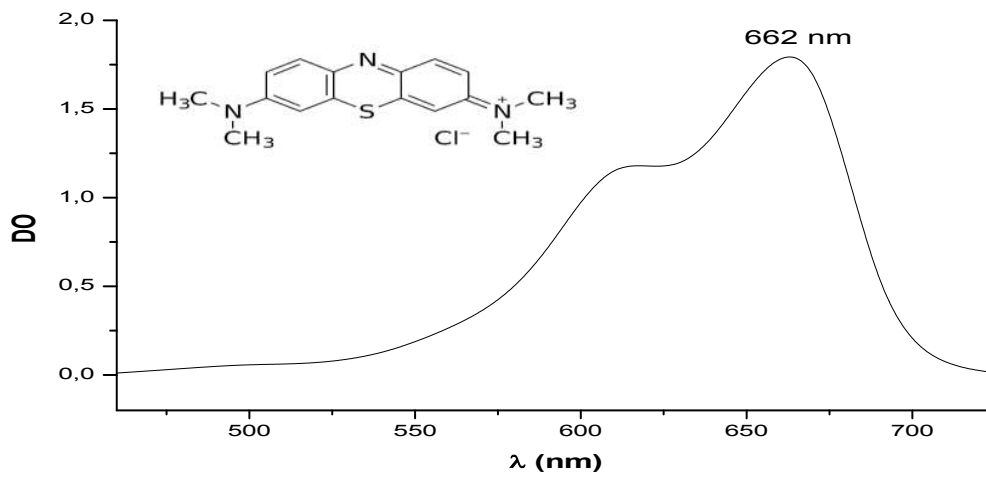
في الجدول I.1. :

الجدول I.1 : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين [15].

بنية الجزيئية	
صيغته الجزيئية	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
كتلته المولية	$M = 319.85 \text{ g/mol}$
ذوبانيته ( $20C^0$ )	في الماء 50g/l في الإيثانول 10g/l

3.1 خصائصه الطيفية : يمتص أزرق الميثيلين الضوء في المجال الواقع بين حوالي 530 إلى 700 ، بحيث أن الطول

الموجي الأعظمي يكون عند حوالي 660 نانومتر. طيف الإمتصاص له موضح في الشكل I.1 . .



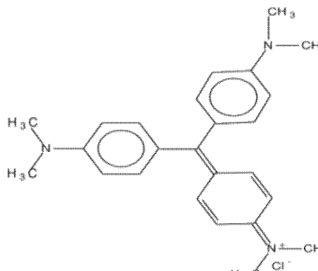
الشكل I.1 : طيف امتصاص أزرق الميثيلين في المرئي وفوق البنفسجي ( $C=5.10^{-5}M$  ;  $pH=6,52$ )

2. الكريستال البنفسجي : هو مركب كيميائي تم تصنيعه من قبل العالم **Alfred Kern** عام 1883م يوجد في الأوساط الطبيعية بتركيز في حدود  $10^{-5}M$  ، يؤثر سلوك الكريستال البنفسجي على الوسط الحمض حيث يتغير لون المحلول من البنفسجي إلى الأزرق البنفسجي في هذه الشروط يكون الطول الموجي الأعظمي له ( 592 nm[15].

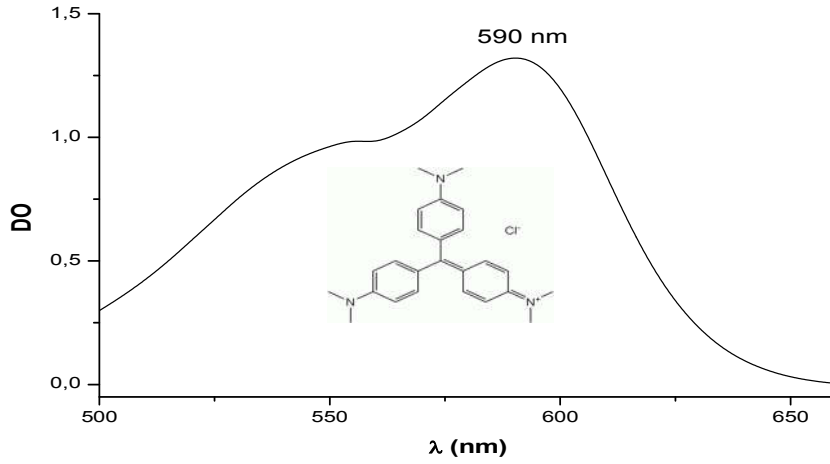
1.2. تحضيره: يمكن إستخدام العديد من الطرق لإعداد الكريستال البنفسجي و تم تطوير إنتاجه من قبل العالمين **Kern و Caro** وتضمنت هذه الطريقة تفاعل ثنائي مثيل الأنيلين مع الفوسجين [16].

2.2. خصائصه الفيزيائية و الكيميائية : يتميز البلور البنفسجي بخصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول 2.1.

الجدول 2.1 : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكريستال البنفسجي [15].

بنيتة الجزيئية	
صيغته الجزيئية	$C_{25}H_{30}ClN_3$
كتلته المولية	g/mol 407.99
ذوبانيته في الماء	منخفضة
ضغط البخار	ضعيف
درجة إنصهاره	$250c^0$

## 3.2. خصائصه الطيفية : طيف الإمتصاص للكريستال البنفسجي الشكل 2.I. :

الشكل 2.I. : طيف الإمتصاص للكريستال البنفسجي (0.5\*10<sup>-4</sup> M, pH=7.08)

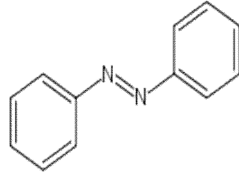
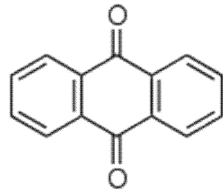
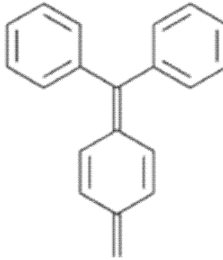
## 1.1.I. كيمياء الملونات :

مند زمن بعيد ، إستخدم الإنسان الأصباغ للملابس ، للأغذية و لتزيين منازلهم . فهو من العصور القديمة كان قادرا على إستخراج الأصباغ من النباتات والحيوانات، وهذا ما سمح بتنمية التبادل التجاري بين شعوب مختلفة في ذلك الوقت . فاستخدام هذه الأصباغ الطبيعية إستمر حتى النصف الأول من القرن التاسع عشر ، ثم تم إستبدالها تدريجيا بواسطة الأصباغ الإصطناعية التي كانت أفضل في كثير من الإستخدامات، في عام 1988 كان الإنتاج الفرنسي 46500 طن [17]، ومن الثابت علميا أن الألوان في المواد ناتجة عن تأثير الضوء المرئي على البنى الالكترونية، واللون الذي تراه العين المجردة هو مكمل اللون الممتص من طرف المادة ( تراكب الألوان غير الممتصة) والمسؤول عن الامتصاص هي مجموعات كيميائية تسمى حاملات اللون (Chromophors) مثل: C=C, C=O, N=N, N=O, C=S، والأصباغ هي مركبات عضوية غير مشبعة ذات بني كيميائية معقدة نسبيا تحتوي على هذا النوع من المجموعات.

2.1. I. تصنيف الملونات : تصنف الملونات الكيميائية الى عدة أصناف وهذا حسب المجموعة الحاملة للون والجدول

3. I. [18] يوضح تصنيفها .

الجدول 3. I. : أصناف الأصباغ والملونات

العائلة	المجموعة الحاملة للون
Colorants azoïques: تتميز الملونات الأزوية بالمجموعة الحاملة للون وهي $N=N$	
Colorants anthraquinoniques: وهي مجموعة متنوعة واسعة الإستعمال بشكل خاص من حيث استقرارية لونها والجزئ الأساسي لهذا النوع من الصبغة هو وجود حامل اللون الكربونيلي $C=O$	
Colorants de triphénylméthane: هي أقدم فئة من الأصباغ الاصطناعية و أصغر بكثير من أصباغ الأزو وأنثراكوينون، والمجموعة الحاملة للون هي عبارة عن كاتيون كربوني مركزي	
Colorants phthalocyanines : وتعتبر فتالوسيانين الصبغة الأكثر استخداما لأنها الأكثر استقرارا.	

### 3.1. I.سمية الملونات :

الملونات التي تضاف إلى الأغذية وبشكل خاص الحلويات قد تحمل خطورة كبيرة على صحة الإنسان . بسبب سمية هذه

المركبات والأمثلة التالية توضح ذلك :

- أظهرت (lock et al) (1959) وجود رد فعل عن الإضافات الكيميائية . وبعد سنوات قليلة وجدت ( juhlin et al) (1972) حالات طفح جلدي (urticaire) في وجود التارترازين (tartrazine)[17] .
- exythroisine هو الصبغة المستخدمة على نطاق واسع لتلوين الحلويات بجميع أنواعها. إذ أظهرت (CLEMENT et al) أن هذا المركب قد سبب حالات خطيرة من الحساسية للأشخاص الذين يستهلكونه بشكل كبير [17].



- أصفر الـ OB وأصفر الـ AB تستخدم لتلوين الزبدة والسمن ، وهي سامة بما فيه الكفاية حيث تظهر سميتها من خلال بعض الأعراض مثل: إتهاب الجهاز الهضمي ، إنخفاض النمو ، زيادة الوزن الكلي [17].

#### I. 4.1. الملونات والأصباغ المستخدمة في صناعة النسيج :

هناك العديد من الملونات والأصباغ المستخدمة في مصانع النسيج و الصباغة و غيرها نذكر منها على سبيل

المثال [19] :

, Methylen blue ,Methyl orange, Coomassie Brilliant blue G250, Tartrazine

Bismarck brown Y(G) , Solamine Red 4BL , Calcon, Eriochrome blue SE

#### I. 5.1. طرق إزالة الملونات:

من المعروف أن مخلفات المياه الصناعية الناتجة عن مصانع النسيج والصباغة وغيرها تحتوي كمية من الأصبغة وكمية كبيرة من المواد الفعالة السطحية إضافة إلى أملاح منحلّة وقيمة مرتفعة من الـ pH ومن الممكن وجود شوارد المعادن الإنتقالية (مثل : Cr ; Ni ; Cu) . تسبب هذه المواد أذى كبير للبيئة حيث تقوم الكثير من الدول بإجراء البحوث بهدف معالجة المياه الصناعية ولا سيما مياه مصانع النسيج والصباغة لأجل نزع الأصبغة من هذه المخلفات قبل أن تصب في مجاري الأنهار . استخدم لهذا الغرض طرق كيميائية وفيزيائية مختلفة حيث أنجز بعضها بواسطة الترسيب المباشر . أو عزل الملوثات الصباغية بواسطة الإمتزاز على الفحم الفعال أو مواد مشابهاة ، وأشارت بعض البحوث إلى إمكانية عزل الأصبغة من مخلفات المحاليل النسيجية باستخدام كبريتات الألمونيوم كمختر لها في مجال من (1-8) pH ومرتدود لم يتجاوز 50% . وتنقسم هذه الطرق إلى طرق فصل كيميائية فيزيائية وطرق بيولوجية [19].

#### I. 1.5.1. الطرق البيولوجية :

بناء على الكائنات الحية الدقيقة الهوائية (في وجود الأكسجين) ، أو اللا هوائية (في غياب الأكسجين) المعالجة البيولوجية للمياه الصرف الصحي هي الطريقة التي يمكن استخدامها لتفكيك المركبات العضوية الإصطناعية مثل الأصباغ . هذه الطريقة يمكن أن تؤدي إما إلى تحلل تام مع تشكل كل من  $H_2O$  و  $CO_2$  ، أو تحلل غير مكتمل . ومع ذلك كانت الأصباغ الإصطناعية المستخدمة في المنسوجات مقاومة للتحلل . وغالبا ما تتميز المعالجة البيولوجية عن طريق قياس : الطلب البيو كيميائي

للأكسجين خلال 5 أيام ( $DBO_5$ )، و الطلب الكيميائي للأكسجين ( $DCO$ ) ، و المواد العالقة ( $MES$ ) . ومع ذلك تجدر الإشارة إلى أن القضاء التام على بعض الألوان يمكن الحصول عليه باستخدام بكتيريا من نوع (الإيرو موناس هايدروفيليا VAR24B) ، إلا أن هذه الكائنات الحية الدقيقة غير متحاوية مع الاصباغ التي تحتوي على مجموعات  $COOH$  . وقد أظهرت الأبحاث الحديثة المهمة بإزالة الأصباغ الصناعية ، من خلال التحلل بالحماة النشطة أن نسبة إزالة هذه الملوثات بالطرق البيولوجية ضئيلة مقارنة مع طرق الأكسدة المتقدمة ( $POAs$ ) [17].

### I. 2.5.1. طرق الفصل ( التبادل الأيوني ) :

التبادل الأيوني هو طريقة للتخلص من الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة في الأوساط المائية ، لأنها تعتمد على إستبدال مركب بأخر بين طورين مستقلين واحد صلب والآخر سائل ، ومبدأه مرتبط أساسا بالتفاعلات الكهربية (الجذب) وبقوى فاندرفالز (تقارب) ، ويمكن تطبيق التبادل الأيوني في الحالات التالية:

- إزالة الأصباغ الكاتيونية والانيونية .
- تليين المياه (إزالة الكالسيوم والمغنيزيوم) .

وقد أظهرت الدراسات الحديثة فعالية هذه الطريقة في إزالة ثلاثة أنواع من الاصباغ (الأحمر، الأصفر ، الأزرق ) [17].

### I. 2. الكيمياء الضوئية:

تعد الطرق الضوئية إحدى أبسط و أهم الطرق التي يمكن بواسطتها توليد ذرة أو جذر حر جراء تعريض جزيئة معينة لإشعاع ذو طول موجي معين وفقا للقانون الأول من الكيمياء الضوئية **Grotthuss – Draper** الذي ينص على أن المادة الكيميائية يجب أن تمتص الضوء لحدوث تفاعل كيميائي ضوئي ،وبعبارة أخرى الجزيئات التي لا تمتص الضوء على تردد معين لا يحدث لها أي تفاعل كيميائي ضوئي . ووفقا للقانون الثاني من الكيمياء الضوئية قانون **Stark –Einstein** الذي ينص على أن كل فوتون ضوئي يمتص من قبل نظام كيميائي ينشط جزيء واحد في تفاعل كيميائي ضوئي . جاء هذا القانون المعروف أيضا بإسم قانون التكافؤ لـ **Albert - Einstein** في الوقت الذي وضعت فيه نظرية الكم للضوء من قبل الفيزيائي الألماني **Makxe- Planck** و الفيزيائي الفرنسي **Lwise de berwi** [20].

لتحلل مجموعة من المركبات العضوية هناك عدة طرق واحدة من هذه الوسائل هو إستخدام الأشعة فوق البنفسجية مباشرة أو في بعض الحالات بالإقتران بيروكسيد الهيدروجين أو أشباه الموصلات ، في الحالتين الأخيرتين يسمى مثل هذا الجمع بعمليات الأكسدة المتقدمة و تستند أساسا على تفاعلات الأكسدة أي إنتاج مؤكسد قوي جدا مثل جذور الهيدروكسيل  $\text{OH}^\cdot$  تقوم بأكسدة الملوثات العضوية بأنواعها المختلفة و بسرعة عالية ، ويجب التمييز بين الأكسدة المتقدمة في الأوساط المتجانسة (الفينتون ، الفوتو-فينتون ، معالجة الملوثات بالأوزون  $\text{O}_3$  عند  $\text{pH}$  عالية ) حيث ينتج عن تفاعلات التحلل الضوئي هذه مواد بيئية ربما تكون أكثر سمية و أذى من الملوثات نفسها، و بينما الأكسدة المتقدمة في الأوساط غير المتجانسة تكون باستخدام أنصاف النواقل والتي تبين من خلال عدة بحوث منشورة بأن لها فعالية كبيرة في إزالة الملوثات (الأصبغ) و تزيل جزئيا منتجات تفكك الأصبغة ، ينتج من هذه العملية جذور الهيدروكسيل عند تشعيع المحفز بوجود الماء و الهواء ، وبما أنها عملية مترافقة مع الأكسجين تكون قادرة على إنجاز عملية التحلل للملوثات العضوية و تحويلها إلى ثاني أكسيد الكربون و الماء وبعض المركبات الأخرى غير السامة [20].

### I. 1.2. المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية :

يعتبر الضوء موجة متوافقة مع إهتزازات المجال الكهرومغناطيسي و الذي يصدر جزيئات طاقة ضوئية تسمى الفوتونات هذه الإهتزازات تظهر في المنحنى على شكل حد أقصى و حد أدنى ، ويتم تعريف الطول الموجي بأنه المسافة التي تفصل بين الوحدات الموجية المتماثلة ( القمة مع القمة أو القعر مع القعر) [17] .

يعمل الضوء على إنتاج شقوق حرة عن طريق تعريض المادة الكيميائية لأشعة معينة .ويمكن تصنيف الأشعة بصورة عامة إلى:

- أشعة  $\gamma$  (0.005– 0.025 nm)
- أشعة X (0.025–100 nm)
- الأشعة فوق البنفسجية UV (10–400 nm)
- الأشعة المرئية visible (400–800 nm)
- الأشعة تحت الحمراء IR (800–3000 nm)

## I 2.2.2. المنابع الضوئية:

يرتبط إنتاج الضوء على ظاهرة الذرات الثقيلة أو الجزيئات المثارة، فالتحولات الإلكترونية تكون بإكتساب إلكترون لطاقة فينتقل من حالته الأساسية إلى الحالة المثارة. ويمكن التمييز بين مصادر الضوء وفقاً للحالات المثارة في مادة مضيئة:

1. **المصباح القوسي:** وهو عبارة عن مصباح كهربائي شديد التوهج و الإضاءة، يطلق الضوء بفعل القوس الكهربائي.

ويتكون المصباح من قطبين يصنعان عادة من مادة تنغستن ويفصل بينهما غاز، عادة يسمى نوع المصباح بحسب نوع الغاز المستخدم ومنها نيون، أرغون، زينون، كريبتون، صوديوم، وزئبق مثل مصباح زينون القوسي (15 كيلوا واط)

2. **المصباح المتوهج أو المصباح الوهاج:** هو مصباح كهربائي يصدر ضوء ساطع ينتج عن توهج "فتيل" وهو سلك خيطي رفيع مفتول، يتم تمرير تيار كهربائي فيه لتسخينه ليتوهج عند درجة حرارة عالية.

3. **مصباح الفلوريسنت:** هو المصباح الذي يعتمد في إضاءته على التفريغ التآلفي حيث يعمل ببخار الزئبق عندما يمر به تيار كهربائي يطلق أشعة فوق بنفسجية تصطدم بالمادة الفلورية التي تغطي السطح الداخلي للمصباح فيضيئ بلون أبيض.

4. **مصباح الليزر:** هي عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية أحادية الطول الموجي، حيث يكون لها فوتونات متساوية في التردد ومتحدة في نفس الطور الموجي، مما يجعل لهذه الأشعة طاقة عالية، وزاوية انقراج صغيرة جداً.

5. **مصباح بخار الزئبق:** هو مصباح تفريغ غازي يحوي فلز الزئبق في حالة مهيجة بحيث يساهم في إصدار الضوء.

يستخدم فلز الزئبق السائل في الإضاءة حيث يتحول الزئبق إلى بخار الزئبق وتحت تأثير درجة الحرارة وفرق الجهد يتحول الزئبق من الصورة العادية إلى الصورة المثارة ومن ثم يعود إلى الحالة الأولى منتجاً ما يسمى بالفوتون الذي يصطدم بالفوسفور محدثاً الضوء.

هناك في الواقع ثلاثة أنواع رئيسية من مصابيح بخار الزئبق: الضغط المنخفض والضغط المتوسط والضغط العالي [17].

## 1.5 . مصابيح بخار الزئبق ذات الضغط المنخفض:

التفريغ يحدث تحت ضغط منخفض ويتميز باللون الأزرق ، لكن سرعان ما يتبخر الزئبق بالحرارة ويزيد ضغطه ليصل إلى 15 ضغط جوي، فيتحول اللون الأبيض إلى الأبيض المزرق . وهذه الإشعاعات الصادرة من هذه المصابيح تقع في مدى الأشعة فوق البنفسجية ( غير مرئية ) . هذه المصابيح التي تعمل في حوالي درجة حرارة الغرفة، لا تتطلب التبريد [17].

## 2.5. مصابيح بخار الزئبق ذات الضغط المرتفع والمتوسط :

مصابيح بخار الزئبق ذات الضغط العالي عبارة عن مصباح تفريغ كهربائي تحت ضغط مرتفع يبلغ 1 ضغط جوي أو أكثر ويتكون من أنبوب من كوارتز أو زجاج صلب وقضيين، وبين القضيين يحدث تفريغ كهربائي في بخار الزئبق . ويتم تشغيل مصابيح الضغط المتوسطة في ظروف درجة حرارة أعلى حيث تكون الحاجة إلى استخدام نظام تبريد مناسب. بالتالي طيف الإنبعاث لذرات الزئبق المثارة يكون على شكل خطوط ذات كثافة قوية في الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

## I. 3.2. امتصاص الضوء:

امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي عملية تُمتص فيها طاقة الفوتون من قبل المادة و يكتسب أحد إلكترونات الذرة طاقة من أحد الفوتونات , يمكن بعدئذ للطاقة الممتصة أن تصدر على هيئة فوتون تساوي طاقته طاقة الفوتون الأصلي أو تتحرر على شكل طاقة حرارية أثناء عودة الإلكترون الى مستواه الأساسي.

هناك حالتان يكون فيهما الحزبيء مثار كهرومغناطيسيا [17] :

$$M = 2S + 1 \quad (1)$$

في الحالة المثارة التي تدور فيها الإلكترونات على شكل أزواج فإن مجموع اللف المغزلي لها يساوي الصفر  $S = 0$  وعليه

$M = 1$  هذه الحالة تسمى  $(S_i)$  Singulet، وفي حالة ما اذا كان الإلكترونين بنفس السبين (اللف) فان المجموع في هذه

الحالة يساوي الواحد  $S = 1$  وعليه  $M = 3$  هذه الحالة تسمى  $(T)$  Triplet .

(T) أقل طاقة من (Si) لأن الإلكترونات عندما تكون مزدوجة تكون في حالة طاقة أكبر , قيمة الطاقة التي يحملها الكم الإشعاعي (الفوتون) يعبر عنها من خلال علاقة بلانك PLANCK :

$$E = hc/\lambda = h\nu \quad (\text{j/photon}) \quad (2)$$

h : ثابت بلانك  $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  j/s.photon

c : سرعة الضوء  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s

$\lambda$  : الطول الموجي (m)

$\nu$  : تردد الإشعاع ( $s^{-1}$ )

لكي تصبح الجزيئة A مثارة يجب أن تمتص كمًا واحدًا من الطاقة



فالطاقة إذن عبارة عن مول واحد من الكم أو الفوتون (1Einstein) تعرف من خلال العلاقة التالية :

$$E = Nhc / \lambda \quad (\text{j/mol}) \quad (4)$$

N : عدد أفوغادرو ( $6.023 \cdot 10^{23}$ )

$$E = 1.2 \cdot 10^5 / \lambda \quad (\text{j/Einstein}) \quad (5)$$

وتظهر هذه العلاقة أن الأشعة فوق البنفسجية تنتج طاقة عالية في المدى الطيفي بين 200 و 400 نانومتر .

ويحدد أيضا تدفق الفوتون الساقط ( $I_0$ ) وفقا لعدد مولات الفوتونات المنبعثة (n) خلال زمن التشعيع (t) :

$$I_0 = n / t \quad (\text{Einstein/s}) \quad (6)$$

( 1 أينشتاين = 1 مول من الفوتون = N فوتون )

عندما تحدث عملية تشيع للوسط التفاعلي الجزء المتدفق ( $I_0$ )، تمتص المادة ( $I_a$ ) و يعكس ( $I_r$ ) و ينفذ ( $I_t$ ):

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (7)$$

و تسمى نسبة التدفق الممتص و التدفق الساقط معامل الإمتصاص  $\varepsilon$  :  $\varepsilon = I_a / I_0$

ويعرف أيضا معامل الإنعكاس  $R$  و النفاذية  $T$  كالتالي:  $R = I_r / I_0$  ,  $T = I_t / I_0$

يسمح قانون Beer-Lambert بالحصول على النفاذية من خلال ما نص عليه في قانونه على وجود إرتباط لوغاريتمي بين نفاذية

الضوء  $T$  خلال المادة وحاصل ضرب معامل إمتصاص المادة المولي  $\varepsilon$  (  $L/mol.cm$  ) و المسافة التي يقطعها الضوء خلال

المادة  $L$  (cm) و التركيز  $C$  للمادة الماصة (mol/l). بحيث :

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = -\log_{10}(T) \quad (8)$$

$$T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon lc} = 10^{-A} \quad (9)$$

إذن فالامتصاصية (Absorbance) هي :  $A = \varepsilon LC$  (10)

من خلال العلاقات نجد أن الامتصاصية ترتبط بعلاقة خطية مع التركيز فإذا قيست الامتصاصية يمكن استنتاج تركيز المادة .

التفاعلات الكيميائية الضوئية تتطلب الإمتصاص من خلال جزيء، يتم إستعمال الطول الموجي المناسب للإشعاع و عادة في

الكيمياء الضوئية يستخدم الطول الموجي (200-700 نانومتر) وهو المجال الذي يخص الإنتقالات الإلكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$

و  $n \rightarrow \pi^*$  و تكون طاقة الفوتون ما بين ( $10^{-18}$  j/photon و  $3.10^{-19}$ ) أي الطاقة تكون بين (600 kJ/mol

و800)، ولكن في هذا المجال الطيفي الجزيئات تحتاج لطاقة أقل من 600kJ/mol لتحقيق حالة مثارة إلكترونية ، حيث ان

العديد من التفاعلات الكيميائية الضوئية تتم عبر سلسلة من التفاعلات و ينتج عنها شقوق حرة ، و يمكن ملاحظة مثل هذا

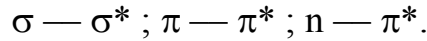
النوع من التفاعلات في تفاعلات إزالة الأصباغ أو من خلال ملاحظة اصفرار الورقة البيضاء عند تعرضها للضوء/17].

### 3.1. التفكك الضوئي للملوثات:

بينت الدراسات أن المعالجة التقليدية مثل الترشيح الغشائي والتخثر الكيميائي والمعالجة الحيوية.... الخ لم تتمكن من أن تزيل بعض الملوثات الموجودة في المياه نهائياً أو لم تكن النتائج مرضية ، لذلك استخدمت طريقة التفكك الضوئي (تفانة الأكسدة الضوئية المتقدمة) من أجل التخلص من هذه الملوثات [21]، فهي عبارة عن تكسير روابط المركب وتحويله إلى جزيئات أخف وزناً بواسطة الضوء وعادة ما يكون هذا الضوء مرئي أو فوق البنفسجي وهناك نوعان :

### I . 1.3 . التفكك الكيميائي الضوئي المباشر (Photolyse):

يمكن للملوثات أن تتفكك عن طريق إثارتها بالأشعة الضوئية المباشرة ، وللقيام بذلك يجب أن يكون للملوثات قدرة إمتصاص عالية للضوء لكي تثار ، وتتفاعل مع الأكسجين الذائب في الماء قبل أن يتم تحويلها إلى منتجات ثانوية، و يرافق تشييع جزيء في مجال طيف الإمتصاص مختلف الإنتقالات الإلكترونية بين المدارات الجزيئية الرابطة و غير الرابطة أو ضد الرابطة، وتكون من النوع [17]:



### I. 2.3 . التفكك الكيميائي الضوئي المحفز (Photocatalyse) :

بدأ البحث في التحفيز الضوئي في أوائل 1970 حيث اقترحت تقنية استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع  $TiO_2$  في عملية إزالة الملوث في مجال معالجة المياه ،وقد أظهرت العديد من الدراسات فعالية الطريقة على مجموعة من المركبات العضوية المختلفة جدا مثل الهيدروكربونات المشبعة و غير المشبعة ، المركبات الأوكسجينية ، المبيدات الحشرية ، الأصباغ، الأحماض الدهنية و مشتقات المركبات العطرية [15]، وتتم هذه الطريقة بوجود محفز و هناك نوعان من هذه التفاعلات الضوئية ، متجانس (Photocatalyse homogène) وذلك إذا كان المحفز يذوب في الماء مثل تينغستات الصوديوم  $NaW_{10}O_{32}$  وغير متجانس (Photocatalyse hétérogène) إذا كان المحفز لا يذوب في الماء مثل ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ .

#### I. 1.2.3.I . التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس :

تتضمن طريقة التحفيز المتجانس تكوين نواتج ثانوية غير مستقرة بين المحفز و المواد المتفاعلة و التي يتم عندها التفكك و يعاد إسترجاع المحفز ثانيا ، وبشكل عام تكون هذه التفاعلات في صنفين (إرجاع/أكسدة) و(حمض/أساس)



وتستخدم تقنية (Photocatalyse homogène) و تعتمد سرعة تفاعلات العمليات المتجانسة المحفزة على العديد من العوامل مثل تركيز المواد المتفاعلة وتركيز المحفز و درجة الحرارة و الضغط [22].

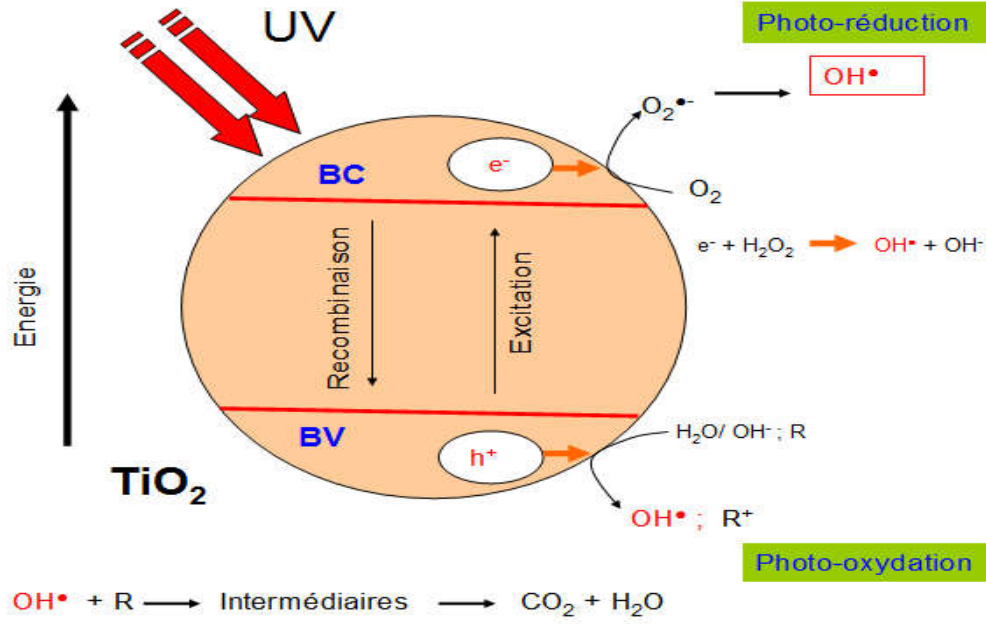
### 2.2.3.I. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير المتجانس :

تم هذه التقنية عندما يكون المحفز عبارة عن أشباه موصلات مثل ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium Dioxide الذي يعتبر الأنسب للاستخدام كمحفز كيميائي ضوئي لعدة مزايا منها على سبيل المثال انه مستقر حراريا وغير سام ، ومقاوم للتآكل ويحتاج إلى معالجة وتحضير اقل من غيره من أشباه الموصلات، وهذا يجعله أقل تكلفة [7]. كما أن له خصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول 4.I :

الجدول 4.I : خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) [23]:

الإسم النظامي	ثاني أكسيد التيتانيوم
الصيغة الكيميائية	TiO <sub>2</sub>
الكتلة الجزيئية	79.87g/mol
المظهر	أبيض
الكثافة	4.23 g/cm <sup>3</sup>
نقطة الإنصهار	1870 °C
نقطة الغليان	2972 °C
الحرارة النوعية	298.13 J/(mol °C)
الإنحلالية	غير ذواب الماء

تحدث التفاعلات الضوئية في وجود أشباه الموصلات لكونها محفزات ضوئية و لأنها تمتلك فجوة طاقة، مثلا TiO<sub>2</sub> يملك فجوة طاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل تساوي  $E_g=3.2\text{eV}$  وهذه الطاقة تعادل طاقة فوتون له طول موجي قدره 388nm وهذا الفوتون يقع في مدى الأشعة فوق البنفسجية والشكل 3.I. يوضح آلية التفاعل:

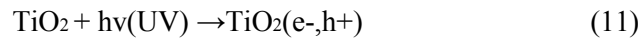


الشكل 3.I : آلية التحفيز الضوئي الكيميائي باستخدام  $\text{TiO}_2$  [22]

من خلال الشكل 3.I. يتضح أن مادة شبه الموصل تمتص طاقة من أشعة الشمس مثلاً أو من مصدر أشعة فوق

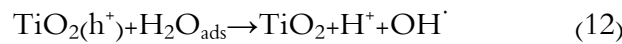
بنفسجية مساوية على الأقل لفجوة الطاقة فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ (BV) إلى حزمة التوصيل (BC) فيصبح لدينا إلكترون ( $e^-$ ) في حزمة التوصيل وفجوة موجبة ( $h^+$ ) في حزمة التكافؤ. الفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنه أكسدة

الجزئيات [7] حسب المعادلة الموالية [24]:



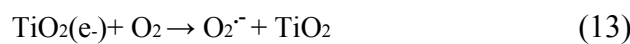
■ عند حزمة التكافؤ BV:

الفجوة الموجبة  $h^+$  في ثاني أكسيد التيتانيوم تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين وهيدروكسيل وفقاً للتفاعل التالي [24]:



■ عند حزمة التوصيل BC:

يتفاعل الإلكترون  $e^-$  مع جزيء الأكسجين ويعطي أيون مؤكسد قوي جداً وهذا ما توضحه المعادلة التالية [24]:



الجزء العملي

الفصل الثاني: طرق التحليل

**II. المواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة :****II.1. المواد المستعملة :**

المركبات والمواد المستخدمة خلال جميع مراحل العمل ذات مواصفات وخواص تحليلية مبينة في مايلي:

- أزرق الميثيلين محلول 10g/L
- البلور البنفسجي بلورات صلبة (99,8 %)
- أوكسيد التيتانيوم مسحوق (Degussa p25, 99,9%)

**II.2. الأجهزة المستخدمة:**

خلال العمل الذي أجريناه استخدمنا العديد من الأجهزة منها أجهزة تحليل وقياس ومنها أجهزة الفصل وهي :

1. جهاز (pH meter) من نوع Hanna الذي يتضمن قطب من أجل قياس الأس الهيدروجيني " pH " و شاشة لعرض

القياسات ، قبل الإستعمال قمنا بمعايرة الجهاز بمحاليل منظمة :  $pH=4$  و  $pH=7$  .

2. جهاز الطرد المركزي (centrifugeuse) من نوع Apagee وهو جهاز يتم فيه فصل مكونات الخليط الموجودة في

انبوب اختبار حيث يتركز الجزء الصلب  $TiO_2$  في الأسفل والجزء السائل في الأعلى ، ويكون هذا الفصل بفضل توليد قوى

الطرد المركزي الناتجة عن سرعة دورانية كبيرة تصل الى 3000 دورة في الدقيقة .

3. جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (spectrophotomètre uv/visible) من نوع Optizen

2120UV، وهو ذو نظام ثنائي حيث استعمل الماء كمرجع ، والخلية ذات عرض (1cm) ، استخدمنا هذا الجهاز

للحصول على طيف الإمتصاص للملوث وقياس الإمتصاصية للعينات.

بعض الخصائص للأجهزة المستخدمة ملخصة في الجدول II.1:

الجدول 1.II: بعض خصائص الأجهزة المستعملة :

PH meter	spectrophotometer uv/visible	Centrifugeuse
Name :Microprocessor pHmeter	Name : uv/visible spectrophotometer	Name : Horizontal centrifuge
Model : Hanna Instruments HI 2221 Digital	Model :Optizen 2120UV	Model :Apagee
pH :(0.00-14.00)Ph	Rated voltage :Freevolta	Speed setting :2700
Temperature :(0.00-100) °C	Rated current :1A	Swing-3000
Accuracy :+0.01	Serial Number : 240101-150416-05	Timer Control :30 mn

4. نظام التشعيع مكون من أسطوانة ذات سطح داخلي عاكس للأشعة تحتوي على ستة مصابيح من نوع الفلوريسنت لها طيف انبعاث محصور بين (300-400nm) وشدة أعظمية حوالي (93%) عند الطول الموجي 365nm ، و المفاعل عبارة عن أنبوب زجاجي من البيريكس يوضع في مركز الاسطوانة ليتعرض لأكبر شدة ضوئية ممكنة. ويتم تتبع حركية تفكك الملوث بقياس امتصاص العينة بواسطة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



الشكل 2.II: centrifugeuse



الشكل 1.II: pH mètre



الشكل 3.II: spectrophotomètre uv/visible



الشكل II.4: المفاعل الضوئي

جهاز التشعيع:



(ب)



(أ)

الشكل II.5: (أ) جهاز التشعيع من الخارج. (ب) جهاز التشعيع من الداخل.

## 4.II. تحضير المحاليل:

تم تحضير المحلول الأم لكل من الكريستال البنفسجي (CV) وأزرق الميثيلين (BM) ذات تركيز ( $10^{-3} M$ ) و حجم يساوي ( $V=250ml$ ) وذلك باستعمال الماء المقطر وحولتين عياريتين سعة كل واحدة منهما 250 ml وقمنا بتغليف كل حوحلة بورق الألمنيوم من أجل عدم تعرض المحلول للضوء ، ثم اعتمدنا على طريقة التمديد لتحضير محاليل قياسية حجمها 250ml وبتراكيز مختلفة :

$$0.5 \cdot 10^{-6} M ; 10^{-6} M ; 0.5 \cdot 10^{-5} M ; 10^{-5} M ; 0.5 \cdot 10^{-4} M ; 10^{-4} M$$

تم تحضير هذه المحاليل القياسية باستعمال بياض وأنبوب مدرج ، ثم وضعنا كل محلول قياسي في قارورة عاتمة من أجل عدم تعرض للضوء .

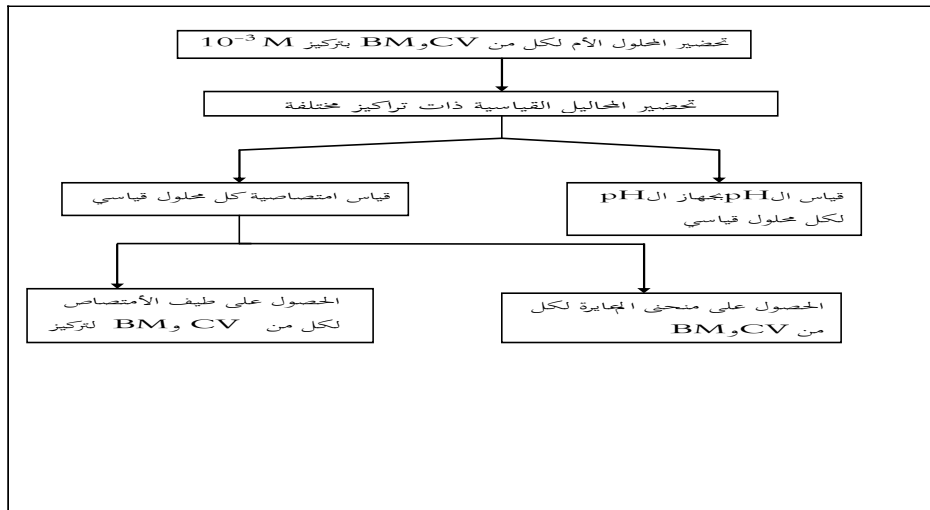
## 5.II. خطة العمل: في عملنا التجريبي هذا قمنا بتجارب من أجل دراسة العوامل المؤثرة على سرعة تفكك الملوثين

(الكريستال البنفسجي ، وأزرق المثلين )، جميع مراحل العمل تمت في درجة الحرارة العادية وفي مفاعل زجاجي مفتوح على الهواء الجوي :

## 1. المرحلة الأولى: بعد تحضير المحلول الأم لكل من البلور البنفسجي وأزرق الميثيلين ، وتحضير المحاليل القياسية قمنا بقياس

pH وقياس امتصاصية كل محلول قياسي ، من أجل الحصول على منحنى المعايرة و طيف الامتصاص . والشكل 6.II يوضح

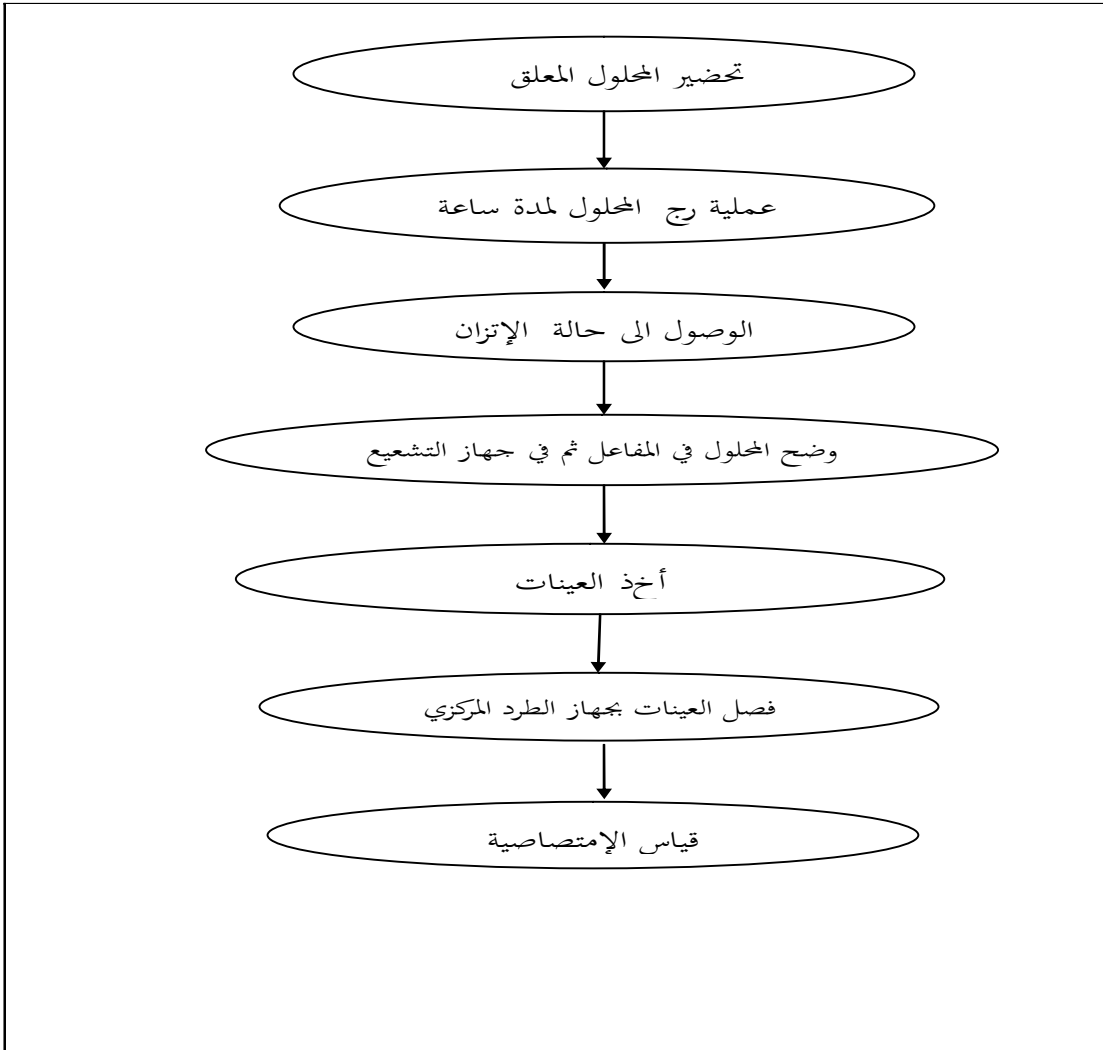
خطوات هذه المرحلة



الشكل 6.II: مخطط يوضح خطوات العمل في تحضير المحلول الأم والمحاليل القياسية لكل من (BM) و (CV)

## 2. المرحلة الثانية :

في هذه المرحلة قمنا بتحضير المحلول المعلق ( $100 \text{ mg TiO}_2$  ,  $C=0.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ,  $V=100 \text{ ml}$  من المحلول المائي للملوث ) وهذا بعد وزن كمية  $\text{TiO}_2$  باستخدام ميزان تحليلي وتم تحضير المحلول في حوجلة عيارية ذات 100 ml ، ثم قمنا برج المحلول مدة ساعة بجهاز الرج المغناطيسي للوصول الى حالة الاتزان وأخذنا العينة الأولى بواسطة ماصة ذات 10 ml باعتبار تركيزها هو التركيز الابتدائي  $C_0$  قبل التشعيع، ثم وضعنا المحلول في المفاعل ثم يوضع هذا الأخير في مركز نظام التشعيع مع الرج المستمر حتى يتجانس المحلول ويتعرض لأكبر شدة ضوئية ممكنة وفي كل مرة تؤخذ العينات بعد فترات زمنية متماثلة لأجل تتبع حركية التفكك ، ثم قمنا بعد ذلك بفصل المحلول عن الطور الصلب ( $\text{TiO}_2$ ) بجهاز الطرد المركزي ، وفي الأخير يؤخذ المحلول للتحليل بمطياف spectrophotomètre uv/visible لقياس امتصاصيته. والشكل II.7 يوضح خطوات المرحلة الثانية .

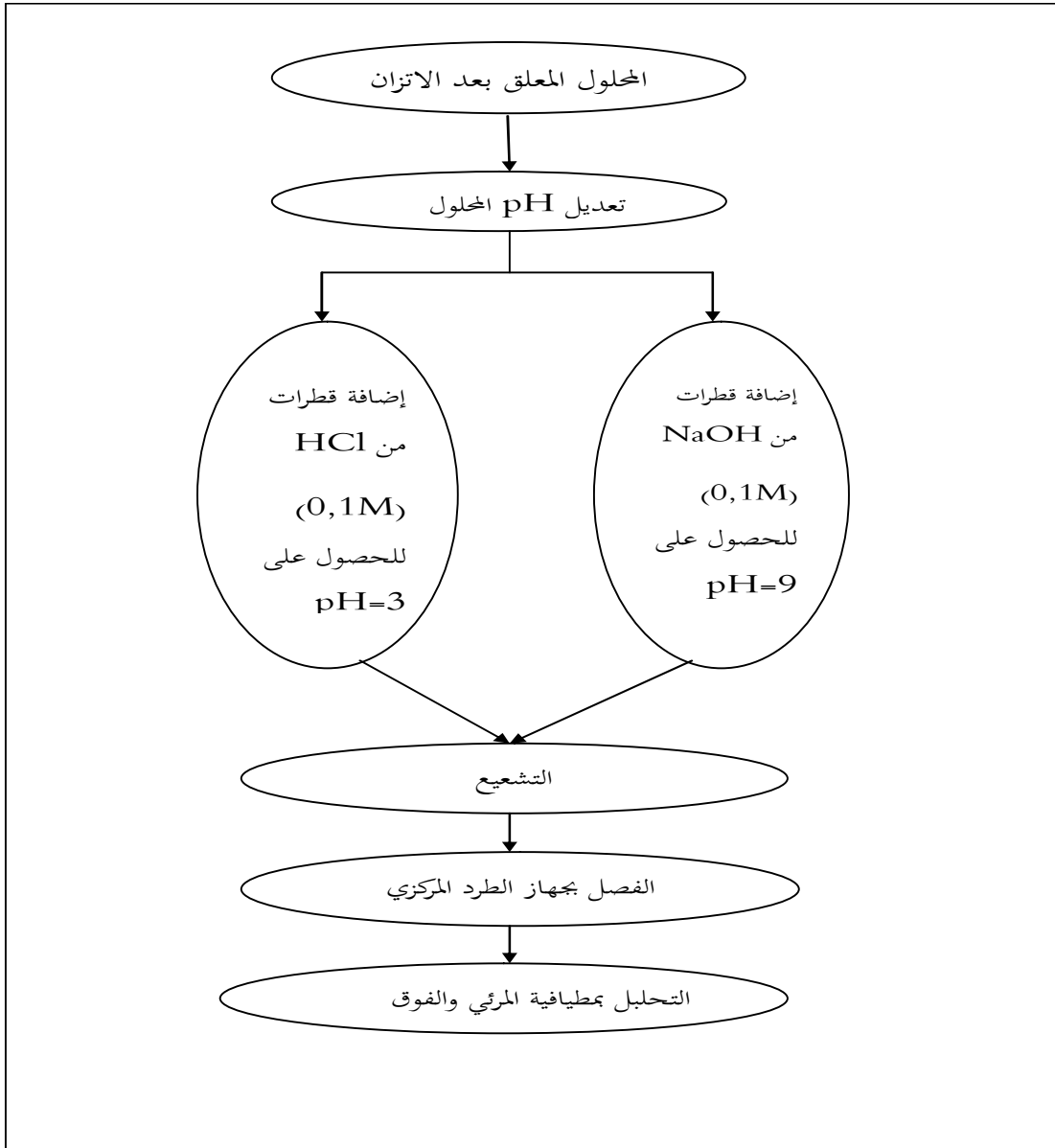


الشكل II.7: مخطط يوضح خطوات العمل في تحضير المحلول المعلق وتحليله.



## المرحلة الثالثة:

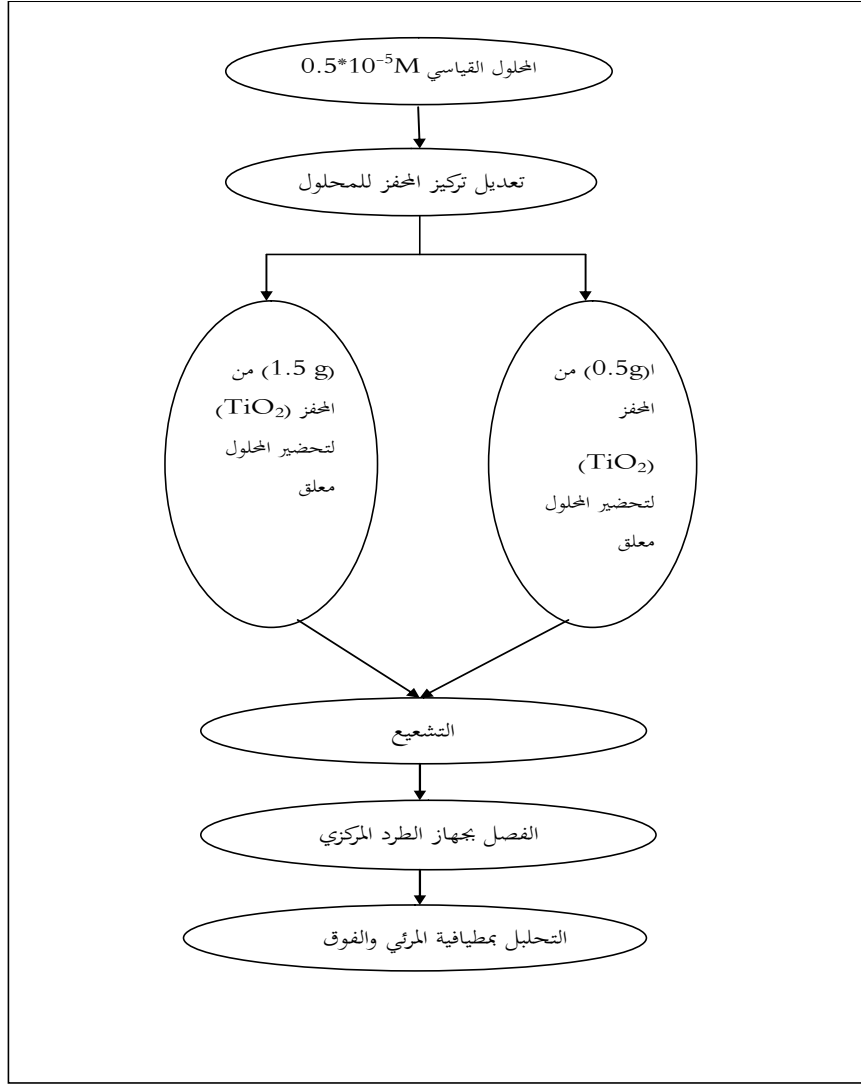
نفس خطوات المرحلة الثانية إلا أننا قمنا بتعديل قيمة pH المحلول المعلق وهذا بعد الإتزان والهدف من هذا دراسة تأثير pH على حركية التفكك ، مرة عند pH=9 وذلك بإضافة قطرات من NaOH بتركيز (0,1M) ومرة عند pH=3 بإضافة قطرات من HCl بتركيز (0,1M), والشكل 8.II يوضح جميع خطوات هذه المرحلة



الشكل 8.II: مخطط مراحل دراسة تأثير الـ pH على حركية التفكك

## 4.4 المرحلة الرابعة:

في هذه المرحلة قمنا بدراسة تأثير تركيز المحفز على حركية التفاعل ، وذلك بأخذ (0.5 g) من المحفز الضوئي ( $\text{TiO}_2$ ) وتحضير المحلول المعلق ثم دراسته بنفس الطريقة السابقة ، ومرة أخرى أخذ (1.5 g) من تركيز المحفز ( $\text{TiO}_2$ ) ودراسته أيضا بنفس الطريقة والشكل 9.II يوضح المخطط خطوات المرحلة الرابعة .



الشكل 9.II : مخطط دراسة تأثير تركيز المحفز على حركية التفكك

## 5.4 المرحلة الخامسة:

في هذه المرحلة قمنا بدراسة تأثير التركيز الابتدائي للملوث على سرعة التفكك مع الحفاظ على التركيز (1g/L) للمحفز الضوئي للمحلول ، وهذا بتطبيق نفس خطوات العمل السابقة ( تحضير محلول المعلق ،الرج ،التشعيع ، أخذ العينات ؛ الفصل ،التحليل ).

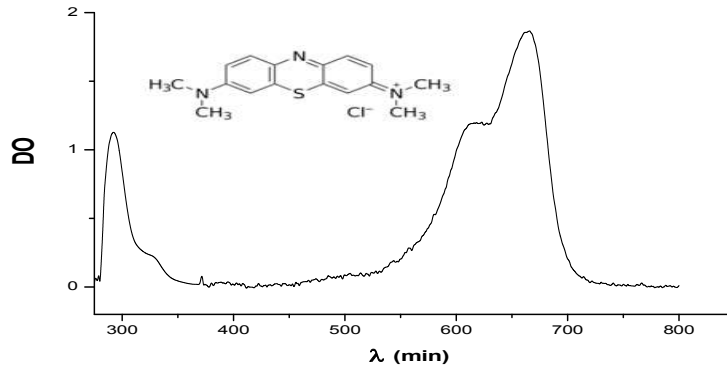
# الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

## III . النتائج والمناقشة

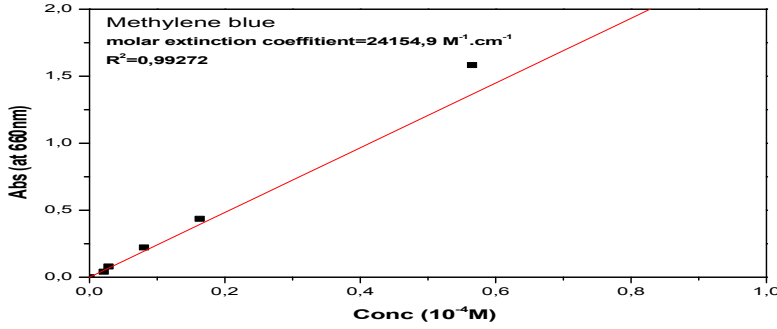
## III.1. مقدمة :

بعد تحضير المحلول الأم والمحاليل القياسية لكل من أزرق الميثيلين (BM) والبلور البنفسجي (CV) قمنا بقياس pH المحاليل وتحليلها بمطيافية المرئي وفوق البنفسجي وكل القياسات أخذت عند درجة الحرارة العادية فتحصلنا على النتائج التالية :

## III.2. دراسة طيفية للملوئين :



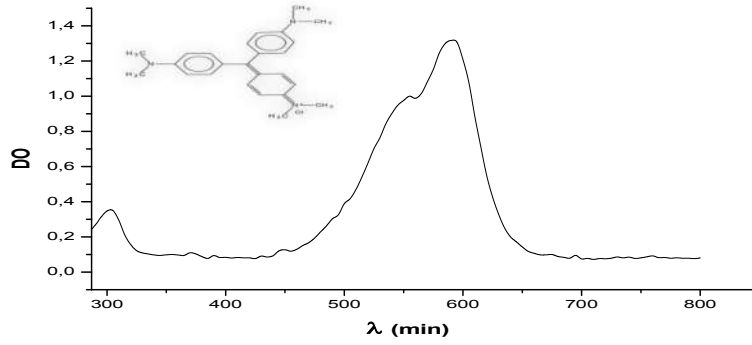
الشكل III.1. : طيف الامتصاص لأزرق الميثيلين pH=7,0 التركيز (  $5 \cdot 10^{-5} M$  )



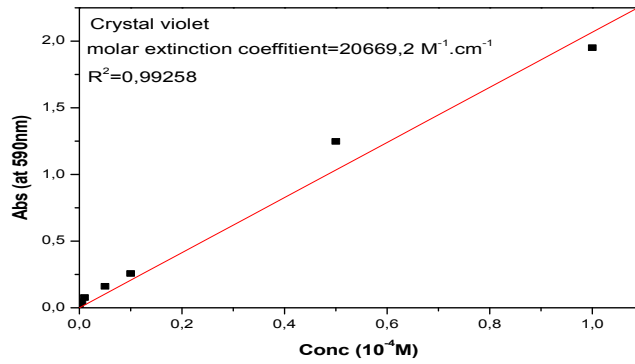
الشكل III.2. : منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين

الملاحظ في طيف الإمتصاص لأزرق الميثيلين الشكل III.1. قمة إمتصاص أعظمية موافقة للطول الموجي الأعظمي عند 662 nm وهي ناتجة عن الإنتقال  $n - \pi^*$  المسؤول عن اللون المميز لهذا المركب ، كما تظهر قمة أقل شدة في المجال فوق البنفسجي عند 290 nm ناتجة عن الإنتقال  $\pi - \pi^*$  .

منحنى المعايرة ، الشكل III.2. يظهر معامل إمتصاص مولي بقيمة مرتفعة نسبيا (  $24154,9 M^{-1}.cm^{-1}$  ) .



الشكل III. 3. طيف الامتصاص للبلور البنفسجي (pH=7,08) التركيز (  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  )



الشكل III. 4. منحنى المعايرة للبلور البنفسجي

فيما يخص البلور البنفسجي يظهر قمة امتصاص أعظمية موافقة للطول الموجي الأعظمي 590 nm وهي نتيجة للانتقال

$\pi - \pi^*$  عن اللون المميز للبلور البنفسجي.

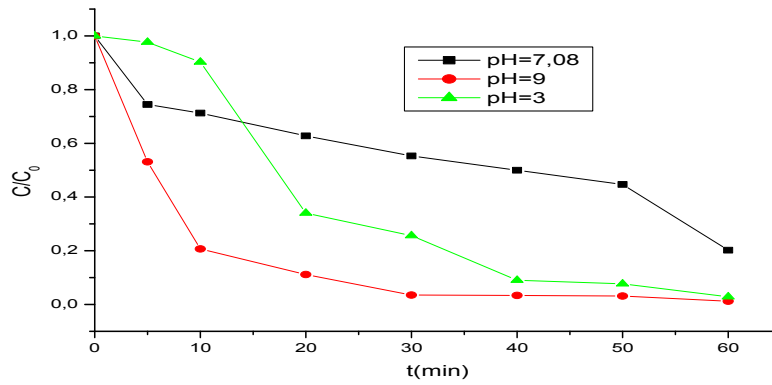
منحنى المعايرة يعطي القيمة  $20669.2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  لمعامل الامتصاص المولي للبلور البنفسجي .

كل القيم المتحصل عليها موافقة لما هو موجود في المراجع.

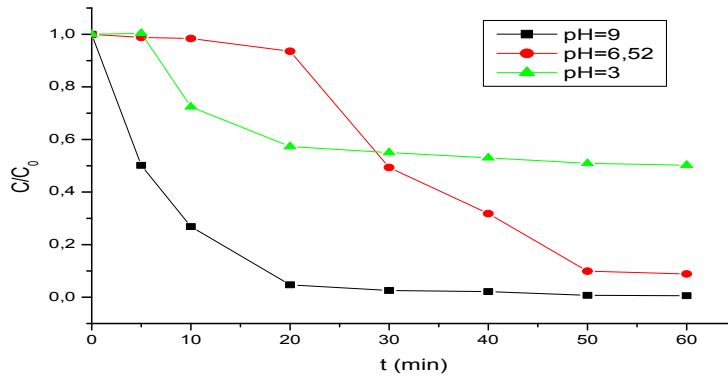
## 3.III دراسة العوامل المؤثرة على سرعة التفكك:

## III.1.3. دراسة تأثير الـ pH:

قمنا بدراسة تأثير عامل الـ pH على سرعة تفكك الملوث في ثلاثة أوساط : الوسط المعتدل والوسط الحمضي ، PH=3 والوسط القاعدي PH=9 وكانت النتائج كما هو موضح في الشكل 5.III و الشكل 6.III.



الشكل 5.III. تأثير الـ pH على سرعة تفكك CV



الشكل 6.III. تأثير الـ pH على سرعة تفكك BM

كما هو ملاحظ في الشكل III. 5. للبلور البنفسجي عند 9 pH= وبعد 30 دقيقة من التشعيع وصلنا الى الازالة التامة للملوث ، بينما بلغت نسبة الازالة بعد هذه المدة % 75 في الوسط المعتدل pH=7,08 ، اما الوسط الحمضي pH=3 فإن نسبة الازالة بعد هذه المدة من التشعيع لم تتعدى % 50.

اما بالنسبة لأزرق المثلين الشكل III. 6. بعد 30 دقيقة وصلنا الى الإزالة التامة لهذا الملوث من وسطه المائي ، أما في الوسط المعتدل والحمضي فهذه النسبة لم تتعدى % 50 بعد 30 دقيقة من التشعيع.

يمكن تفسير هذه النتيجة بأن الزيادة في تركيز شوارد  $H^+$  (الاتجاه الى pH حمضية ) يؤدي الى تشكيل روابط N-H على حاملات اللون في هذين الملوثين مما يقيد من حرية حركة الأزواج الحرة على ذرة N ومما يؤدي الى التقليل من عدد

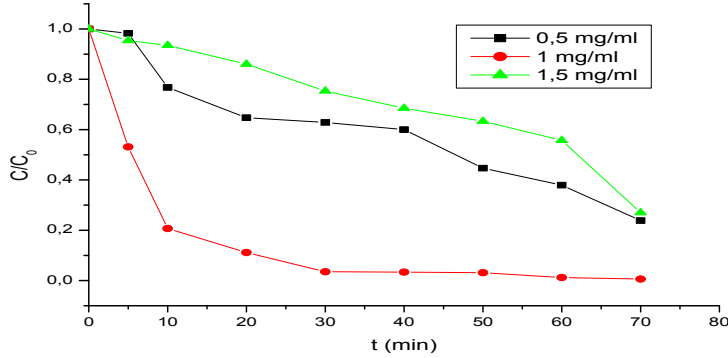
الانتقالات  $n - \pi^*$  .

### III.2.3. دراسة تأثير تركيز المحفز :

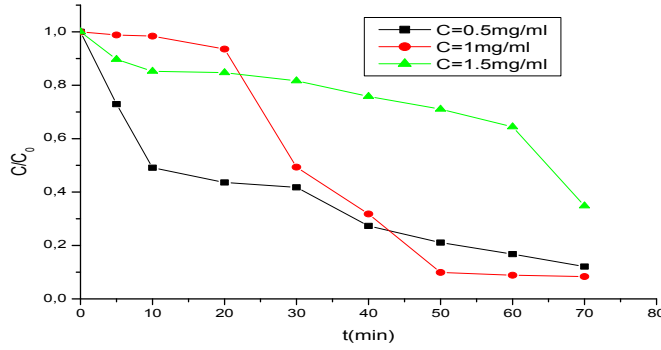
لدراسة تأثير تركيز المحفز الضوئي على سرعة التفكك قمنا بهذه الدراسة عند ثلاثة تراكيز للمحفز :

1. عند التركيز (0.5mg/ml) من  $TiO_2$  في المحلول .
2. عند التركيز (1mg/ml) من  $TiO_2$  في المحلول .
3. عند التركيز (1.5mg/ml) من  $TiO_2$  في المحلول .

بعد اجراء التحاليل تحصلنا عن النتائج الموضحة في الأشكال 7.III و 8.III.



الشكل 7.III. تأثير تركيز المحفز الضوئي على سرعة تفكك BM



الشكل 8.III. تأثير تركيز المحفز الضوئي على سرعة تفكك CV

في الحالتين سواء (BM) أو (CV) فإن التركيز المثالي من  $TiO_2$  في شروط العمل كان  $1mg/ml$ ، يمكن أن يفسر ذلك بأن الزيادة على هذا التركيز من  $TiO_2$  تؤثر بفعل الشاشة (Effet d'écran) أي الزيادة من  $TiO_2$  تقوم بحجب بقية جزيئات  $TiO_2$  من التعرض للإشعاع مما يعني نقصان في عدد الجزيئات المثارة من المحفز .

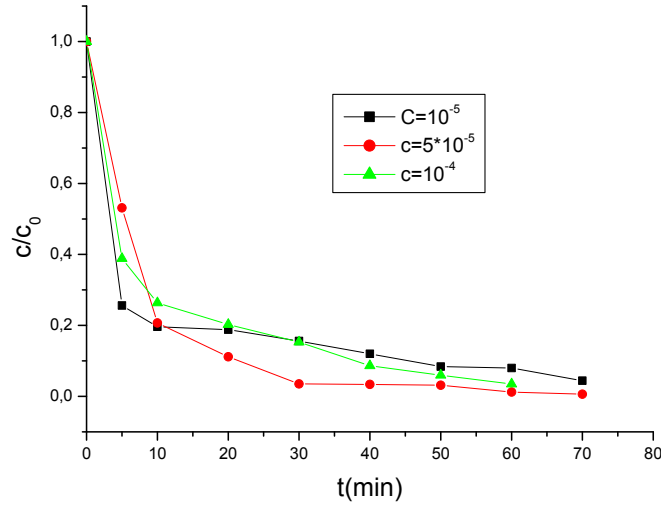
كما أن النقصان عن التركيز المثالي يعني عدد أقل من جزيئات  $TiO_2$  وبالتالي تحفيز أقل مما يؤدي إلى التقليل من سرعة التفكك.



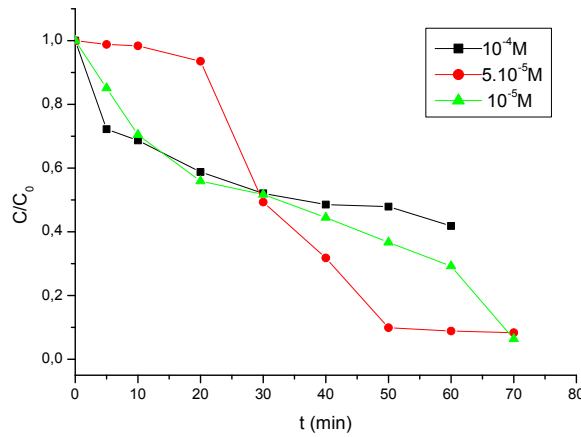
## III. 3.3 دراسة تأثير التركيز الابتدائي للملوث :

لدراسة تأثير التركيز الابتدائي  $C_0$  للملوث على سرعة التفكك اعتمدنا ثلاثة تراكيز ، التركيز  $(5 \cdot 10^{-5} M)$  والتركيز

$(10^{-5} M)$  والتركيز  $(10^{-4} M)$  محافظين على الوسط المعتدل للمحلول فكانت النتائج كما هو موضح في الشكل 9.III والشكل 10.III .



الشكل 9.III. تأثير التركيز الابتدائي للملوث على سرعة تفكك CV



الشكل 10.III. تأثير التركيز الابتدائي للملوث على سرعة تفكك BM

التركيز المثالي للملوث في شروط العمل كان  $5.10^{-5}M$  الذي أعطى أكبر سرعة للتفكك في الحالتين (BM) و (CV) حيث وصلنا إلى الإزالة التامة للملوث (CV) بعد نصف ساعة من التشعيع ، الى أن أعلى نسبة للتفكك بالنسبة للملوث (BM) بعد نصف ساعة من التشعيع لم تتعدى 55% .

يكن أن يفسر هذا بأن الزيادة على  $5.10^{-5}M$  من تركيز الملوث تؤدي الى كثافة كبيرة من جزيئات الملوثات التي تمنع وصول الإشعاع إلى جزيئات  $TiO_2$  مما يعني عدد أقل من جزيئات  $TiO_2$  المثارة وهذا يعني سرعة تفاعل ( تفكك) أقل .

أما النقصان عن التركيز  $5.10^{-5}M$  من الملوث فهذا يؤدي الى أن كثافة  $TiO_2$  تكون كبيرة نسبيا مما يعني تكرار ظاهرة فعل الشاشة (Effet d'écran) أو الحجب.

وبالتالي فالملاحظ أن هناك توافق بين تركيز الملوث وتركيز المحفز الضوئي بحيث تتحقق أكبر سرعة تفكك ممكنة ، والتركيزان المثاليان في شروط العمل الذي قمنا به هما  $1mg/ml$  من المحفز الضوئي و  $5*10^{-5}M$  من الملوث .

# الخلاصة عامة

### الخلاصة عامة

عملية التحفيز الكيميائي الضوئي هي إحدى الطرق المرشحة لتنقية المياه ولها فعالية كبيرة في التخلص من العديد من الملوثات العضوية مثل الأصبغة والمبيدات والمركبات العطرية عامة، حيث تعتمد على إنتاج كواشف فعالة جداً أهمها جذور الهيدروكسيل لأكسدة الملوثات العضوية بأنواعها المختلفة وبسرعة عالية، حيث يظهر ذلك بوضوح من خلال النتائج المتحصل عليها خلال هذا العمل والمتمثلة في :

1. الفعالية العالية لتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز بإستعمال  $TiO_2$  للملوثين في شروط العمل حيث تم الوصول إلى الإزالة التامة للملوثين في وسطهما المائي بعد ساعة من التشعيع .

2. التركيز المثالي للمحفز الضوئي المستعمل  $TiO_2$  كان (1mg/ml) .

3. يمكن الوصول إلى أقصى سرعة ممكنة بالتحكم في pH الوسط حيث أن الـ pH القاعدية أدت إلى سرعة عالية للتفكك .

4. فعالية التقنية تتعلق بالتركيز الابتدائي للملوث حيث أن التراكيز التي تكون في حدود  $5.10^{-5}M$  تعطي فيها هذه التقنية نتائج ممتازة جداً.

نتمنى أن تتمكن مستقبلًا من إتمام هذه البحث وذلك بدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفكك وكذلك بتحديد التركيب الكيميائي لنواتج التفكك الضوئي ومعرفة مدى سميتها والوصول إلى المعالجة التامة للملوث.

بذلك نكون قد ساهمنا ولو بقدر بسيط في تخليص البيئة من بعض المواد والمركبات السامة التي كثيرا ما أُرقت العلماء والباحثين.

المراجع

### المراجع :

- [1] فتحي محمد مصيلحي, "الجغرافيا الصحية و الطبية", دار ماجد للنشر و التوزيع القاهرة (2008) ص 103.
- [2] عامر فاضل داود النعيمي ,مازن كريم مصطفى ,نادية محمد جاسم " التجزئة الضوئية المخبنة لبعض الملوثات العضوية " مجلة جامعة ديالى للعلوم البحتة ,العراق (2010).
- [3] قواميد مسعود "المساهمة في دراسة تشخيص وتثمين مخلفات النخيل" رسالة دكتوراه, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, الجزائر (2015) ص33.
- [18] خولة شحرور ، محمد شهير هاشم ، فرانسوا قره بيت " دراسة تفكك نماذج من الأصبغة بإستخدام تقانة الفتون 'الجزء الرابع ' " مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية -المجلد(24)-العدد الأول- (2008) .
- [19] ميادة عيسى ، محمد شهير هاشم ، محمد علي المنجد ، فرانسوا قره بيت " نزع الأصبغة من مخلفات المياه الصناعية لمصانع النسيج بتقانة التحطيم الحفزي الضوئي 'الجزء الثاني' " مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية -المجلد (20)-العددالأول -2004) (2003).
- [20] حسن عباس حبيب "إزالة لون صبغة الأنسجة الحمراء الفعالة باستخدام طرائق الأكسدة الضوئية المخفزة و الطرائق الكيميائية " جامعة القادسية -كلية التربية -قسم الكيمياء.
- [21] عادل ضو مصباح الورفلي ، الهادي محمد صفار ، علي الجميعي ، " إزالة صبغة المثلين الأزرق " ، كلية العلوم بابل العراق قسم الكيمياء وبيولوجيا لجامعة المرقب ليبيا ص74.
- [24] ديمة شحادة ، محمد شهير هاشم ، فرانسوا قره بيت ، " دراسة تفكيك بعض المضادات الحيوية في المياه العادمة باستخدام تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية " ، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد ( 28 ) العدد الثاني 2012 الجزء السابع " (2011).

- [4] Hodge, H. C.; Indra, J.; Drobeck, H. P.; Duprey, L. P.; Tainter, M. L. (1972). "Acute oral toxicity of methylrosaniline chloride". *Toxicology and Applied Pharmacology* ;vol 22 ;NO.1 ;pp 1–5.
- [5] Yang, Y.; Jung, D. W.; Bai, D. G.; Yoo, G. S.; Choi, J. K. ; "Counterion-dye staining method for DNA in agarose gels using crystal violet and methyl orange" ; *Electrophoresis* ; Vol. 22 ; No.5 ; pp :855–859 ; (2001).
- [6] WWW.merkmilipore .com.
- [7] WWW.hazemsaeek .com.
- [8] T.A.Albanis;D.G.Hela;T.M.Sabelabides 8;T;G;Danis;Global Nest.S.the int ; J;(2000),2,237
- [9] A.P.Mcginn,J.state of the worde,(2002)
- [10] Lainge .I.G.Rev.prog.coloration ,( 1991),21,56
- [11] Anliker. R.Gkarke E.A and Moser p.chemosphere ,(1981),10,263
- [12] Wo model list of essential medicines . "word health organization" .october 07/12/2016.
- [13] <https://ar.wikipedia.org/wik> 18/9/2016;9:29.
- [14] M.P.Schubert,L.Michaelis " semiquinone radicals the thiazines ".j.Am.chem.soc ; vol 62 ;NO 1 ;PP : 204-211
- [15] Tafer Radia " Photodégradation direct et induit de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azotique)" Mémoire magister en chimie;11 Février (2007).
- [16] Reinhardt,c;Trvis,A.S., Heinrich Caro and the creation of " modern chemical industry";(2000), pp:208-209
- [17] Aliouche Sihem " Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux" Mémoire magister en chimie page : 14-22 ;( 2007)

**الملخص:** يهدف هذا العمل إلى محاولة إزالة ملوثين من الملونات والأصبغ وهما أزرق الميثيلين (BM) والكريستال البنفسجي (CV) من وسطهما المائي بتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز وباستعمال  $TiO_2$  كمحفز ضوئي .

النتائج المتحصل عليها أظهرت فعالية عالية لهذه التقنية في إزالة هذين الملوثين حيث تم الوصول إلى الإزالة التامة للملوث BM بعد 30 دقيقة والملوث CV بعد 60 دقيقة من التشعيع في الوسط القاعدي  $PH=9$  والتراكيز المثالية التي أعطت أقصى سرعة تفكك في الحالتين كانت  $1mg/ml$  للمحفز الضوئي  $TiO_2$  و  $5.10^{-5}M$  للملوث.

**الكلمات الدالة:** التفكك الضوئي الكيميائي المحفز، محفز ضوئي، ملوث، أزرق الميثيلين، الكريستال البنفسجي.

**Résumé :** l'objectif de ce travail est l'élimination de deux polluants organiques : le bleu de méthylène (BM) et le cristal violet (CV) dans un milieu aqueux par la technique de la dégradation photocatalytique en présence de  $TiO_2$  comme photocatalyseur .

Les résultats obtenues ont présentés une efficacité très élevée de cette technique dans l'élimination de ces deux pollutant, on a pu éliminer totalement le (BM) après 30 minute d'irradiation et le (CV) après 60 minute d'irradiation dans un milieu basique  $pH=9$  et les concentration optimales sont :  $1mg/ml$  de  $TiO_2$  et  $5.10^{-5} M$  de pollutant.

**Mots clés :** dégradation photocatalytique, photocatalyseur, pollutant, bleu de méthylène, cristal violet.

**Abstract :** in this work we have tried to remove tow organic pollutants : methylene blue (BM) and crystal violet (CV) in their aqueous medium by the photocatalysis technic in presence of  $TiO_2$

The results obtained showed a very high efficiency of this technic in the elimination of these to pollutants, we have completely eliminate (BM) after 30 min and (CV) after 60 min of irradiation in basic medium  $pH=9$  and the optimal concentrations are :  $1mg/ml$  of  $TiO_2$  and  $5.10^{-5} M$  of pollutant.

**Key words:** photocatalysis, pollutant,  $TiO_2$  methylene blue, cristal violet.