

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة ماستر أكاديمي  
المجال : علوم المادة  
الفرع : الكيمياء  
التخصص : كيمياء المياه  
من اعداد الطالبات :  
حنيشات مبروكة  
حيدوسي نهاد  
خنفر صليحة  
بعنوان :

المساهمة في دراسة فعالية الحفز الضوئي لبعض  
الاكاسيد المعدنية في تفكك ملوث عضوي في وسط  
مائي

امام اللجنة المكونة من الاساتذة :

نوقشت علنا بتاريخ :

رئيسا	استاذ محاضرة -أ-	بن منين عبد القادر
مناقشا	استاذ مساعد -أ-	زنخري لويزة
مقرا	استاذ محاضر -ب-	علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية : 2018/2017

# إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

قال تعالى "وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون" صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ..

ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك. إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ..

ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

على ضوء هذه الآية الكريمة قال تعالى "وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالوالدين إحسانا"

أهدي ثمرة عملي الى من طيفهما يتبعني ودعواتهما تحرسني .

الى نبع الحنان ووصية الرحمان ... الى مفتاح الحنان أمي الحبيبة .

الى من علمني التحدي ورباني على مكارم الاخلاق أبي العزيز

الى كل اخوتي وأخواتي

الى اخوالي وأعمامي وخالاتي وعماتي

وكل من يحمل الاسم العائلي

الى الذي استقبلنا ولم ييخل علينا بصغيرة أو كبيرة الدكتور علاوي عبد الفتاح

الى اصدقائي وصديقاتي في الدراسة كل باسمه

الى كل من يحملهم قلبي ولم يكتبهم قلبي

راجيا من المولى عز وجل زيادة في لعلم وان ينفعنا بما علمنا وان يعلمنا بما ينفعنا

آمين

# شكرتكم

(رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي ...)

أشكر الله الذي لا يعد فضله ولا تحصى نعمه ولا تعد ونحمده عز وجل على أنه وفقنا لإنجاز هذا  
العمل

ونتوجه بخالص الشكر الى الاستاذ المشرف على توجيهه ونصائحه القيمة التي قدمها لنا لإتمام هذه  
المذكرة فجزاه الله كل خير

كما لا ننسى الاصدقاء الاعزاء الذين تقاسموا معنا الفرحة والشدة والأساتذة بمعرفتهم وخبرتهم البناءة

كما يسعدنا أن نتقدم بخالص الشكر والتقدير الى الطاقم الاداري بجامعة قاصدي مرباح وكل  
الاساتذة المشرفين عليه الذين لم يخلوا علينا بالمعلومات والتوجيهات القيمة

كما نشكر عمال مخبر كلية العلوم الطبيعية وخاصة "الشيخ غازي عبد القادر" فجزاه الله كل خير  
وعمال مخبر الكيمياء قاصدي مرباح كل من اسماء, وحنان, وانيسة وخاصة "مكاوي رمضان" الذي  
مد لنا يد العون فجزاه الله كل خير

كما نشكر كل من ساعدنا على انجاز هذا العمل من قريب او من بعيد

شكرا

## الفهرس

الصفحة	العنوان	الرقم
		إهداء
		شكر وتقدير
1		مقدمة
	الجزء النظري : الفصل الاول : بحث توثيقي	I
4	كيمياء الملونات والأصباغ	1.I
4	تصنيف الملونات والأصباغ	1.1.I
6	سمية الملونات	2.1.I
6	الملونات والأصباغ المستخدمة في صناعة النسيج	3.1.I
6	طرق ازالة الملونات	4.1.I
7	الطرق البيولوجية	1.4.1.I
7	طرق التبادل الايوني	2.4.1.I
8	الكريستال البنفسجي	5.1.I
8	تحضيره	1.5.1.I
8	خصائصه الفيزيائية والكيميائية	2.5.1.I
9	خصائصه الطيفية	3.5.1.I
10	الكيمياء الضوئية	2.I
10	المبادئ الاساسية للكيمياء الضوئية	1.2.I
11	مصادر الاشعة الضوئية	2.2.I
13	امتصاص الضوء	3.2.I
15	التفكك الضوئي للملوثات	4.2.I
16	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز	1.4.2.I
16	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس	1.1.4.2.I
16	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير متجانس	2.1.4.2.I
18	الاكاسيد المعدنية	3.I
19	ثنائي اكسيد التيتانيوم	1.3.I

19	او كسيد الموليبيدينوم	2.3.I
20	او كسيد الزنك	3.3.I
	الفصل الرابع :الجزء العملي : المواد والاجهزة المستعملة وطرق التحليل المنتهجة	II
22	المواد المستعملة	1.II
22	الاجهزة المستعملة	2.II
24	تحضير المحاليل	3.II
25	خطة العمل	4.II
	الجزء العملي :الفصل الخامس: مناقشة النتائج	III
30	المقارنة بين الاوساط في الاكاسيد الثلاثة	1.III
34	الخلاصة	

### قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
5	اصناف الاصباغ والملونات	1.I
9	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكريستال البنفسجي	2.I
18	فجوات الطاقة لبعض اشباه الموصلات الضوئية	3.I
24	يبرز قيم الحجم والتركيز المأخوذة للمحاليل القياسية	1.II
31	سبب تفكك الملوث	1.III

## قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
9	طيف امتصاص كريستال البنفسجي	1.I
15	مخطط يوضح الية التحفيز الضوئي الكيميائي على ثاني اكسيد التيتانيوم	2.I
19	البنية البلورية للروتيل	1.3.I
19	البنية البلورية للاناتاز	2.3.I
20	البنية البلورية لأكسيد الموليبيدينوم	4.I
20	البنية البلورية لأكسيد الزنك	5.I
22	ميزان الكتروني	1.II
22	جهاز الرج المغناطيسي	2.II
23	جهاز قياس الرقم الهيدروجيني PH meter	3.II
23	جهاز نظام التشعيع	4.II
23	المفاعل النووي	5.II
23	جهاز الطرد المركزي	6.II
24	Spectrophotometer uv/visible	7.II
25	المحاليل القياسية المحضرة	8.II
26	مخطط يوضح خطوات تحضير المحلول الام والمحاليل القياسية للبلور البنفسجي	9.II
27	مخطط يوضح خطوات العمل في تحضير المحلول المعلق وتحليله	10.II
28	مخطط مراحل دراسة تأثير pH على حركية التفكك	11.II
30	حركية تفكك الملوث في وجود $TiO_2$	1.III
30	حركية تفكك في وجود $ZnO$	2.III
31	حركية تفكك في وجود $MoO_3$	3.III

## قائمة الرموز

الرمز	دلالته
<b>CB</b>	فجوة التوصيل
<b>BV</b>	فجوة التكافؤ
<b>VC</b>	الكريستال البنفسجي
<b>C<sub>0</sub></b>	التركيز الابتدائي للعينة قبل التشعيع

المقدمة العامة



يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة، خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة أو بسبب نقص أو ازدياد بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحدث ذلك من جراء تدخلات الإنسان أو بفعل بعض الظواهر الطبيعية .

ويعتبر تلوث المياه خاصة من أهم مشاكل التلوث لكون الماء له دور كبير في الحياة اليومية إذ إن الماء هو سر هذه الحياة لكل من دب على الأرض وما يخرج من نبات فضلا على انه يعد عنصرا أساسيا في الصناعة، إذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه حيث تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها وذلك لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تتطلبها كل صناعة .

ويأخذ تلوث المياه صورا متعددة كالتسمم بالفضلات العضوية واللاعضوية أو المبيدات أو المنظفات أو التلوث الناتج عن التلوث بالمواد النفطية أو الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا .

سنتطرق في بحثنا هذا الى المقارنة بين فعالية الحفز الضوئي لبعض الاكاسيد المعدنية كأكسيد الزنك، أكسيد التيتانيوم، أكسيد الموليبدينيوم، في إزالة ملوث عضوي في الوسط المائي والمدرّوس في هذه الحالة هو البلور البنفسجي وهو عبارة عن صبغة في شكل مسحوق عندما يذوب في الماء يعطي اللون البنفسجي مع امتصاصية قصوى في طول موجي أعظمي 590 نانومتر.

وقد أبدت تقنية الحفز الضوئي في كثير من الدراسات التي تهتم بموضوع التلوث فعالية عالية في إزالة العديد من الملوثات على مستوى عدة ميادين مختلفة , ومن بين هذه الدراسات السابقة نذكر على سبيل المثال الدراسة التجريبية لإنجاز مذكرة ماجستير لـ "شبيلي دراجي " بتاريخ 2012/2/18 تحت عنوان "معالجة المياه المستعملة الصناعية بتفكك الملوثات الأزوية بواسطة طرق الاكسدة المتقدمة والمعالجة البيولوجية " . ومذكرة ماجستير لـ "تافر راضية " التي أجريت في : 2007/02/11 بعنوان تفكك الضوئي المباشر وغير مباشر للملوثات العضوية الدقيقة (ملونات أزوية).[1]

اعتمدنا في دراستنا هذه على طريقة التفكك الضوئي المحفز من اجل الإزالة الجزئية أو الكلية للملوث العضوي وهو البلور البنفسجي في الوسط المائي ، وقد قسمنا مذكرتنا هذه الى ثلاثة فصول . في الفصل الاول قمنا ببحث توثيقي قدمنا من خلاله معلومات عن كيمياء الملونات والاصباغ تشمل تصنيفها ، اصنافها ، درجة سميتها ، طرق ازلتها ، كما قدمنا معلومات عامة عن البلور البنفسجي يشمل تعريفه ، خصائصه الفيزيائية والكيميائية ، وذكر أهم الطرق التي تساهم في إزالته من الوسط المائي . كما تطرقنا للمبادئ النظرية للكيمياء الضوئية ومصادرها ، وأنواع التفكك الضوئي المحفز وفي الأخير تم التعريف بعض الاكاسيد المعدنية وخصائصها الفيزيائية و الكيميائية ( اكسيد التيتانيوم ، اكسيد الزنك ، اكسيد الموليبدينيوم ) وفعاليتها في إزالة الملوث العضوي. الفصل الثاني يتعلق بالمواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة في جميع خطوات العمل ، الفصل الثالث قمنا فيه بتحليل ومناقشة وتفسير النتائج العملية التي تم الحصول عليها .

الجزء النظري :

الفصل الأول:

بحث توثيقي

**1.I. - كيمياء الملونات والأصباغ**

استخدم الإنسان منذ العصور القديمة الأصباغ للملابس والغذاء وتزيين منزله ،حيث استمر استخدام الأصباغ الطبيعية الى النصف الأول من القرن التاسع عشر بعد ذلك تم استبدالها بالأصباغ الاصطناعية لكونها أكثر ملائمة لعديد من الاستخدامات الخاصة حيث بلغ الإنتاج الفرنسي من هذه الاصباغ 46500 طن عام 1988.

الاصباغ هي مواد كيميائية ملونة بلون ثابت وتستطيع أن تلون غيرها (تلوين الأقمشة أو الألياف بصفة عامة ) بحيث يثبت اللون على الجسم الآخر ولا يزول بالغسيل أو بالاحتكاك .

وهناك فرق بين الأصباغ والمواد الملونة حيث يوجد كثير من المواد الملونة ولكن لونها لا يثبت على مادة أخرى فلا تعتبر من الأصباغ , ومن الناحية الكيميائية فقد وضع العالم (ويت) نظرية (الكروموفور) وهي تفترض أن المركب لكي يكون من الصبغات لابد أن يحتوى جزيئه على وحدات خاصة أو مجموعات أطلق عليه (الكروموفورات) .

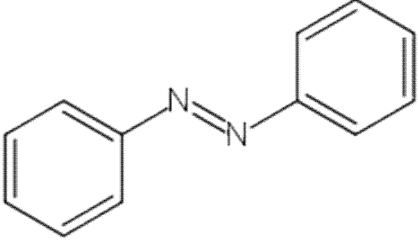
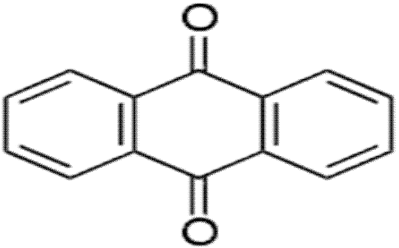
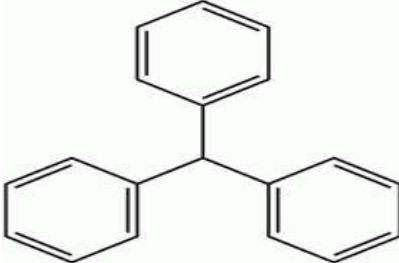
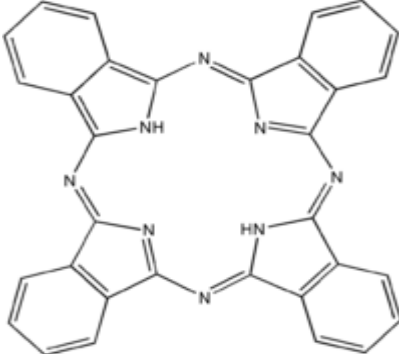
الكروموفورات : ويقصد بها حاملات اللون وهي عبارة عن مجموعات أو تجمعات من الذرات وجودها يسبب تلون المركب وتتميز هذه المجموعات بصفة عدم التشبع (احتوائها على روابط ثنائية) ومن أشهر هذه الكر وموفورات مجموعات (النيترو  $-NO_2$ ) و (النيتروز  $-N=O$ ) و(الازو- $-N=N-$ ) و(الكربونيل  $C=O$ ). [2]

**1.1.I. تصنيف الملونات والأصباغ**

يمكن تصنيف الأصباغ تبعا لشكلها البنائي ،أو حسب طرق استخدامها في صبغ المواد ،كالأنسجة والجلود والأوراق. [3]

الملونات هي مصطلح يطلق على المواد الحاملة للون بما فيها الاصباغ والجدول 1.I. يوضح تصنيفها .

الجدول 1.I. أصناف الاصبغ والملونات :

العائلة	المجموعة الحاملة للون
<p>Colorants azoïques: تتميز الملونات الازوية بالمجموعة الحاملة للون وهي <math>N=N</math></p>	
<p>Colorants anthraquinoniques: وهي مجموعة متنوعة واسعة الاستعمال بشكل خاص من حيث استقرارية لونها والجزء الأساسي لهذا النوع من الصبغة هو وجود حامل اللون الكربونيلي <math>C=O</math></p>	
<p>Colorants de triphénylméthane: هي أقدم فئة من الإصبغ الاصطناعية واصغر بكثير من أصبغ الازو وانثراكوينون , والمجموعة الحاملة للون هي عبارة عن كاتيون كربوني مركزي .</p>	
<p>Colorants phtalocyanines : وتعتبر فتالوسيانين الصبغة الأكثر استخداما لأنها الأكثر استقرارا.</p>	

**2.1.I. سمية الملونات :**

بالنظر إلى الاستخدام الضخم للأصباغ في الصناعات الغذائية و خاصة في صناعة الحلويات فقد تسبب هذا في مشاكل تتعلق بصحة الإنسان والأمثلة أدناه توضح ذلك

- اظهر Look 1959 وجود اثار جانبية على صحة الانسان عند المبالغة في الإضافات الكيماوية ، وبعد بضع سنوات وجدت Juhlin (1972) حالات الطفح الجلدي في وجود التارترازين .[2]

- exythrosine هو الصبغة المستخدمة على نطاق واسع لتلوين الحلويات بكل أنواعها . إذ أظهرت (CLEMENT) ان هذا المركب قد سبب حالات خطيرة من الحساسية للأشخاص الذين يستهلكونه بشكل كبير. [2]

- اصفر OB واصفر AB تستخدم لتلوين الزبدة والسمن ، وهي ذات درجة سمية عالية حيث تظهر سميتها من خلال بعض الأعراض مثل التهاب الجهاز الهضمي ،انخفاض النمو زيادة الوزن الكلي [2]

**3.1.I. الملونات والأصباغ المستخدمة في صناعة النسيج :**

هناك العديد من الملونات والأصباغ في مصانع النسيج و الصباغة و غيرها نذكر منها على سبيل المثال .[4]

- Methylen blue( $C_{16}H_{18}CLN_3S$ )
- Methyl orange( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ )
- Coomassie Brilliant blue G250( $C_{45}H_{44}N_3NaO_7$ )
- Tartrazine Bismarck brown Y(G)[  $(H_2N)_2C_6H_3N_2$ ] $_2C_6H_4$
- Calcon( $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ )

**4.1.I. طرق إزالة الملونات :**

يتخلف عن النفايات الصناعية من المصانع محملة بالأصباغ والملونات وتصب في الأنهار والبحيرات ويمكن أن تؤثر بشكل كبير على الحيوانات والنباتات والكائنات الدقيقة المتواجدة في هذه المصبات وبالقرب منها وتخلص من هذه الملوثات استخدم لهذا الغرض طرق كيميائية وفيزيائية مختلفة تنتج النفايات الصناعية من المصانع محملة بالأصباغ والملونات وتصب في

الأنهار والبحيرات ويمكن أن تؤثر حيث أنجز بعضها بواسطة الترسيب المباشر . أو عزل هذه الملوثات بواسطة الامتزاز على الفحم الفعال , وأشارت بعض البحوث إلى إمكانية عزل الاصبغة من مخلفات المحاليل النسيجية باستخدام كبريتات الألمونيوم كمخثر لها في مجال من الـ pH يتراوح بين 1 و 8 وبمردود لم يتجاوز 50 % . [ 2 ]

#### 1.4.1.I. الطرق البيولوجية :

هي الطرق التي تؤدي الى تفكيك المركبات العضوية مثل الأصباغ , يمكن لهذه الطريقة أن تؤدي إما الى التحلل البيولوجي الكلي مع تشكيل  $CO_2$  و  $H_2O$  (المعدنة. minéralisation) أو عبر التحلل الحيوي غير المكتمل مما قد يؤدي إلى تشكيل مركب بهيكل مختلف عن المركب الأم كما تجدر الإشارة الى أن الأصباغ الاصطناعية المستخدمة في المنسوجات مقاومة للتحلل البيولوجي . [2]

#### 2.4.1.I. طرق التبادل الأيوني :

يعتمد التبادل الأيوني على شدة ارتباط الايونات بالمبادل الأيوني ويزيد الارتباط بزيادة الشحنة وحجم الأيون . الايون الذي يرتبط بشدة يزح الأيون ضعيف الارتباط من الرابطة في المبادل الأيوني . [5]

وهناك عدة عوامل تؤثر على طريقة التبادل الأيوني ونذكر منها : [6]

- قيمة الأس الهيدروجيني في المحلول

- عدد الروابط في المبادل الأيوني ونوعها

- تركيز المواد

هناك أنواع مختلفة من المبادلات:

- مبادلات موجبة قوية حيث المواقع هي مجموعات السلفونات.

- المبادلات الموجبة الضعيفة حيث المواقع هي مجموعات كربوكسيلية.

- المبادلات الأيونية حيث المواقع هي مجموعات الأمين.

- المبادلات الخاملة .

ويبقى مبدأ التبادل مرتبطاً أساساً بالتفاعلات الكهروستاتيكية (الجذب) وقوى فاندر فالس (تقارب).

ويمكن تطبيق التبادل الأيوني في الحالات التالية:

- الاحتفاظ بالمعادن الثقيلة السامة ( $Pb^{+2}$  ،  $Cd^{+2}$ .....).

- الاحتفاظ بأنواع أيونية مثل النترات والكبريتات وما إلى ذلك.

- القضاء على الأصباغ الموجبة والأيونية .

- تليين الماء (القضاء على  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$ ).

وقد أظهرت بعض الأبحاث فعالية هذه الطريقة (التبادل الأيوني) في القضاء على بعض الأنواع

من الأصباغ عن طريق تبادل الأيونات على راتنج من نوع إمبر 120 أمبرليت [2]

**5.1.I الكريستال البنفسجي :** هو عبارة عن صبغة في شكل مسحوق تستخدم في صبغ الأنسجة

، صيغته العامة  $C_{25}H_{30}ClN_3$  وعندما يذوب في الماء يكون لونه أزرق بنفسي. [7]

#### 1.5.1.I. تحضيره :

يمكن استخدام العديد من الطرق لإعداد الكريستال البنفسجي وتم تطوير إنتاجه من قبل العالمين

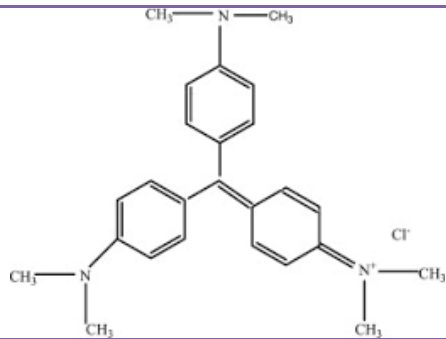
**Kern و Caro** وتضمنت هذه الطريقة تفاعل ثنائي مثيل الأنيلين مع الفوسجين. [8]

**2.5.1.I خصائصه الفيزيائية والكيميائية :** يتميز البلور البنفسجي بالخصائص الملخصة في

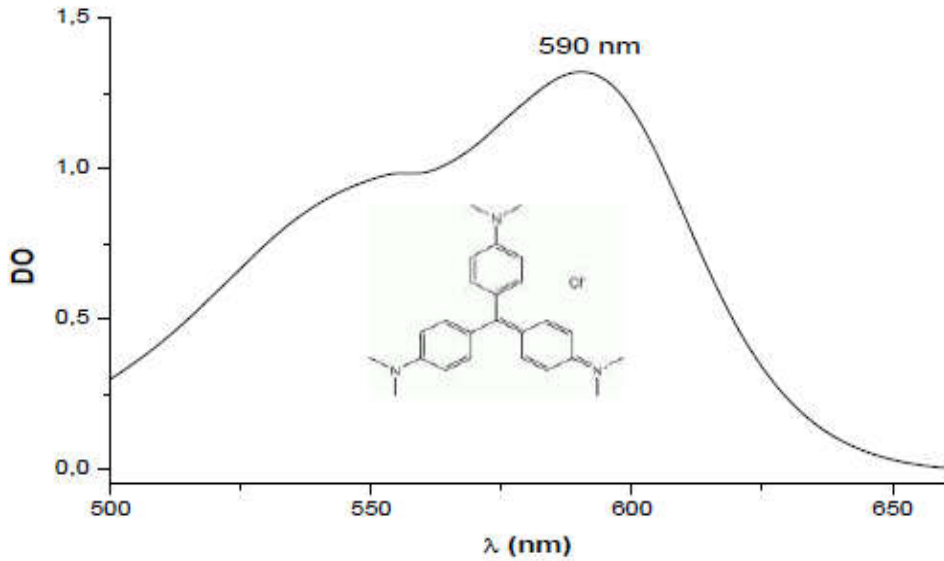
الجدول 2.I. : [7]



## الجدول 2.I: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكريستال البنفسجي [7]

بنية الجزيئية	
صيغته الجزيئية المجملة	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>
كثافته المولية	407.9 g/mol
ذوبانيته في الماء	منخفضة
ضغط البخار	ضعيف
درجة انصهاره	250C°

## 3.5.1.I خصائصه الطيفية : طيف الامتصاص للكريستال البنفسجي موضح في الشكل 1.I.



الشكل 1.I. طيف امتصاص الكريستال البنفسجي (  $5 \times 10^{-5}$  M , PH =7.08 )

## 2.I. الكيمياء الضوئية :

تعتبر الكيمياء الضوئية هي دراسة التغيرات الكيميائية الناتجة عن تأثير الضوء على جزيء وهناك قانونان يحكمان التفاعلات الكيميائية الضوئية، القانون الأول وهو قانون **Grotthuss – Draper** والذي ينص على إن المادة الكيميائية يجب أن تمتص الضوء لحدوث تفاعل كيميائي

ضوئي ، وبعبارة أخرى إن الجزيئات التي لا تمتص الضوء في تردد معين لا يحدث لها أي تفاعل كيميائي ضوئي ، والقانون الثاني هو قانون Stark - Einstein الذي ينص على إن كل فوتون ضوئي يمتص من قبل نظام كيميائي ينشط جزيء واحد فقط في أي تفاعل كيميائي ضوئي ، هذا القانون عرف أيضا بقانون التكافؤ وأعلن عنه Albert – Einstein في الوقت الذي وضعت فيه نظرية الكم للضوء من قبل الفيزيائي الألماني Max – Planck والفيزيائي الفرنسي Louis de broglie [2].

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

للضوء طبيعة موجية حيث يمكن اعتباره أمواج كهرومغناطيسية ، وله أيضا طبيعة جسيمية حيث انه يتكون من وحدات عنصرية تسمى الفوتونات تتحرك بسرعة الضوء ويمكنها أيضا ان تتحرك في الفراغ بخلاف الأمواج التي تحتاج الى وسط مادي لتعبر فيه ، وتظهر الامواج في منحنياتها على شكل حد أدنى وحد أقصى ويتم تعريف الطول الموجي بأنه هو المسافة الفاصلة بين قيمتين متتاليتين . [9]

تعرف الطاقة الضوئية بالعلاقة :

$$E=h\nu=h c/\lambda \text{ (J/photon) } \dots\dots\dots(1)$$

ويتم تصنيف الأشعة بصفة عامة كالتالي : [2]

- أشعة  $\gamma$  ( 0,005 - 0,025nm )
- أشعة X ( 0,025 - 10nm )
- الأشعة فوق البنفسجية UV ( 10 - 400nm )
- الأشعة المرئية visible ( 400 - 800 nm )
- الأشعة تحت الحمراء IR ( 800 - 3000 nm )

### 2.2.I. مصادر الأشعة الضوئية :

خلال منتصف القرن التاسع عشر ميلادي قام بعض المخترعين بمحاولة إنتاج الضوء من الكهرباء. فتمكن العديد من الرواد من تطوير مصابيح متوهجة ، وكانت مثل هذه المصابيح تعمل في البداية على البطاريات لكنها كانت سريعا ما تحترق .

لم يتطلب الاستخدام الشائع للضوء الكهربائي مجرد توافر مصباح ، وإنما تطلب أيضا طريقة رخيصة لتوزيع الكهرباء على أصحاب المصابيح لذا طور المخترع الأمريكي توماس أديسون طريقة كهذه وأصبح بالتالي مكتشف الضوء الكهربائي ففي عام 1879 م اخترع أديسون مصباحه المتوهج وخلال السنوات الأولى من القرن التاسع عشر ميلادي طور أديسون أول محطة كهربائية تقوم بتوليد الكهرباء وتوزيعها وكانت هذه المحطة تقع في شارع بيرل بمدينة نيويورك وبدأت عملها عام 1882م .

بعد ذلك، في أوائل القرن العشرين بدأ المهندسون بإجراء التجارب لتطوير الإضاءة الكهربائية باستخدام مصابيح التفريغ الغازي وقد أدى عملهم هذا الى تطوير المصابيح الفلورية ومصابيح بخار الزئبق في الثلاثينيات من القرن العشرين.

وقد تم اكتشاف الإضاءة الكهربائية في عام 1936 م أما المطهرات البلورية السائلة والصمامات الثنائية المشعة للضوء ، فقد تم تطويرها نتيجة للأبحاث التي أجريت باستخدام وسائط شبه موصلة في الستينات من القرن العشرين أما في السبعينيات فقد تمكن الباحثون من تطوير مصادر الضوء . [10]

وفيما يلي بعض أنواع مصابيح الإنارة بالتفصيل :

**1- المصباح المتوهج :** تعد المصابيح المتوهجة أكثر مصادر الضوء الكهربائي شيوعا، حيث يتركب المصباح الفتيلي من فتيل معدني داخل شكل زجاجي مفرغ من الهواء ، وقاعدة المصباح والفتيلة تكون إما على شكل لولبي أو مسماري . وتعتمد كمية الإضاءة المنبعثة من مصباح متوهج على كمية الكهرباء التي يستهلكها [10].

**2- مصابيح التفريغ الغازي :** تقوم مصابيح التفريغ الغازية بإنتاج الضوء عن طريق مرور الكهرباء خلال غاز تحت الضغط ، بدلا من توهج الفتيلة . وتضم المصابيح الفلورية مصابيح النيون مصابيح الصوديوم منخفضة الضغط والعالية الضغط ومصابيح بخار الزئبق ومصابيح الهاليد المعدنية [10].

**3- مصباح الفلوريسنت :** يتكون المصباح الفلوري من أنبوبة زجاجية تحتوي على كمية قليلة من بخار الزئبق ، وغاز آخر حامل تحت ضغط منخفض ، غالبا ما يكون غاز الأرجون وتوضع على السطح الداخلي للأنبوبة طبقة من المادة الفسفورية وعلى طرفي كل أنبوبة قطب من سلك التتجستن مغطى بمواد كيميائية تسمى أكاسيد الأثرية النادرة . وعند تشغيل المصباح يسري التيار

عبر سلك التنجستن ليطلق اكاسيد الأتربة به الكترونات تصطدم هذه الالكترونات بذرات الأروغون وتأيئها فيسري تيار عبر الغاز من قطب نحو قطب آخر مشكلا قوسا وعندما يصطدم إلكترون في القوس بذرة زئبق فإنها ترفع من مستوى طاقة بعض الالكترونات في الذرة وعند عودة الإلكترون الى حالته الطبيعية يطلق أشعة فوق بنفسجية غير مرئية تمتصها المادة الفسفورية التي تغطي السطح الداخلي للأنبوبة محدثة ضوءا مرئيا يتوقف على لون المادة الفسفورية المستعملة [10].

**4 - مصباح الليزر :** هو عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية وحيدة الطول الموجي ، حيث يكون لها فوتونات متساوية في التردد ومتحدة في نفس الطور الموجي مما يجعل لهذه الأشعة طاقة عالية ، وزاوية انفراج صغيرة جدًا. [2].

**5 - مصابيح بخار الزئبق :** في هذا النوع من المصابيح التفريغ بين الأقطاب يسبب إثارة ذرات الزئبق التي تصدر من الإشعاع عند العودة إلى حالتها الأساسية .

هناك في الواقع ثلاث أنواع رئيسية من أقواس بخار الزئبق : الضغط المنخفض ،الضغط المتوسط ،والضغط العالي. [2].

#### 1.5- مصباح بخار الزئبق ذو الضغط المنخفض :

تنبعث أساسا عند طول موجي 254 nm (أكثر من 80 % من الطاقة المشعة ) وفي 9,184nm (الطاقة المشعة تتراوح % 10 – 20 )، من إجمالي التدفق الضوئي ، ولكن يتم امتصاصه بسرعة من قبل الأكسجين أو الماء أو مادة شفافة (كوارتز) التي تشكل مغلف المصباح. [2].

#### 2.5- مصباح بخار الزئبق ذو الضغط العالي والمتوسط :

مصباح بخار الزئبق عالي الضغط الذي يستخدم في أقصى انبعاث في 365nm (خط الرنين ) هذا النوع من المصابيح يعمل كما تعمل مصابيح الضغط المتوسط في ظروف درجة الحرارة أعلى بكثير من مصابيح الضغط المنخفض ،وبالتالي الحاجة إلى استخدام نظام التبريد [2].

## 3.2.I امتصاص الضوء :

التفاعل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والجزئ يمكن أن يؤدي إلى امتصاص الفوتون من طرف هذا الجزئ ويحدث ذلك بسبب انتقال الإلكترون عبر المدارات المشبعة وخلق حالة مثارة تظهر هذه الحالة فقط عندما تكون طاقة الفوتون الممتص مساوية للفارق بين الطاقة لأعلى مدار مشبع وأدنى مدار شاغر للجزئ وهناك حالتان يكون فيهما الجزئ مثار كهرومغناطيسيا

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

في الحالة المثارة التي تدور فيها الإلكترونات على شكل أزواج فان مجموع اللف المغزلي يساوي الصفر أي  $S=0$  وعليه فان  $M=1$  ، هذه الحالة تسمى ( Singlet (Si) حالة ما إذا كان الإلكترونان بنفس السبين (اللف) فان المجموع في هذه الحالة يساوي الواحد  $S=1$  أي  $M=3$  هذه الحالة تسمى Triplet(T)

(T) اقل طاقة من (S) ، قيمة الطاقة التي يحملها الفوتون يعبر عنها من خلال علاقة بلانك : PLANCK

$$E = h c / \lambda = h \nu \quad (j/\text{photon}) \quad \dots\dots (3)$$

$$h : \text{ثابت بلانك} \quad (j/s) \quad h = 6.62 \times 10^{-34}$$

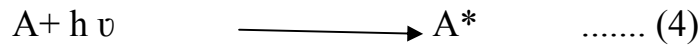
$$C : \text{سرعة الضوء في الفراغ} \quad 3 \times 10^8 \text{ (m/s)}$$

$$\lambda : \text{الطول الموجي (m)}$$

$$\nu : \text{تردد الإشعاع } S^{-1}$$

الطاقة التي يمتصها الجزئ هي نفسها الطاقة المعطاة في علاقة بلانك : وهي طاقة فوتون واحد

$$E = h \nu$$



( حالة اساسية )

( حالة اثارة )

طاقة مول واحد من الفوتونات تعطى بالعلاقة التالية :

$$E = N h c / \lambda \text{ (j/mol)} \quad \dots\dots (5)$$

N : عدد أفوغادرو : (  $6,023 \times 10^{23}$  )

ويسمى هذا المقدار (بوحددة اينشتاين) وهي قيمة متعلقة بالطول الموجي للضوء الممتص تصبح المعادلة أدناه :

$$1\text{Einstein} = 1,2.10^5 / \lambda \text{ (J)} \quad \dots\dots (6)$$

ويعرف تدفق الفوتون ( $I_0$ ) على انه عدد الفوتونات المنبعثة (n) خلال زمن التشعيع (t)

$$I_0 = n / t \quad \text{( Einstein.sec}^{-1} \text{)} \quad \dots\dots (7)$$

( 1 اينشتاين = طاقة 1مول من الفوتون = طاقة N فوتون )

عندما يتلقى وسط التفاعل إشعاعا ، الجزء المتدفق ( $I_0$ ) ، تمتص المادة ( $I_a$ ) ، الجزء المنعكس ( $I_r$ ) والجزء النافذ ( $I_t$ )

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad \dots\dots\dots(8)$$

وتسمى نسبة التدفق الممتص والتدفق الساقط بمعامل الامتصاص  $\epsilon_0 = I_a / I_0$

ويعرف أيضا معامل الانعكاس R والنفاذية T كالتالي  $R = I_r / I_0$  ،  $T = I_t / I_0$

يسمح قانون **Beer-Lambert** بالحصول على علاقة بين الامتصاصية والتركيز من خلال ما نص عليه قانونه على وجود ارتباط لوغاريتمي بين نفاذية الضوء T خلال المادة وحاصل ضرب معامل الامتصاص المولي للمادة  $\epsilon$  بوحددة ( L /mol . cm ) والمسافة التي يقطعها

الضوء خلال المادة L بوحددة (cm) وتركيز المادة الماصة C (mol/l) . [2]

$$A = - \log_{10} (I/I_0) = -\log_{10} (T) \quad \dots\dots (9)$$

$$T = I/I_0 = 10^{-\epsilon LC} = 10^{-A} \quad \dots\dots\dots (10)$$

إذن علاقة الامتصاصية (Absorbance)

$$A = \epsilon LC \dots\dots\dots(11)$$

من خلال علاقة الامتصاصية أعلاه تبين أن للامتصاصية والتركيز علاقة طردية ولذلك يمكن معرفة التركيز وتحديد قيمته من خلال معرفة قيمة الامتصاصية .  
 مجال الأطوال الموجية المستعملة عموما في الكيمياء الضوئية هي ما بين (200 و 700 nm) والطاقة تكون (j/photon  $10^{-18}$  و  $3 \cdot 10^{-17}$ ) أي تكون طاقة الفوتون ما بين (600kj/mol و 800).

#### 4.2.I. التفكك الضوئي للملوثات :

هناك عدة طرق لتحلل المركبات العضوية والملوثات من بينها طريقة الأشعة فوق البنفسجية مباشرة أو في بعض الحالات بالاقتران بيبروكسيد الهيدروجين وأشبه الموصلات ، في الحالتين الأخيرتين هذا النوع من الجمع يسمى باسم عمليات الأكسدة المتقدمة وتستند أساسا على تفاعلات الأكسدة ، التي تؤدي الى إنتاج مؤكسد قوي جدا مثل جذر الهيدروكسيل OH ويجب التمييز بين الأكسدة المتقدمة في الأوساط المتجانسة التي تعتبر نواتجها أكثر سمية وأذى من الملوثات بحد ذاتها، بينما الأكسدة المتقدمة في الأوساط غير المتجانسة تكون باستخدام أنصاف النواقل ، حيث بينت العديد من البحوث المنشورة ان لها فعالية كبيرة جدا في إزالة اللون كليا كما تزيل جزئيا منتجات تفكك هذه الاصبغة . وهكذا نستطيع تجنب المشكلة في تحطيم الاصبغة باستخدام انصاف النواقل وأشعة UV تتولد في هذه العملية جذور الهيدروكسيل عندما يشع الحفاز وبوجود الماء والهواء تكون هذه الفعالية العالية والمترافقة مع الأكسجين قادرة على انجاز عملية التحطيم الكاملة للملوثات العضوية وتحويلها الى ثاني أكسيد الكربون والماء وبعض المركبات الأخرى غير السامة [11]

تعد الطرق التقليدية في معالجة المياه غير فعالة في إزالة الملوثات المتواجدة في المياه بسبب التحلل البيولوجي. كما إن ترسيب الملوثات العضوية أو امتزازها على الفحم الفعال أو غيره من المواد المازة سوف ينتقل بالمشكلة من شكل إلى آخر ، يتمثل في صعوبة التخلص من الراسب الناتج أو تحديد المادة المازة ، وبعيدا عن الطرق التقليدية في المعالجة اختيرت تقنية التفكك الضوئي التي تلقى اهتماما واسعا ، حيث بينت الدراسات ان لها فعالية كبيرة في التخلص من العديد من الملوثات العضوية مثل الاصبغة ، المبيدات ، المركبات العطرية عامة ، وتعتمد هذه التقنية على توليد كواشف فعالة جدا أهمها جذور الهيدروكسيل OH التي تقوم بأكسدة الملوثات العضوية بأنواعها المختلفة وبسرعة عالية ، وهناك نوعان : [2] :

**4.2.I.1. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز :**

بدأ البحث في التحفيز الضوئي في أوائل 1970 حيث اقترحت تقنية استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع  $TiO_2$  في عملية إزالة الملوثات 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 وتتم هذه الطريقة بوجود محفز و هناك نوعان من هذه التفاعلات الضوئية: [7]

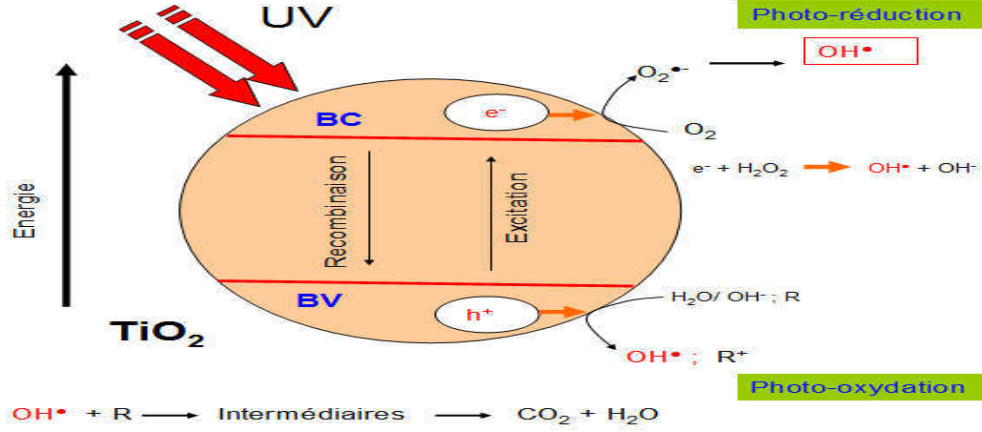
- التفاعلات الضوئية المتجانسة.
- التفاعلات الضوئية غير المتجانسة.

**4.2.I.1.1. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس :** تتم هذه الطريقة من خلال تكوين نواتج ثانوية غير مستقرة بين المحفز والمواد المتفاعلة والتي يتم عندها التفكك ويعاد استرجاع المحفز ثانيا، وبصورة عامة تكون هذه التفاعلات في صنفين (حمض/اساس) و (ارجاع/اكسدة). [12]

**4.2.I.2.1. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير المتجانس :**

تعتمد عملية التحفيز الضوئي على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة من دون أن تتأثر هذه المادة أو تستنزف وتعرف هذه المادة باسم الـ catalyst أي المحفز. وتقوم بزيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له، ومن ثم فإن عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل يستعمل فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي من دون أي اثر في التفاعل نفسه. كما هو موضح في الشكل (2.I)





الشكل I. 2 : الية التحفيز الضوئي الكيميائي

ولقد وقع الاختيار على اشباه الموصلات لتكون محفز ضوئي لأن مواد اشباه الموصلات تمتلك فجوات طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل ولكي تتم عملية التحفيز الضوئي تمتص مادة شبه الموصل طاقة من اشعة الشمس مثلا او من مصدر اشعة فوق بنفسجية مساوية على الاقل لفجوة الطاقة فتنتقل الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل فيصبح لدينا الكترون في حزمة التوصيل وفجوة موجبة في حزمة التكافؤ. والفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنها اكسدة الجزيئات. ويمكن تعريف اشباه الموصلات بأنها مواد صلبة بلورية او غير متناسقة الاشكال , وهي تمتلك صفات وسطية تجمع ما بين المعادن والعوازل ومن الممكن تغير صفاتها من خلال التعديل عليها من حيث الشوائب , ودرجة الحرارة , والتغير في حجم النقطة الكمية والتشيع بال ضوء. وبصورة عامة من اجل معرفة صفات اشباه الموصلات يجب فهم نظرية الفجوة للتوصيل الكهربائي .

وعلى وفق نظرية الفجوة فان كل مادة صلبة من الممكن تمييزها من خلال حزمتين هما حزمة التكافؤ VB والتي تمتلك طاقة واطئة وتكون ممثلة بالالكترونات , وحزمة التوصيل CB والتي تمتلك طاقة أعلى و تكون فارغة من الالكترونات , والجدول (1-1) يوضح مقادير فجوات الطاقة لبعض اشباه الموصلات .

جدول 3.I : فجوات الطاقة لبعض اشباه الموصلات .

اشباه الموصلات	Eg(eV)
Si	1.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3
WO <sub>3</sub>	2.8
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3.0
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3.2
ZnO	3.2
SnO <sub>2</sub>	3.5
MoO <sub>3</sub>	3.6

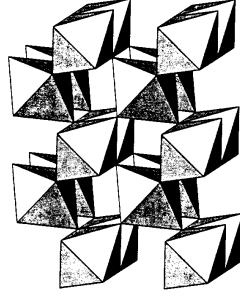
وبصورة عامة ان قيم فجوات الطاقة لأشباه الموصلات الضوئية تشير الى الوان تلك المعادن ، وذلك لأن اشباه الموصلات تمتص الضوء عندما تمتلك طاقة مساوية او اكبر من  $E_g$  ولهذا فإن امتصاص الضوء يشير الى انتقال الالكتران من فجوة التكافؤ VB الى فجوة التوصيلة CB ، ولهذا تكون طاقة الضوء المرئي الكاذبة تقع في المنطقة ما بين المنطقة الحمراء ( 1.5eV ) والمنطقة البنفسجية ( 3.0eV ). [12]

### 3. I . الأكاسيد المعدنية :

منذ منتصف القرن العشرين استخدمت الاكاسيد المعدنية بشكل كبير في الصناعات الكيماية ، وتستخدم بصفة خاصة كمحفزات لأكسدة بعض المواد وأيضا كمحفزات لتحويل بعض الملوثات السامة إلى مواد غير سامة .

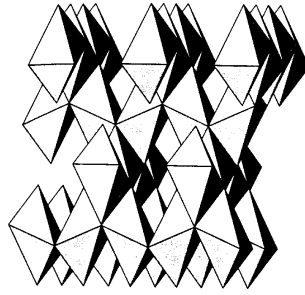
#### 1.3.I . ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>):

ثاني أكسيد التيتانيوم هو نصف ناقل يوجد على عدة أشكال بلورية من أهمها: الروتيل (rutile) و الاناتاز (anatase) . الروتيل تكون فيه شوارد التيتانيوم مشكلة فيما بينها لرباعي وجوه منتظم أما الاوكسجين فتشكل ثماني وجوه منتظم يحتوي في مركزه على الكاتيون  $Ti^{4+}$  والشكل (3.III) يوضح بنيته البلورية.



الشكل 1.3.I: البنية البلورية للروتيل

الاناتاز له بنية بلورية مماثلة للروتيل الا ان الابعاد البلورية Ti-O فيه أقل من حالة الروتيل والشكل (4.III) يوضح هذه البنية البلورية.

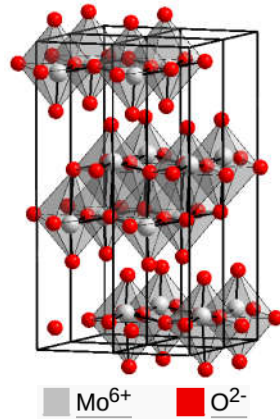


الشكل 2.3.I: البنية البلورية للأناتاز

الشكلان أناتاز و روتيل هما فقط اللذان يملكان فعالية الحفز الضوئي بحيث أنهما يتمتعان بفجوات طاقة مقاديرها  $3,23 \text{ eV}$  و  $3,02 \text{ eV}$  على الترتيب [13].

### 2.3.I. أكسيد الموليبدينيوم ( $\text{MoO}_3$ ):

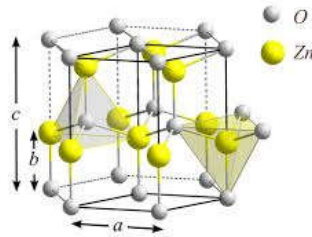
أكسيد الموليبدينيوم هو أحد أكاسيد الموليبدين له الصيغة الجزيئية  $\text{MoO}_3$  يوجد على شكل خام نادر يدعى الموليبديت ، ويعتبر الاوكسيد الوحيد من بين أكاسيد الموليبدين الذي يمتلك فعالية الحفز الضوئي وهو أكثر مشتقات الموليبدين انتاجا ، يستخدم كمحفز في تفاعلات الاكسدة ومركب أولي في انتاج معدن الموليبدين ، يتميز بفجوة طاقة تقدر بحوالي  $3,6 \text{ eV}$  والبنية البلورية له موضحة في الشكل (4.I) [14].



الشكل 4.I : البنية البلورية لأوكسيد الموليبدنيوم MoO<sub>3</sub>

### 3.3.I. أوكسيد الزنك (ZnO):

هو الأوكسيد الوحيد للزنك له الصيغة الجزيئية ZnO ينتج من تفاعل الزنك وهو في حالته البخارية مع غاز الأوكسجين ، يظهر على شكل مسحوق أبيض ، له عدة استخدامات وفي عدة ميادين منها صناعة الزجاج وصناعة الخزف وبعض الصناعات الغذائية وكمهم جلدي واقى من اشعة الشمس وأشهر استخداماته استعماله كنصف ناقل في الخلايا الشمسية نظرا لخصائصه الكهربائية المتميزة ، له فجوة طاقة تقدر بحوالي 3,2 eV ، بنيته البلورية موضحة في الشكل (5.I) [14].



الشكل 5.I: البنية البلورية لاوكسيد الزنك ZnO

الجزء العملي

الفصل الثالث :

المواد والأجهزة المستعملة وطرق التحليل المنتهجة

## II. المواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة :

## 1.II. المواد المستعملة :

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

- البلور البنفسجي : بلورات صلبة (99.9 %)
- أكسيد التيتانيوم :  $TiO_2$  (مسحوق 99.9 % Degussa p25)
- أكسيد الزنك :  $ZnO$  (Gehalt/assay ....99.5%)
- أكسيد الموليبيدينوم :  $MoO_3$  (Reagent plus®  $\geq 99.5\%$ )

## 2.II. الأجهزة المستعملة :

استخدمنا في عملنا هذا العديد من الأجهزة والتي يتمثل دور كل واحدة منها في حاجيات مختلفة نوضحها في ما يلي :

1- ميزان الكتروني : جهاز من نوع DENVER INSTRUMENT حساسيته  $10^{-4}$  .



الشكل 1.II. ميزان الكتروني

2- جهاز الرج المغناطيسي : جهاز من نوع VELP SCLNTIFICA.



الشكل 2.II. جهاز الرج المغناطيسي

## 3- ( PH mètre ) : جهاز من نوع HANNA



الشكل II.3. PH-mètre

4- نظام التشعيع : عبارة عن أسطوانة حديدية 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) , والمفاعل هو عبارة عن أنبوب زجاجي من البيريكس يوضع في مركز الاسطوانة ليتعرض لأكبر شدة ضوئية ممكنة.



الشكل

الشكل II.5. المفاعل النووي



4.II. نظام التشعيع

5- جهاز الطرد المركزي : ( centrifugeuse ) جهاز من نوع Apagee بسرعة دورانية تقدر بـ 2700 دورة في الدقيقة .



الشكل II.6. جهاز الطرد المركزي

6- جهاز مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ( spectrophotomètre UV/visible )

: هو جهاز من نوع Optizen2120UV وهو ذو نظام ثنائي حيث استعمل الماء كمرجع

والخلية ذات عرض (1cm), استخدمنا هذا الجهاز للحصول على طيف الإمتصاص للملوث وقياس الإمتصاصية للعينات.



الشكل II.7. spectrophotomètre UV/visible

### II.3. تحضير المحاليل :

قمنا بتحضير المحلول الأم من البلور البنفسجي ذو تركيز  $10^{-3} M$  وحجم 250 ml, وذلك من خلال وزن كمية من البلور البنفسجي تقدر بـ 0.108g بواسطة ميزان الكتروني ونضعها في حوجلة سعتها 250 ml ونكمل الحجم بالماء المقطر مع الرج لتجانس المحلول وفي الأخير نتحصل على محلول ذو تركيز  $10^{-3} M$  وحجم 250 ml ثم قمنا بتغليف الحوجلة بورق الألمنيوم لتجنب تعرض المحلول للضوء . ثم بعد ذلك قمنا بتحضير المحاليل القياسية بتركيز مختلفة مذكورة في الجدول II.1

الجدول II.1. يبرز قيم الحجم والتركيز المأخوذة للمحاليل القياسية

تركيز المحاليل القياسية	الحجم المأخوذ من المحلول الأم
$5 * 10^{-4} M$	20 ml
$10^{-4} M$	10ml
$5 * 10^{-5} M$	5 ml
$10^{-5} M$	1ml
$5 * 10^{-6} M$	0.5ml
$10^{-6} M$	0.1ml



نأخذ حجم معين من المحلول الأم ( البلور البنفسجي ) والمبين في الجدول السابق بالنسبة لكل تركيز من المحاليل القياسية ونضعه في قارورة ذات سعة 100 ml ونكمل الحجم بالماء المقطر مع مراعاة تغليف القارورات بورق الألمنيوم . الصورة 8.II توضح ذلك



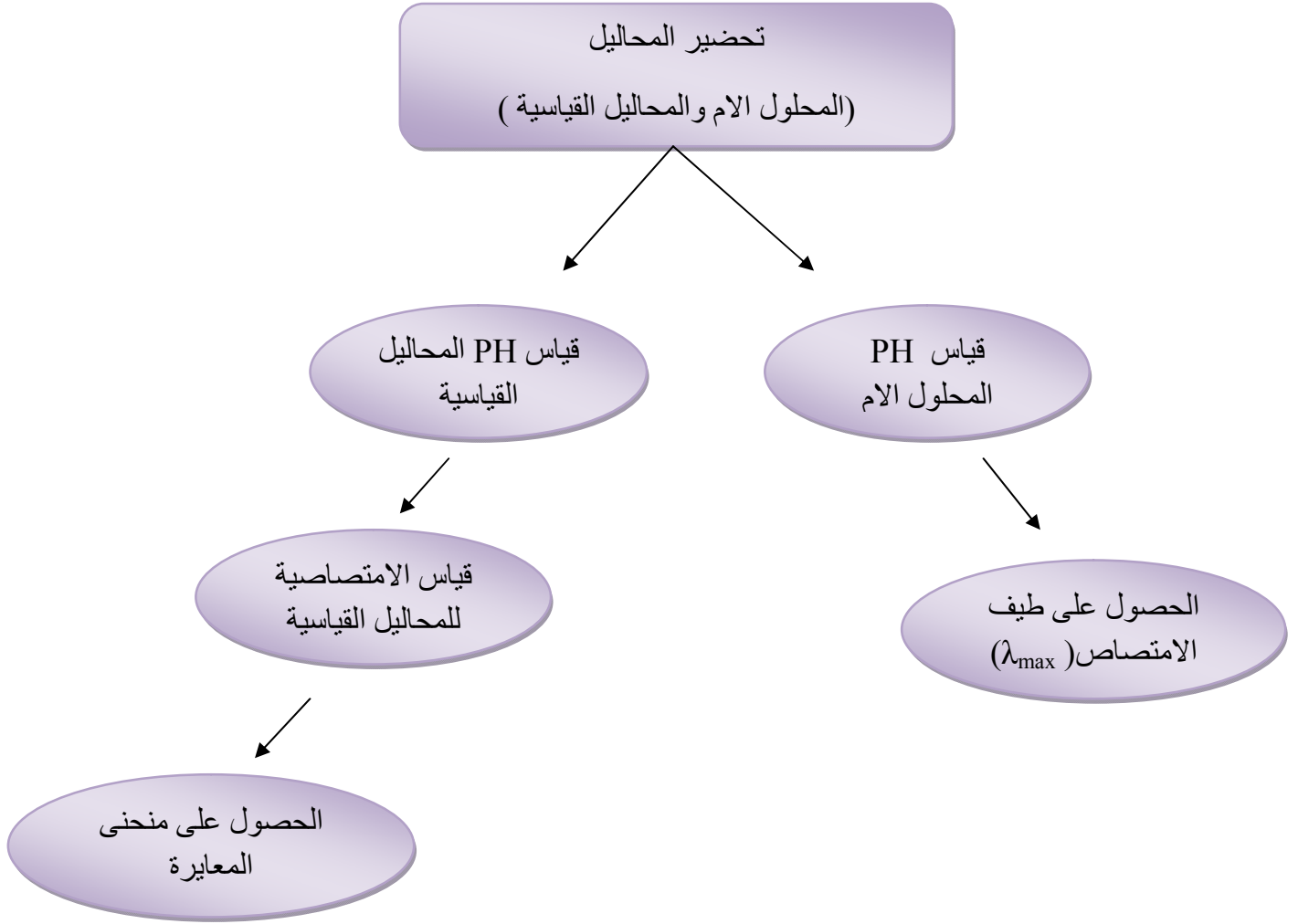
الشكل 8.II : المحاليل القياسية المحضرة

**4.II. خطة العمل :** الهدف من هذا العمل هو المقارنة بين فعالية بعض الاكاسيد المعدنية ( أكسيد التيتانيوم , أكسيد الموليبيدينوم , أكسيد الزنك ) في تفكيك البلور البنفسجي في وسطه المائي عند درجة الحرارة العادية .

#### المرحلة 1:

تم الحصول على طيف الامتصاص للبلور البنفسجي لمحلول مائي (  $C=5*10^{-5}$  ,  $PH = 6.56$  ) ثم قمنا بانجاز منحنى المعايرة وذلك بقياس الامتصاصية لكل محلول من المحاليل القياسية المحضرة سابقا .

خطوات هذه المرحلة موضحة في الشكل 9.II.



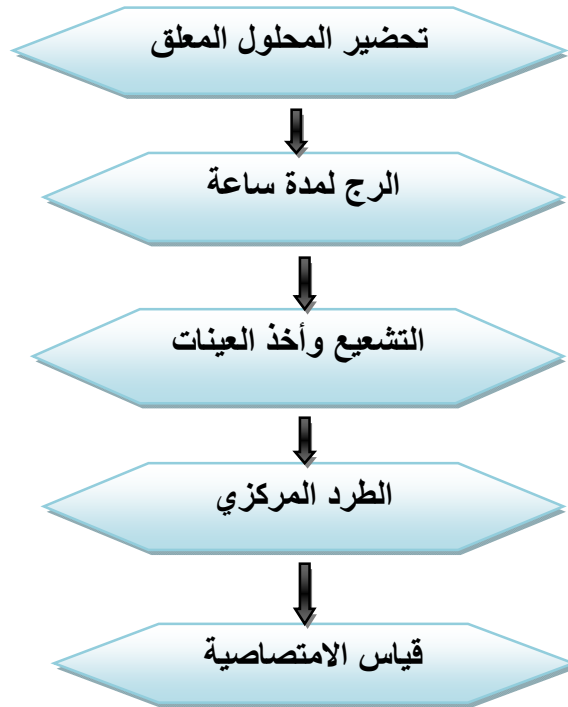
الشكل 9.II: مخطط يوضح خطوات تحضير المحلول الام والمحاليل القياسية للبلور البنفسجي

## المرحلة 2:

قمنا بتحضير محلول معلق هو عبارة عن خليط غير متجانس من الاكسيد المعدني والمحلول المائي للملوث وذلك بأضافة 100mg من اكسيد التيتانيوم الى 100 ml من المحلول المائي للملوث  $C = 5 * 10^{-5} M$  بحيث نحصل على تركيز للاكسيد المعدني في المحلول يقدر 1g/L اكملنا الحجم العياري للحويطة بالمحلول المائي للملوث , بعد ذلك اخضعنا المحلول المعلق لعملية رج لمدة ساعة وذلك للوصول الى حالة الاتزان .

بعد هذه العملية قمنا بعملية الطرد المركزي لفصل السائل عن الاكسيد المعدني الصلب بعد ذلك قمنا بقياس الامتصاصية للمحلول , والتركيز المتحصل عليه يعتبر هو التركيز الابتدائي  $C_0$  (قبل التشعيع) . وضعنا المحلول في المفاعل ثم في جهاز التشعيع مع الرج المستمر حتى يتجانس المحلول ويتعرض لأكبر شدة ضوئية ممكنة ، ونقوم في كل مرة بأخذ عينة مقدار 10ml خلال

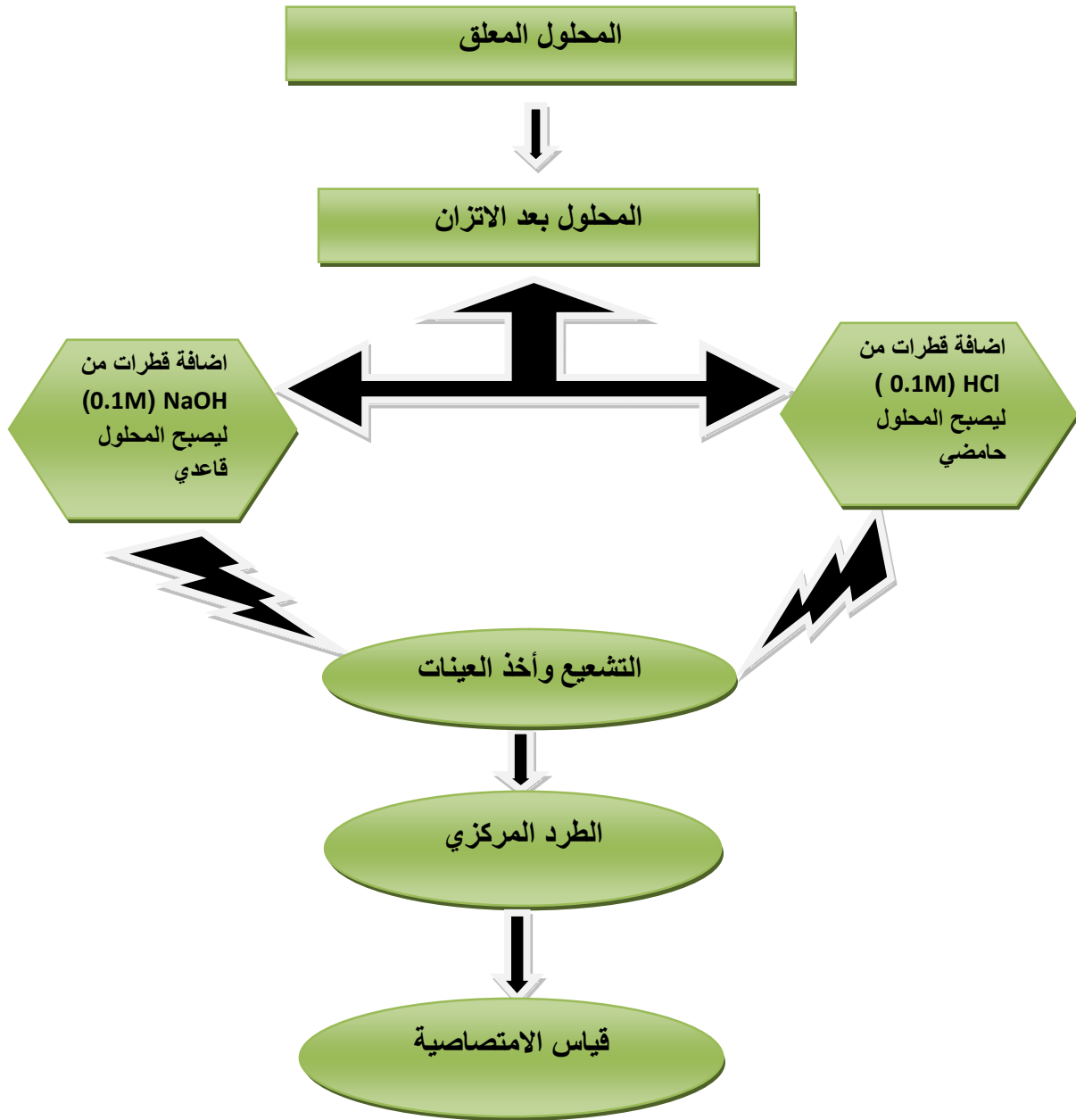
فترات زمنية متساوية (10 دقائق) من اجل تتبع حركية التفكك ثم بعد ذلك أخذنا العينات لجهاز الطرد المركزي لفصل الطور السائل عن الطور الصلب .  
ثم قمنا بأخذ السائل للتحليل بمطياف spectrophotomètre UV/visible لقياس امتصاصيته .  
خطوات المرحلة الثانية موضحة في الشكل 10.II.



الشكل 10.II: مخطط يوضح خطوات العمل في تحضير المحلول المعلق وتحليله

### المرحلة 3 :

قمنا بنفس خطوات المرحلة 2 إلا أننا قمنا بتغيير PH المحلول في كل حالة بإضافة قطرات من محلول HCL ذي تركيز 0.1M ليصبح المحلول حامضي , وقطرات من NaOH ذي التركيز 0.1M ليصبح المحلول قاعدي ثم وضع في كل مرة في جهاز التشيع ونكمل بنفس الخطوات السابقة ، خطوات هذه المرحلة موضحة في الشكل 11.II.



الشكل 11.II : مراحل دراسة تأثير الـ PH على حركية التفكك

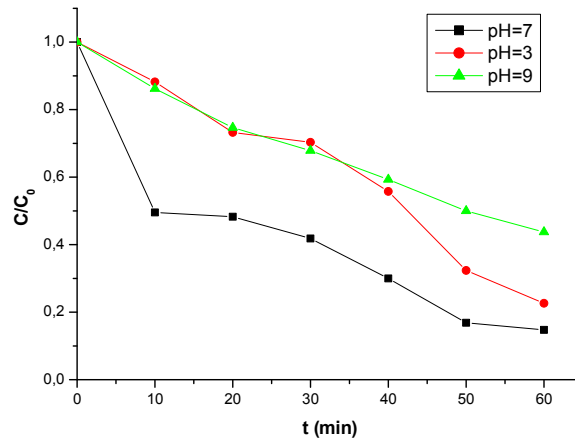
#### المرحلة 4:

نفس المراحل السابقة أعيدت مع كل اكسيد من الاكاسيد المستعملة (أكسيد التيتانيوم , أكسيد الزنك , أكسيد الموليبيدينوم )

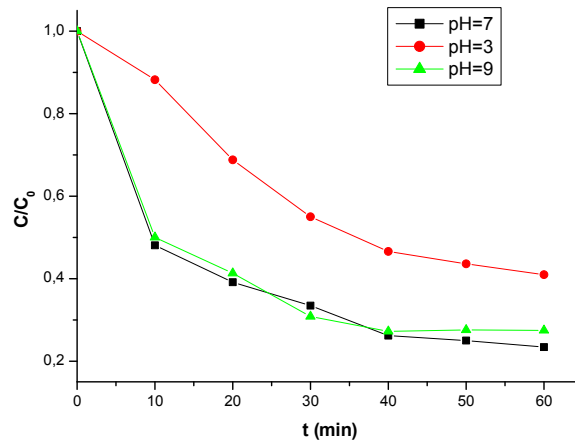
# الفصل الثالث النتائج و المناقشة

## 1.III. المقارنة بين الاوساط في الاكاسيد الثلاثة :

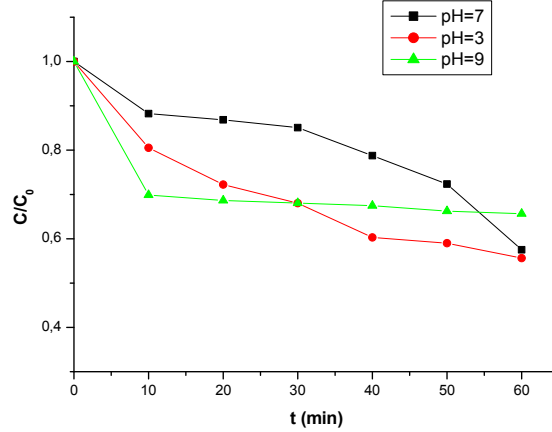
ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  أبدى فعالية عالية في تفكيك الملوث مقارنة بالأوكسيدين  $ZnO$  و  $MoO_3$  حيث أعطى أعلى نسبة للتفكك في الوسط المتعادل والتي وصلت الى 85,25% أما في الوسط الحامضي و الوسط القاعدي فكانت نسب التفكك 77,37% و 56,28% على الترتيب والشكل 1.III يوضح هذه النتائج.

الشكل 1.III : حركية تفكك الملوث في وجود  $TiO_2$  .

أما اوكسيد الزنك  $ZnO$  فقد حقق أعلى نسبة تفكك في الوسط المتعادل والتي بلغت 76,60% أما في الوسط الحامضي و الوسط القاعدي فكانت نسب التفكك اقل حيث كانت 59,53% و 72,53% على الترتيب والشكل 2.III يوضح ذلك.

الشكل 2.III : حركية تفكك الملوث في وجود  $ZnO$  .

أقل فعالية أباها أو أكسيد الموليبدينيوم  $\text{MoO}_3$  والتي لم تتجاوز 50% في جميع الاوساط واعلى فعالية له كانت في الوسط الحامضي والتي بلغت 44,37% والشكل 3.III يوضح هذه النتائج.



الشكل 3.III : حركية تفكك الملوث في وجود  $\text{MoO}_3$ .

جميع نسب التفكك المذكورة أعلاه محسوبة بناء على نتائج التفكك المتحصل عليها والمحققة بعد 60 دقيقة من التشعيع ، كل هذه النسب ملخصة في الجدول 1.III

نسبة تفكك الملوث %			الوسط
ZnO	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	
76,60	42,48	85,25	متعادل
59,03	44,37	77,37	حامضي
72,53	34,35	56,28	قاعدي

الجدول 1.III : نسب تفكك الملوث

يمكن أن نفسر النسب الضعيفة التي أباها  $\text{MoO}_3$  الى هذا الاوكسيد وبالرغم من أنه شحيح الذوبان في الماء إلا أنه ينحل في الماء ليعطي حمض الموليبيديك  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  وهذا مايقبل من تركيزه في المحلول وبالتالي يؤدي الى فعالية أقل.

والملاحظ أن أعلى نسبة للتفكك حققها أو أكسيد الموليبدينيوم كانت في الوسط الحامضي والتي بلغت 44,37% وذلك لأن  $\text{MoO}_3$  تكون له اقل نسبة انحلال في هذا الوسط مقارنة بالوسطين القاعدي والمتعادل.

كما أن أعلى نسبة حققها الاوكسيدات ZnO و TiO<sub>2</sub> كانت في الوسط المتعادل ويمكن تفسير ذلك بأن شوارد  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  في الوسط الحامضي والوسط القاعدي على الترتيب تثبط عملية الاكسدة

و عملية الارجاع اللتان تحدثان على منطقتين مختلفتين من سطح نصف الناقل (الاو كسيد) ولذلك النسبة الاكبر للتفكك كانت في الوسط المتعادل.



خلاصة عامة

في هذا البحث قمنا بدراسة مقارنة لفعالية الحفز الضوئي لثلاث أكاسيد معدنية هي ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وأكسيد الزنك  $ZnO$  وأكسيد الموليبدينيوم  $MoO_3$  في تفكيك البلور البنفسجي باعتباره أحد الملوثات العضوية ، كما أن هذه الأكاسيد الثلاثة مصنفة على أنها أنصاف نواقل تتميز بفجوات طاقة تدخل ضمن المجال المرئي وفوق البنفسجي يخولها أن تستخدم كمحفزات ضوئية .

تم الاقتصار في هذا البحث على دراسة أثر pH الوسط على نسبة التفكك للملوث في وجود هذه المحفزات الضوئية (الأكاسيد) كل على حده وذلك في وسط متعادل  $pH=7$  ووسط حامضي  $pH=3$  ووسط قاعدي  $pH=9$ .

ومن خلال ما تم الحصول عليه من نتائج تأكد لدينا ما يلي :

- ✓ أعلى نسبة تفكك تحققت في وجود  $TiO_2$  والتي بلغت %85,25 في الوسط المتعادل.
- ✓  $MoO_3$  أبدى فعالية أقل مقارنة بالأكاسيد  $TiO_2$  و  $ZnO$  في جميع الاوساط والتي لم تتجاوز %50 .
- ✓ pH الوسط لها أثر واضح على نسبة التفكك.

كما أننا نأمل أن نتمكن مستقبلا من اتمام هذا البحث وذلك بدراسة أثر العوامل الأخرى على نسبة تفكك الملوث مثل تركيز المحفز و تركيز الملوث ودرجة الحرارة حتى نتمكن من تحديد الشروط المثالية التي يتم فيها إزالة الملوث إزالة تامة (معدنة الملوث) وفي أقل وقت ممكن.

المراجع

قائمة المراجع

- [1] الزهراء اسماعيل حسن " التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز " مذكرة بكالوريوس - جامعة القادسية - بغداد - العراق - كلية العلوم - قسم علوم الكيمياء 1438 هـ / 2017 ص 8
- [3] بشرى احمد عزي كاتب " تحضير ودراسات طيفية على بعض اصباغ الستاير ايل الجديدة " مذكرة الماجستير في العلوم جامعة الملك عبد العزيز جدة المملكة العربية السعودية - قسم الكيمياء - كلية العلوم 1428 هـ / 2007 م ص 1
- [7] ذ.هدى كاضم عوض "طرق الفصل الحديثة في التحليل الكيمائي " جامعة بغداد - العراق - كلية التربية تاريخ النشر 1985 ص 353...431
- [8] دكتور نصر الحايك "مدخل الى كيمياء السطوح " , دار ابيلوس سنة 1989 م ص 172....157
- [9] ديمه شحادة , محمد شهير هاشم , فرانسوا قره بيت , " دراسة تفكيك بعض المضادات الحيوية في المياه العادمة باستخدام تقنية الاكسدة الضوئية الحفزية " جامعة دمشق للعلوم الاساسية المجلد (28) العدد الثاني 2012 الجزء السابع 2011 ص 323.324.325
- [10] قصى عدنان نعمة "تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO-Au/MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري "مذكرة الماجستير في علوم الكيمياء 2005 " جامعة القادسية - كلية التربية قسم الكيمياء 1438 هـ / 2017 م ص 7.8.9.10
- [11] بشرى رحمة ايمام " مصابيح الانارة واستخداماتها في المنازل والمصانع " جامعة ام درمان الاسلامية - السودان - كلية العلوم الهندسية - قسم الهندسة الكهربائية والالكترونية ص 1.2.3.4.6
- [12] ميادة عيسى ، محمد شهير هاشم ، محمد علي المنجد ، فرانسوا قره بيت " نزع الاصبغة من مخلفات المياه الصناعية لمصانع النسيج بتقانة التحطيم الحفزي الضوئي " الجزء الثاني " مجلة جامعة دمشق للعلوم الاساسية المجلد (20) . العدد الاول . 2004 . تاريخ النشر 10/2/2003 ص 205

[ 2] Aliouche Sichem "Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux" Mémoire de magister en chimie Université Mentouri - Constantine (2007)p (3-4-11).

[4] <https://ar.Wikipedia.org/wik> 18/9/2016; 9:29

[5] Reinhardt. C ;Travis, A.S.,” Heinrich Caro and the creation of modern chemical industry";(2000), p:208-209

[6 ]Tafer Radia " Photodégradation direct et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azotique)" Mémoire de magister chimie Université Mentouri - Constantine (2007).

[13] Piscopo . A . "Chimie solaire et traitements photocatalytique des eaux polluées" Thèse de doctorat, Université de Metz,(2002),p 9-11

[14] <https://fr.wikipedia.org/wik>

**ملخص :** يهدف هذا العمل الى المساهمة في دراسة فعالية الحفز الضوئي الكيميائي لثلاث أكاسيد معدنية وهي أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وأوكسيد الزنك  $ZnO$  وأوكسيد الموليبدينيوم  $MoO_3$  في تفكيك ملوث عضوي (البلور البنفسجي) .

تم الاعتماد في هذا البحث على تقنية التحليل الطيفي بمطيافية المرئي وفوق البنفسجي لتتبع حركية تفكك الملوث ، أظهرت النتائج فعالية عالية لـ  $TiO_2$  في الوسط المتعادل: 85,25% ثم تبعه  $ZnO$  بفعالية بلغت 76,60% في الوسط المتعادل أما  $MoO_3$  أبدى فعالية أقل مقارنة في جميع الاوساط والتي لم تتجاوز 50% .

**الكلمات الدالة:** فعالية الحفز الضوئي الكيميائي ، أكاسيد معدنية ، ملوث عضوي، البلور البنفسجي.

**Abstract :** this work is a contribution to study the photocatalytic activity of three mineral oxides: Titanium oxide  $TiO_2$  , Zinc oxide  $ZnO$  and Molybdenum oxide  $MoO_3$  on the degradation of organic pollutant (crystal violet) in aqueous medium.

In this research, UV/Visible spectroscopy were used to track the kinetics of the degradation of the pollutant, The results showed a high efficiency of  $TiO_2$  in the neutral medium: 85.25% followed by  $ZnO$  at 76.70% in the neutral medium,  $MoO_3$  showed less efficiency in all mediums, which did not exceed 50% .

**Key words:** photocatalytic activity, mineral oxides, pollutant, crystal violet.

**Résumé:** Ce travail est une contribution à l'étude de l'activité photocatalytique de trois oxydes minéraux: l'oxyde de titane  $TiO_2$ , l'oxyde de zinc  $ZnO$  et l'oxyde de molybdène  $MoO_3$  sur la dégradation du polluant organique (Cristal violet) en milieu aqueux.

Dans cette recherche, la spectroscopie UV / Visible a été utilisée pour suivre la cinétique de la dégradation du polluant. Les résultats ont montré une haute efficacité du  $TiO_2$  dans le milieu neutre: 85,25% suivi de  $ZnO$  à 76,70% dans le milieu neutre,  $MoO_3$  a montré moins d'efficacité dans tous les milieux, qui ne dépassait pas 50%.

**Mots clés :** activité photocatalytique, oxydes minéraux, polluant, cristal violet.