

جامعة قاصدي مرياح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة ماستر أكاديمي
المجال : علوم المادة
الفرع : الكيمياء
التخصص : كيمياء المحيط
من إعداد الطلبة :
بن حديد عبد الهادي
بن ناجي فاطمه الزهره
بعنوان :

إزالة ملوث عضوي في وسط مائي بطرق الأكسدة المتقدمة
Elimination of organic pollutant in aqueous medium by the advanced oxidation processes

نوقشت بتاريخ : 2019/6/25 أمام اللجنة المكونة من السادة :

رئيسا	أستاذ محاضر " ب " جامعة ورقلة	د. زيبيدي عمار
مناقشا	أستاذ محاضر " أ " جامعة ورقلة	د. بن منين عبد القادر
مؤطرا	أستاذ محاضر " ب " جامعة ورقلة	د. علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية : 2019/2018

شكر وتقدير

" كن عالما .. فان لو تستطيع فكن متعلما ، فان لو تستطيع فأحب العلماء ، فان لو تستطيع فلا

ترغصهم "

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 .

" الله جل جلاله "

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ... ونصح الأمة ... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

" سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم "

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى
عبارات الشكر الجزيل والتقدير إلى من شرفنا بإشرافه على مذكرة بحثنا الأستاذ الدكتور
"ملاوي محمد الفتاح" الذي لن تكفي حروفه هذه المذكرة لإيقانه حقه بصبره الكبير علينا ،
ولتوجيهاته العلمية التي لاتقدر بثمن ، والتي ساهمت بشكل كبير في إتمام واستكمال هذا
العمل ، وأتوجه بالشكر إلى كل الأساتذة لقبولهم لمناقشة هذه المذكرة الأستاذ "حجاج محمد
" رئيس لجنة المناقشة ، والأستاذ " محمد القادر بن مهين " مناقشا .

كما نتوجه بخالص شكرنا إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز وإتمام هذا
العمل ، إلى الذين كانوا عوناً لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في
طريقنا ، إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسميلات والمعلومات فلم
منا كل الشكر اخص منهم الأستاذة ابتسام ، وأعضاء فريق البحث بمخبر الكيمياء بجامعة
قاصدي مرباح ورقلة ، واخص بالذكر " رمضان مكاوي " الذي مد لنا يد العون ومسؤول
المناخز بكلية علوم الطبيعة والحياة .

" ربي أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ والدي ، وإن العمل حالها ترضاه

وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين "

الإهداء

إلى لغة النور التي عبرت بي نحو الأمل ، إلى الذي اتسع قلبه ليحمل حلمي حين ضاقت الدنيا ، فرؤوض الصعاب من اجلي ، وسار في حلقة الدرب ليغرس معاني النور والسخاء في قلبي، إلى الذي على التقى رباني وإلى الهدى أرشدني وانفق علي من طيب الحلال ، وعلمي معنى أن نعيش من اجل الحق والعلم لنظل أحياء حتى وان فارقت أرواحنا أجسامنا ولطالما اشتاقت عيناه لرؤيتي متقلدا لشهادة الماستر وهاهي قد أينعت الآن لأضعها بين أيديكم :

" أبي الغالي أطال الله في عمرك "

إلى التي تتسارع الكلمات لتخرج معبرة عن مكنون ذاتها ، إلى كنز المحبة إلى التي يشتهي اللسان نطقها، إلى من لا نظرة في الحب والحنان مثل نظرتها وترف العين لوحشتها إلى من تخشع الأحاسيس لذكرها، ويرتجف كبدي لما ابتعدت عنها، إلى من ظلت تنتظر بشوق ثمرة نجاحي، إلى التي بجوار المهدي سهرت وان مرضت يقينا قد مرضت ، طالما كانت دعواتها عنوان دربي وتبقى أمنياتي على وشك التحقق طالما يدها في يدي لك يا والدتي الحبيبة ياسيدة القلب والحياة اهديكي رسالتي لتهديني الرضا والدعاء، إليك :

" أمي الحبيبة أطال الله عمرك "

إلى من نكن لهم صدق الحب والوفاء والحنان ، إلى من جمعهم معنا ظلمة الرحم وإلى من نعيش في ظل وجودهم إخوتي وأخواتي لمساعدتهم لي بكافة الأساليب

إلى الإخوة والأخوات ، إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء ، إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت ، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت ، إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني كيف لا أضيعهم ، إليكم : أصدقائي

إلى من ذكره قلبي ولم يكتبه قلبي

إلى كل من علمني حرفا

إلى من جمعني بهم منبر العلم

إلى كل من عرفت وصادقت وأحببت

إليكم جميعاً أهدي هذا العمل

عبد الهادي

ظلمة الزمن

الصفحة	العنوان	الرقم
		إهداء
		شكر وتقدير
1		مقدمة
الجزء النظري : بحث توثيقي		
الفصل الأول : طرق الأكسدة المتقدمة (AOPs)		
3	مقدمة	1.1
4	عمليات الأكسدة المتقدمة	2.1
4	عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية	1.2.1
5	طرق الأكسدة الضوئية المتجانسة	1.1.2. 1
5	نظام O ₃ /UV	1.1.1.2. 1
6	العناصر الرئيسية نظام O ₃ /UV	1.1.1.1.2. 1
6	إيجابيات وسلبيات نظام O ₃ /UV	2.1.1.1.2. 1
7	نظام ال O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	2.1.1.2.1
7	نظام الأشعة فوق البنفسجية في الفراغ VUV	3.1.1.2.1
8	نظام H ₂ O ₂ / UV	4.1.1.2. 1
8	نظام الفوتو فنتون	5.1.1.2.1
9	طرق الأكسدة الضوئية غير المتجانسة	2.1.2. 1
11	طرق الأكسدة الكيميائية غير الضوئية	2.2.1
11	الأوزون مع pH>8.5	1.2.2.1
11	نظام ال O ₃ /H ₂ O ₂	2.2.2.1
12	إيجابيات وسلبيات نظام O ₃ /H ₂ O ₂	1 .2.2.2.1
12	نظام الفنتون	3.2.2.1
13	إيجابيات وسلبيات نظام الفنتون	1 .3.2.2.1

13	نظام الأوزون / محفز	4.2.2.1
المراجع		
الفصل الثاني: التفكك الضوئي		
14	مقدمة	1.11
14	الكيمياء الضوئية	2.11
14	المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية	1.2.11
15	مصادر الأشعة فوق البنفسجية	1.1.2.11
16	امتصاص الضوء	2.1.2.11
18	التفكك الضوئي للملوثات	3.11
18	التفكيك الضوئي المباشر	4.11
19	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز	5.11
19	التحفيز الضوئي	6.11
19	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس	7.11
20	التفكك الكيميائي الضوئي غير المتجانس	8.11
21	ثاني أكسيد التيتانيوم TiO ₂	9.11
22	خصائص ثنائي التيتانيوم TiO ₂	1.9.11
المراجع		
الفصل الثالث : الأصباغ والملونات		
24	مقدمة	1.111
25	تعريف الأصباغ	2.111
25	بنية الأصباغ	3.111
26	تصنيفات الأصباغ	4.111
26	التصنيف الكيميائي	1.4.111
27	الأصباغ النيلية	1.1.4.111
27	أصباغ ال phthalocyanines	2.1.4.111
27	أصباغ ال Xanthen	3.1.4.111
28	أصباغ ال Anthraquinonique	4.1.4.111

28	أصباغ الآزو	5.1.4.III
28	أصباغ ثلاثي فينيل ميثان	6.1.4.III
29	الأصباغ المنترنة والنتروزية	7.1.4.III
29	تصنيف الأصباغ حسب مجالات تطبيقاتها	2.4. III
29	الأصباغ الفلزية	1.2.4.III
29	الأصباغ المباشرة	2.2.4.III
29	الأصباغ القاعدية و الكاتيونية	3.2.4.III
29	الأصباغ الحمضية والأيونية	4.2.4.III
29	الأصباغ الحريرية	5.2.4.III
30	الأصباغ الكبريتية	6.2.4.III
30	الأصباغ التفاعلية	7.2.4.III
30	الأصباغ المشتتة	8.2.4.III
30	الأصباغ الصلبة	9.2.4.III
30	أصباغ التايازين	10.2.4.III
31	الأصباغ المدروسة	5.III
31	أزرق المثيلين (BM)	1.5.III
31	مشتقات ازرق المثيلين (BM)	1.1.5.III
32	استخدامات مركب زرق المثيلين (BM)	2.1.5.III
32	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لازرق المثيلين	3.1.5.III
33	نتائج التحاليل التجريبية ل (BM)	4.1.5.III
33	درجة سمية مركب ازرق المثيلين	5.1.5.III
34	تأثير الأصباغ على البيئة	6.III
34	نقص الأكسجين	1.6.III
34	التغير في الخصائص الفيزيائية	2.6.III
35	التراكم الإحيائي	3.6.III
35	الطفرات المسرطنة	4.6.III
36	طرق معالجة المواد العضوية والأصباغ الملوثة للمياه	7.III
36	الطرق البيولوجية	1.7.III

36	الطرق الفيزيائية والفيزيوكيميائية	2.7.III
36	الطرق الكيميائية	3.7.III
المراجع		
الفصل الرابع : طرق التحليل		
38	المواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة	IV
38	المواد المستعملة	1.IV
39	الأجهزة المستخدمة	2.IV
41	تحضير المحاليل	3.IV
42	خطة العمل	4.IV
42	المرحلة الأولى (تحضير المحاليل القياسية)	1.4.IV
43	المرحلة الثانية (تحضير المحلول المعلق)	2.4.IV
45	المرحلة الثالثة (تعديل درجة pH المحلول)	3.4.IV
46	المرحلة الرابعة (إضافة H ₂ O ₂ للمحلول)	4.4.IV
الفصل الخامس : النتائج والمناقشة		
47	الدراسة الطيفية لأزرق المثلين	1.V
48	أكسدة أزرق المثلين بطريقة التفكك الضوئي المحفز	2.V
48	دراسة تأثير قيم الـ pH	1.2.V
49	أ) في الوسط المعتدل pH=6.59	
50	ب) في الوسط الحامضي pH=3	
50	ج) في الوسط القاعدي pH=8	
51	المقارنة بين سرعة التفكك للوسط الحامضي والمعتدل والقاعدي	2.2.V
52	دراسة تأثير الـ H ₂ O ₂	3.2.V
53	الخلاصة العامة	

قائمة الأشكال

الصفحة	العناوين	الأشكال
3	عدد الأبحاث التي تناولت طرق الأكسدة المتقدمة بالدراسة خلال الفترة الممتدة ما بين 1988-2012	الشكل (1-1)
9	عملية الفوتوفنتون	الشكل (1-2)
10	عدد الأبحاث والتجارب بالمحفز TiO_2 بالدراسة خلال الفترة الممتدة ما بين 1988-2012	الشكل (1-3)
15	التوزيع الطيفي لمصابيح الزئبق المنخفض الضغط والعالي الضغط	الشكل (1-11)
16	مخطط جابلونسكي	الشكل (1-2)
20	مخطط آلية التفاعل في وجود ال TiO_2	الشكل (1-3)
21	مخطط الظواهر الناتجة عن إثارة جزيئه TiO_2 بواسطة الضوء	الشكل (1-4)
23	الشكل البلوري لأنواع شبه موصل TiO_2 (a)الانتيز - (b)الروتايل - (c) بروكايت	الشكل (1-5)
23	مقارنة طيف الشمس وطيف الامتصاص من TiO_2	الشكل (1-6)
26	قيمة معامل الانطفاء بدلالة الطول الموجي	الشكل (1-11)
27	الصيغة الكيميائية للأصباغ النيلية	الشكل (1-2)
27	الصيغة الكيميائية لأصباغ phtalocyanine	الشكل (1-3)
27	الصيغة الكيميائية لأصباغ ال Xanthen	الشكل (1-4)
28	الصيغة الكيميائية لأصباغ ال Anthraquinonique	الشكل (1-5)

قائمة الأشكال

28	الصيغة الكيميائية لأصباغ الأزو	الشكل (III-6)
28	الصيغة الكيميائية لأصباغ ثلاثي فينيل ميثان	الشكل (III-7)
29	الصيغة الكيميائية للأصباغ المنترته والنتروزية	الشكل (III-8)
30	الصيغ الكيميائية الثلاثة لمركب التيازين	الشكل (III-9)
31	مخطط عملية تحضير مركب ازرق الميثيلين	الشكل (III-10)
34	تأثير الأصباغ العضوية على الكائنات الحية	الشكل (III-11)
35	تراكم الملوثات العضوية الثابتة في الكائنات الحية.	الشكل (III-12)
37	قيمة الـ DCO بالمقارنة ما بين طرق المعالجة	الشكل (III-13)
37	عمليات وطرق توليد جذر الهيدروكسيل $\cdot\text{OH}$	الشكل (III-14)
38	جهاز pH metre	الشكل (IV-1)
39	جهاز الطرد المركزي	الشكل (IV-2)
39	جهاز مطيافية المرئي وفوق البنفسجي	الشكل (IV-3)
40	جهاز التشعيع	الشكل (IV-4)
41	المفاعل الضوئي	الشكل (IV-5)
41	جهاز الرج المغناطيسي	الشكل (IV-6)
41	أرلينات تحتوي على المحاليل القياسية والمحلل الأم	الشكل (IV-7)
42	خطوات العمل في تحضير المحاليل القياسية لـ BM	الشكل (IV-8)
43	الخطوات العملية للتفكيك الضوئي المحفز للملوث (MB)	الشكل (IV-9)
44	خطوات العمل في تحضير المحلول المعلق وعملية التشعيع المطبقة عليه	الشكل (IV-10)
45	مخطط مراحل دراسة تأثير الـ pH على حركية تفكك الملوث	الشكل (IV-11)
46	مخطط دراسة تأثير بيرو كسيد الهيدروجين على حركية تفكك الملوث	الشكل (IV-12)

قائمة الأشكال

47	C= M، pH=5.85 عند 10^{-4}	الشكل (1-V)
48	منحنى المعايرة لأزرق الميثيلين بمطيافية المرئي وفوق البنفسجي	الشكل (2-V)
48	عينات من المحاليل القياسية السبعة	الشكل (3-V)
49	تفكك الملوث العضوي (MB) في الوسط المعتدل pH= 6.59	الشكل (4-V)
50	تفكك الملوث العضوي (MB) في الوسط الحامضي pH= 3	الشكل (5-V)
50	تفكك الملوث العضوي (MB) في الوسط القاعدي pH= 8	الشكل (6-V)
51	مقارنة سرعة تفكك أزرق الميثيلين في 3 أوساط مختلفة لل pH	الشكل (7-V)
52	سرعة تفكك الملوث في وجود وغياب ال H_2O_2 عند pH =6.59	الشكل (8-V)

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
4	جهود بعض المؤكسدات الكيميائية	الجدول (1-1)
6	المقارنة بين تكاليف بعض التجارب حسب كل عملية	الجدول (2-1)
7	المقارنة بين تكاليف بعض التجارب حسب كل عملية	الجدول (3-1)
22	الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل TiO_2	الجدول (1-11)
22	الأشكال البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2	الجدول (2-11)
24	العناصر الكيميائية لمجموعتي chromophore et auxochrome	الجدول (1-111)
26	الأطوال الموجية للألوان الممتصة والمنعكسة	الجدول (2-111)
32	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين	الجدول (3-111)
33	الخصائص والمميزات البلورية لأزرق الميثيلين	الجدول (4-111)
36	قائمة الأصباغ الممنوعة حسب المواصفات والمقاييس الدولية	الجدول (5-111)
40	بعض خصائص الأجهزة المستعملة	الجدول (1-1111)

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
MB	ازرق الميثيلين
AOPs	طرق الأكسدة المتقدمة
UV	الأشعة فوق البنفسجية
UV-Vis	الأشعة فوق البنفسجية - المرئية
Abs	الامتصاصية
A_0	الامتصاصية في اللحظة $t = 0$
C	تركيز ازرق الميثيلين في اللحظة t
C_0	التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين
ϵ	معامل التفكك المولي
λ	الطول الموجي (nm)
h^+	ثقب موجب
pH	الأس الهيدروجيني
$\cdot OH$	الجذر الهيدروكسيلي
$R\cdot$	جذر عضوي
t	وقت تفكك الملوث بالدقيقة
V	حجم المحلول
TiO ₂	ثاني أكسيد التيتانيوم
H ₂ O ₂	بيروكسيد الهيدروجين
e^-	إلكترون
h^+	ثقب موجب
BV	حزمة التكافؤ
BC	حزمة التوصيل
V	فولط
Nm	نانومتر
E^0	الجهد القياسي أكسدة/إرجاع
DCO	الطلب الكيميائي الأوكسيجيني
T	درجة الحرارة

مقدمة عامة

المقدمة العامة :

ترتبط أغلب نشاطات الإنسان بالمياه النظيفة ، وبالرغم من أن الماء يعتبر مورد متجدد إلا أن كثرة عوامل التلوث من حولنا أدت إلى تلوث مصادر الماء من بحار وانهار وآبار وكذلك مياه جوفية مما جعلها غير صالحة لاستعمالات واحتياجات الإنسان أو الحيوان أو النباتات ، كما يؤدي هذا التلوث إلى تناقص تدريجي لمياه الشرب في العالم ، و تمثل مشكلة السيطرة على التلوث في الوقت الحاضر واحدة من أهم المشاكل التي يواجهها الباحثون [1].

ترتفع نسبة الملوثات العضوية في المياه نتيجة لطرح المياه الملوثة الناتجة عن التصريفات المنزلية والصناعية وكذلك الملوثات الناتجة عن الزراعة كالأسمدة الكيميائية التي تتسبب في تدهور نوعية المياه مما يؤثر على البيئة و صحة الإنسان والكائنات الحية بصفة عامة .

تتميز المياه الملوثة غالبا بلون غامق ومحتوى عال من المتطلب الكيميائي الأكسجيني DCO والمتطلب البيولوجي للأوكسجين DBO وقيم مختلفة من PH تتدرج ضمن مدى (2 - 10) [1] ، وتعتبر الأصباغ من بين هذه الملوثات العضوية حيث يقدر الإنتاج العالمي لها حوالي 1000 000 طن من الملونات المختلفة سنويا ، وتمثل الأصباغ الأزوتية الفئة الأكثر أهمية من الأصباغ الاصطناعية المنتجة في جميع أنحاء العالم بنسبة (60 % - 70 %) ، كما أنها تشكل أيضا % 50 من جميع الملونات التجارية ، تستعمل في مختلف أنواع الصناعة مثل المنسوجات (الأنسجة) - الورق [2].

ومن بين هذه الأصباغ نذكر أزرق المثلين الذي يعد كعامل قليل السمية لكنه يمكن أن يسبب آثار ضارة مختلفة ، كما يستخدم بجرعات اقل من 7mg / kg فإذا تعدى الجرعة المسموح بها قد يسبب أضرار تؤثر على الإنسان كالغثيان وآلام في البطن والارتباك .

تمت معالجة هذه الملوثات بالطرق التقليدية والتي تصنف إلى ثلاثة أصناف : كيميائية ، بيولوجية ، فيزيائية . نذكر على سبيل المثال عملية المعالجة الهوائية من طرق المعالجة البيولوجية تؤدي إلى إنتاج كميات من الحمأة البيولوجية ، هذه الطرق ليست فعالة بدرجة كبيرة حيث تشكل النفايات السائلة تهديدا كبيرا على البيئة حتى بعد معالجتها بهذه الطرق التي تنتج عنها مواد سامة ، ولذلك يجب معالجتها علاجا فعالا من خلال تطبيق طرق الأكسدة المتقدمة [1] ، حيث أكد (Glaz et Al) في عام 1987 على أن طرق الأكسدة المتقدمة (AOPs) يمكن استعمالها كطرق لمعالجة المياه و يعتمد مبدؤها على توليد جذور الهيدروكسيل بكمية كافية ، هذه الأخيرة لها القدرة على تنقية المياه لأنها تعتبر مؤكسد قوي يتفاعل مع جميع المركبات العضوية [3] .

خلال العقدين الأخيرين زاد اهتمام العلماء والباحثين بهذا النوع من طرق الأكسدة وتركز استعمالها في معالجة المياه المستعملة ، ومن بين هذه الطرق نذكر التحفيز الضوئي وهو جزء من طرق الأكسدة المتقدمة (AOPs) التي تعمل في درجة حرارة المحيط ، وهي تقنية واعدة تسمح بتمعدن العديد من الملوثات مما أدى إلى زيادة الاهتمام بها بشكل واضح خلال السنوات الأخيرة [4].

في التحفيز الضوئي غالبا ما يتم استعمال شبه موصل (نصف ناقل) يكون قادرا على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ليكون سطحه مسرحا لتفاعلات أكسدة وإرجاع ينجم من خلالها مركبات ذات قدرة عالية على الأكسدة، ويعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) نصف الناقل الأكثر كفاءة، ويكون على الأغلب في شكل انتاز الذي يتطلب التنشيط في الأشعة فوق البنفسجية القريبة ($\lambda < 380\text{nm}$) لتكون قادرة على أكسدة جزء كبير من المركبات العضوية (الملوثات العضوية) إلى مركبات بسيطة وهي CO_2 و H_2O كأخر مرحلة للأكسدة، وباعتبار أن التحفيز الضوئي عملية فعالة في معالجة النفايات السائلة فإن هناك جزء كبير من الأبحاث الحديثة اهتمت بهذه التقنية من أجل تحسين أداء هذه العملية [5]. اعتمدنا في دراستنا هذه على طريقة التفكيك الضوئي للإزالة الجزئية أو الكلية للملوث العضوي وهو أزرق المثلين في الوسط المائي، وقد قسمنا مذكرتنا هذه إلى جزئين: جزء نظري وجزء عملي، تضمن الجزء النظري ثلاثة فصول في هذه الفصول الثلاثة الأولى قمنا ببحث توثيقي قدمنا من خلاله في الفصل الأول معلومات عن طرق الأكسدة المتقدمة، عمليات الأكسدة الكيميائية، طرق الأكسدة الضوئية المتجانسة، طرق الأكسدة الكيميائية غير الضوئية، وفي الفصل الثاني قمنا بتسليط الضوء على التفكيك الضوئي، الكيمياء الضوئية، المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية، التفكك الضوئي للملوثات، التفكك الكيميائي الضوئي المحفز، ثاني أكسيد التيتانيوم وخصائصه، والفصل الثالث تم التركيز فيه على الملونات والأصبغ قدمنا من خلاله تعريفا لأزرق المثلين واستخداماته، خصائصه، سميته، وطرق معالجته والمواد العضوية والأصبغ الملوثة للماء.

أما الجزء العملي فتضمن فصلين: الفصل الرابع يتعلق بالمواد والأجهزة والتقنيات المستخدمة خلال مراحل العمل، والفصل الخامس قمنا فيه بتحليل ومناقشة وتفسير النتائج العملية التي تم الحصول عليها.

المراجع العربية :

- [1] هديل خيون " الأوكسدة الضوئية المحتة للمحاليل المائية لمركبات التايازين " جامعة القادسية ، كلية التربية ، جمهورية العراق ، (2014). ص 38-40.

المراجع الأجنبية :

- [2] M. S. Aliouche " *Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV* "thèse de Doctorat. Univ. Mentouri – Constantine .Algerie (2017) , p 25- 40 ,42,43
- [3] B. David , R. Christian , J. Martin , G. Karl , E. Jorg , U.Hübner " *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review* " Journal homepage, Water Research 139 (2018) 118–131.
- [4] D. Fassler , U. Franke et K. Guenther " *Advanced techniques in UV-oxidation. In Proc- eur. Workshop Water Air Treatm* ". AOT, October 11–14, 1998, Lausanne, Switzerland, 26–27.
- [5] L. Mama " *Matériaux photocatalytique a base de TiO₂ et de zéolithe beta* " thèse de Doctorat Univ.Oran , (2011) .P 12.

الجزء النظري

الفصل الأول

طرق الأكسدة المتقدمة

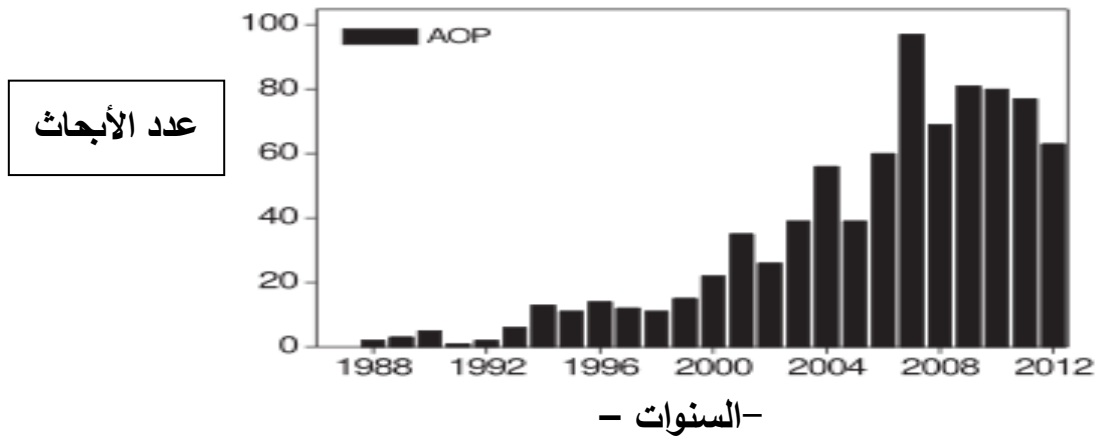
1. طرق الأكسدة المتقدمة (AOP) :

1.1 مقدمة :

طرق الأكسدة المتقدمة هي عمليات تحدث فيها تفاعلات كيميائية تنمي ز بتوليد عوامل مؤكسدة قوية قادرة على أكسدة المركبات الكيميائية ذات درجة الثبات العالية أمام عوامل الأكسدة الأخرى (مثل الملوثات العضوية الثابتة) حيث تكمن فعالية هذه العمليات عموماً في استعمال محفزات مناسبة أو استعمال الأشعة فوق البنفسجية UV ، والهدف في الكثير من عمليات الأكسدة المتقدمة هو استخدام عدة أنظمة لتوليد جذور الهيدروكسيل $\cdot\text{OH}$ والأنواع الأخرى مثل الجذور الكبريتية، هذه الجذور تعتبر ذات فعالية أكسدة عالية وهي قادرة على أكسدة جميع المركبات العضوية ، الجدول (1-1) يوضح جهود التأكسد لبعض هذه المؤكسدات [1].

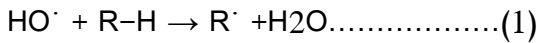
في عام 1987 أكد (Glaz et Al) على أن طرق الأكسدة المتقدمة يمكن استعمالها كطرق لمعالجة المياه حيث يعتمد مبدؤها على توليد جذور الهيدروكسيل بكمية كافية تسمح بالقدرة على تنقية المياه حيث اعتبر الجذر الهيدروكسيلي OH مؤكسد قوي يتفاعل مع جميع المركبات العضوية [2].

خلال العقدين الأخيرين زاد اهتمام العلماء والباحثين بهذا النوع من طرق الأكسدة وتركز استعمالها في معالجة المياه المستعملة [3]، وإزالة المركبات العضوية والملوثات بشكل عام مهما كانت قوتها ودرجة خطورتها حيث يوضح الشكل (1-1) عدد الأبحاث العلمية التي تناولت هذه الطرق بالدراسة خلال الفترة الممتدة ما بين سنة 1988 إلى 2012 [4].



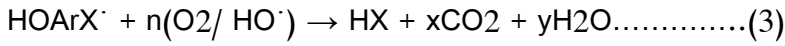
الشكل (1-1): عدد الأبحاث التي تناولت طرق الأكسدة المتقدمة بالدراسة خلال الفترة الممتدة ما بين 1988-2012

آلية عمل الجذور الهيدروكسيلية مع المركبات العضوية تعتمد على 3 طرق رئيسية: [4]:
 (1) عن طريق نزع ذرة الهيدروجين من المجموعات التالية (N-H , O-H أو C-H)

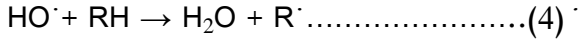


(2) عن طريق إضافة الكتروفيلية إلى الروابط (π) :

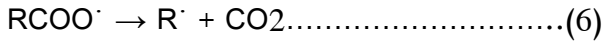
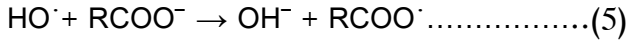




(3) عن طريق نقل الالكترونات :



في حالة الايونات العضوية مثل الكربوكسيلات فإننا نحصل على تشكيل الجذر RCOO^\cdot



الجدول (1-1): جهود بعض المؤكسدات الكيميائية عند $T=25^\circ\text{C}$. [4]

المؤكسد	قيمة جهد الأكسدة $E^\circ(\text{v})$
HO^\cdot	+2.81
O_3	+2.07
H_2O_2	+1.78
H_2O	+1.7
MnO_4^-	+1.67
ClO_2^-	+1.5
Cl_2	+1.36
O_2	+1.23

2.1 تنقسم عمليات الأكسدة المتقدمة إلى :

- عمليات أكسدة كيميائية ضوئية .
- عمليات أكسدة كيميائية غير ضوئية .

1.2.1 عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية : (Photochemical Oxidation Processes)

تعتبر الأكسدة التقليدية بواسطة الـ O_3 و HO^\cdot غير فعالة لأكسدة المركبات العضوية في جميع الأحوال. ففي بعض التفاعلات قد تكون نواتج الأكسدة غير المكتملة سامة وتكون خطورتها أكثر من المتفاعل الأصلي في حد ذاته . وأحيانا ما يكون تفكيك المركبات القوية ضد الأكسدة التقليدية بواسطة H_2O_2 و O_3 غير فعال لذلك وجب الاستعانة بالأشعة فوق البنفسجية UV [5] .

بعض أنظمة الأكسدة الكيميائية الضوئية :

- نظام (VUV)
- نظام UV/ H₂O₂
- نظام UV/O₃
- نظام UV/O₃/ H₂O₂
- نظام Photo-Fenton (Fe⁺² / H₂O₂/UV)
- نظام SnO₂/UV
- نظام TiO₂/UV
- نظام TiO₂/ H₂O₂/UV

1.1.2.1 طرق الأكسدة الضوئية المتجانسة :

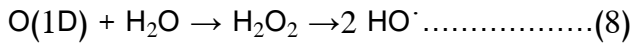
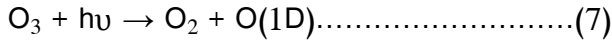
(Homogeneous photochemical oxidation processes)

تتكون الأكسدة الضوئية المتجانسة من عدة طرق هي :

1.1.1.2.1 نظام O₃/UV :

الأوزون يمتص في الـ UV بسهولة في الطول الموجي (254 nm) حيث ينتج الـ H₂O₂ الذي بدوره ينتج

الجذر HO[•] وفق المعادلتين (7) و (8) :



تولد مصابيح الزئبق منخفضة الضغط الشائعة أكثر من 80% من الطاقة فوق البنفسجية في هذا الطول الموجي. لذلك يبدو

أن التحلل الضوئي للأوزون يعتبر وسيلة مكلّفة لصنع بيروكسيد الهيدروجين الذي يتم تحوله فيما بعد إلى جذور OH[•] ،

وعلى الرغم من أن التفكك الكيميائي الضوئي لـ H₂O₂ هو من الناحية النظرية أبسط طريقة لإنتاج جذور الهيدروكسيل ،

فإن الامتصاص الجزيئي المنخفض بشكل استثنائي لـ H₂O₂ عند 254 نانومتر (20 M⁻¹.cm⁻¹) يحد من العائد OH[•]

في المحلول. يوضح الجدول (1-2) أن التحلل الضوئي للأوزون ينتج عنه جذور أكثر من عملية UV / H₂O₂.

يمكن زيادة امتصاصية H₂O₂ باستخدام مصابيح الأشعة فوق البنفسجية مع الإخراج بأطوال موجية أقل. في الممارسة

العملية ، فإن متطلبات الطاقة للأشعة فوق البنفسجية في عملية التحلل الضوئي للأوزون تكون في نطاق الواط مقابل

الكيلو واط للتحليل الضوئي لـ فوق أكسيد الهيدروجين.

الجدول (2-1): نسبة تشكل الجذر الهيدروكسيلي HO[·]

المؤكسد	معامل الامتصاص المولي ε عند (254 nm) بوحدة (M ⁻¹ cm ⁻¹)	النسب المولية	المرودود الكمي (نسبة HO [·] المتشكلة الى عدد الفوتونات الواردة)
H ₂ O ₂	20	H ₂ O ₂ → 2HO [·]	0.09
O ₃	3300	3O ₃ → 2HO [·]	2.00

إذا كانت المحاليل المائية تحتوي على مركبات عضوية تمتص ضوء الأشعة فوق البنفسجية بقوة ، فإن الأشعة فوق البنفسجية عادة لا تعطي أي تأثير إضافي للأوزون بسبب حجب الأوزون من الأشعة فوق البنفسجية عن طريق هذه المركبات مثل الفينول ، 5 ميثيل ريسورسينول ، إكسيلينول ،... إلخ. على الرغم من أن المركبات الفينولية (الفينول ، بارا كريسول ، P-cresol ، 2، 3-xyleneol، 3، 4-xyleneol) قابلة للأكسدة بسهولة بواسطة الأوزون ، إلا أن التمدن الكامل إلى CO₂ و H₂O غير شائع باستخدام نظام O₃ / UV ، يمكن تحقيق تمدن كامل للمركبات العضوية ذات السلاسل الجزيئية القصيرة مثل (glyoxal ، glyoxylic acid ، oxalic acid ، formic acid) . [2].

1.1.1.2. ا العناصر الرئيسية لتشغيل نظام ال O₃/UV :

- مصابيح ال UV , مصابيح سليفيس (Sleeves) ومصابيح نظام cleaning .
- مولدات و موزعات الاوزون .
- مراقب نسبة الاوزون .
- محلل الاوزون .
- خزان الأكسجين الذائب في الماء أو الهواء المضغوط .
- مضخات الشحن والتفريغ .
- أنظمة المراقبة والتحكم .

ايجابيات وسلبيات نظام O₃/UV :

(1) الايجابيات :

- تكون كفاءة عملية الجمع بين O₃ و UV أعلى بكثير من كفاءة استعمال كل عنصر لوحده .
- هذا النظام O₃/UV كفاءته أحسن من H₂O₂/UV بالنسبة لتوليد جذور الهيدروكسيل وذلك باستعمال مصابيح الأشعة UV.

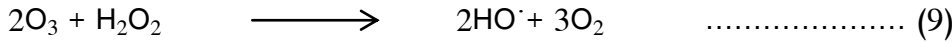
(2) السلبيات :

- قد يؤدي استعمال الاوزون في المصادر المائية التي تحتوي على البروم بنسبة أكثر من 0.1mg/l إلى تشكل البرومات.

- عملية الـ O_3/UV تتطلب ترخيصاً لاستعمال الأوزون بالإضافة إلى نظام معالجة الغازات المنبعثة في هذه التطبيقات.
- ينتشر الأوزون الغازي في الماء بسرعة أكبر مقارنة بالـ H_2O_2 الذي ينتشر أيضاً في الماء .
- شدة مصابيح الـ UV مهمة في المصادر المائية وهي فعالة ضد العكارة .
- خلال هذه العملية هناك عدة مركبات متداخلة مثل النترات والحديد تمتص الأشعة فوق البنفسجية مما يقلل كفاءة العملية [6].

2.1.1.2.1 نظام $O_3/ H_2O_2/ UV$:

تؤدي إضافة الـ H_2O_2 إلى O_3/UV إلى تسريع تحلل الـ O_3 مما يسمح بزيادة معدل توليد جذور الهيدروكسيل في جميع التفاعلات العضوية ، وقد لوحظ أن هذه العملية أكثر كفاءة من حيث إزالة الأصباغ حسب (Stanislauv et Monika) وذلك وفق المعادلة (9):



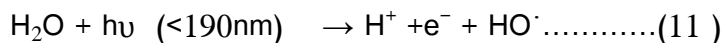
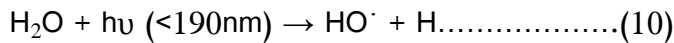
تختلف تكاليف أنظمة O_3 / UV و / أو H_2O_2 اختلافاً كبيراً اعتماداً على معدل تدفق مياه الصرف الصحي وأنواع وتركيز الملوثات الموجودة ودرجة الإزالة المطلوبة ، يقدم الجدول (3- 1) مقارنة بين تكاليف بعض الطرق [2].

الجدول (3- 1) : المقارنة بين تكاليف بعض الطرق حسب كل عملية [2].

العملية	تكلفة المؤكسد	تكلفة الـ UV
O_3 / UV	عالية	متوسطة
O_3 / H_2O_2	عالية	/
H_2O_2 / UV	متوسطة	عالية

3.1.1.2.1 نظام الأشعة فوق البنفسجية في الفراغ VUV :

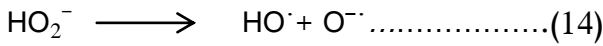
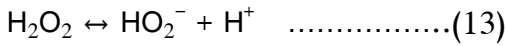
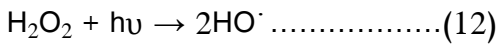
جميع المواد تقريباً تمتص في منطقة الفراغ في المجال فوق البنفسجي وهي المنطقة الممتدة من حوالي 10 نانو إلى 200 نانو ، بما في ذلك المواد الموجودة سواء في الماء أو الهواء ، فامتصاص الفوتون VUV يؤدي إلى كسر رابطة أو أكثر فعلى سبيل المثال نلاحظ تفكك الماء في المعادلات (10) و(11):



الامتصاص في الفراغ يكون في المجال الموجي ما بين 140 nm إلى 200nm والذي يعتبر مناسب بالنسبة للكثير من التطبيقات فمثلا في الالكترونيات تساعد على منح وتوفير مساحات تخزين كبيرة أو تستعمل أيضا في تكنولوجيا البيئة مثل معالجة المياه المستعملة والنفايات الصلبة [7].

4.1.1.2.1 : نظام H₂O₂/UV

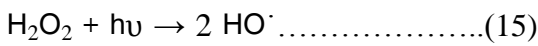
هذه الطريقة بالأساس تعتمد على بيروكسيد الهيدروجين H₂O₂ في طول موجي يكون ما بين 200nm إلى 300nm ويكون التفاعل الرئيسي ل H₂O₂/UV وفق المعادلات :



يمكن استخدام مصابيح بخار الزئبق ذات الضغط المنخفض والمتوسط والمرتفع في هذه العملية لأن الانبعاث يكون فعلا جدا في المجال الموجي من 220nm إلى 260nm وهو مجال الامتصاص المناسب لبيروكسيد الهيدروجين H₂O₂ قد يؤدي استعمال مصابيح بخار الزئبق ذات الضغط المنخفض إلى استخدام تراكيزات عالية من H₂O₂ لتوليد الجذور الهيدروكسيلية HO[·] وهذه التراكيزات العالية من بيروكسيد الهيدروجين قد تعترض نشاط وعمل الجذور HO[·] في عملية الأكسدة مما يقلل من كفاءة نظام H₂O₂/UV [8].

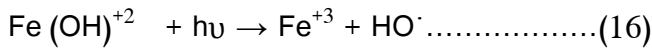
يكون التفكك الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين في الطول الموجي (λ < 285 nm) لان الـ H₂O₂ يمتص بقيمة عظمى في المجال الموجي ما بين 210nm-230nm.

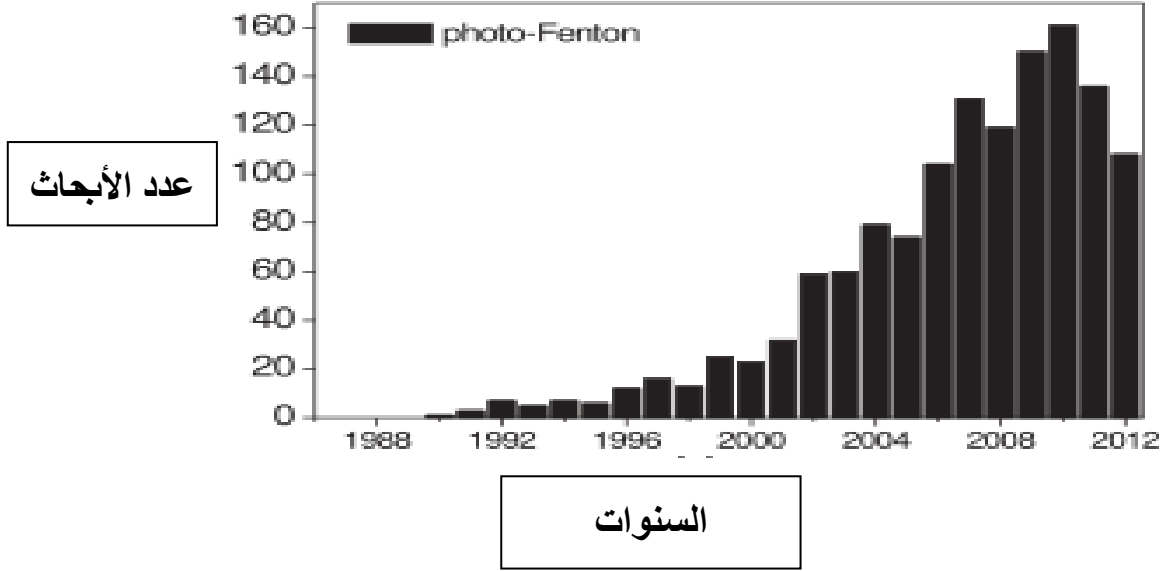
في الأشعة المرئية لوحظ أن تمعدن وتحلل الأصباغ يكون سريع جدا لأنه يحدث انتقال فعال للإلكترون بواسطة الفوتوفنتون الذي يعمل بواسطة الـ Fe⁺² كمحفز ضوئي في هذا التفاعل [1]



5.1.1.2.1 : نظام الفوتو فنتون:

عملية الفوتو فنتون تعتمد على الأشعة فوق البنفسجية UV وبهذا فهي تسمى بعملية الفنتون الفوتوني أيضا حيث تلعب الـ UV دورا مهما في تحسين التفاعل ويرجع ذلك إلى تحلل المتفاعل Fe(OH)⁺² الذي بدوره يولد الجذور الهيدروكسيلية HO[·] حيث نلاحظ آلية التفاعل الحادث في المعادلة (16) :





الشكل (1-2): عملية الفوتوفنتون

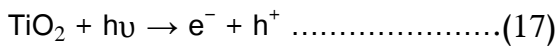
2.1.2.1 طرق الأكسدة الضوئية غير المتجانسة :

(Heterogeneous Photochemical Oxidation Processes)

هذا الجانب من تفاعلات الـ AOPs يعتمد أساسا على استعمال أشباه الموصلات الصلبة كمحفزات غير متجانسة لتمعدن المركبات العضوية ففي هذا التفكيك الضوئي يتم تنشيط إلكترون في حزمة التكافؤ من أشباه الموصلات الصلبة التالية (TiO₂ , ZnO , WO₃ ...etc) في مجال التوصيل ، حيث يتفاعل هذا الإلكترون عادة مع الـ O₂ في حين أن حزمة التكافؤ تتفاعل مع الملوثات أو تقوم بأكسدة الماء لإنتاج الـ HO[•] [1] .

واستنادا لما وضعه (Selon Alfano) وآخرون فإن ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) هو المادة أو الشكل الأكثر كفاءة للمعالجة بالتفكك الضوئي فضلا على التكلفة غير العالية نسبيا .

يمثل الفرق في الطاقة بين حزمة التكافؤ وتوصيل الانتاس وهو احد أشكال الـ TiO₂ هي (3.2 eV) ، إذن الطول الموجي أقل من 390 nm قادر على إثارة إلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل حسب المعادلة (17) :

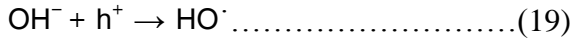
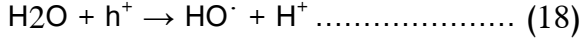


من المميزات الهامة للتحفيز الضوئي بالـ TiO₂ هي قدرة الأكسدة العالية جدا للثقوب الموجبة في حزمة التكافؤ مما يسمح لـ TiO₂ بأكسدة معظم الجزيئات العضوية .

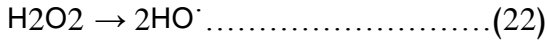
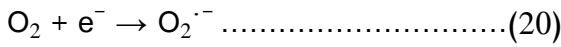
الأزواج الإلكترونية (e⁻) والثقوب (h⁺) التي تنتجها امتصاصات الأشعة UV يمكن أن تهاجر إلى سطح جزيء الـ

Anatase حيث تتفاعل مع الأكسجين والماء ومع ايونات الهيدروكسيل و أيضا مع المركبات العضوية من خلال تفاعلات نقل الإلكترون [9].

يلعب كل من الماء و ايون الهيدروكسيد دور العناصر المانحة للإلكترون (e-) في الثقوب (h+) وتوليد جذور الهيدروكسيل كما هو مبين في المعادلتين (18)(19) :



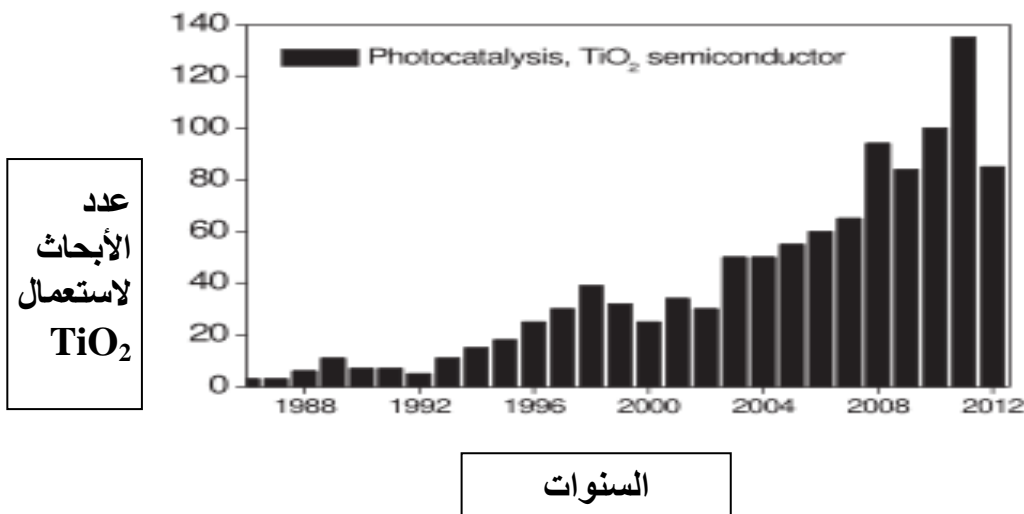
الأكسجين الجزيئي يمكن أن يكون بمثابة مستقبل للإلكترونات عند حزمة التوصيل حيث يولد جذر الهيدروكسيل ويتسبب ذلك في سلسلة من التفاعلات يتولد من خلالها الجذر الهيدروكسيلي HO[·] .



للمحفز الضوئي TiO₂ له عدة ايجابيات مقارنة بالطرق الأخرى لل AOPs حتى في بعض المعالجات البيولوجية . وعلى عكس الطرق الأخرى نجد أن من مزايا نظام TiO₂/ UV انه يمكن أن يستخدم في معالجة الملوثات العضوية في الطورين السائل والغازي بالإضافة إلى التكلفة المنخفضة نسبيا وغير قابل للذوبان في الماء ويمكن استخدامه في معالجته النفايات السائلة التي تحتوي على عدة ملوثات ذات تركيزات عالية و سامة [1].

تستعمل أشعة الشمس في تنشيط المحفز وقد لوحظ أن هناك فعالية عالية في معدنة عدة مركبات عضوية - كلورية , كلوروفينولية ، المبيدات التي تحتوي على الازوت ، العطريات، الديوكسين ، الاحماض الكربوكسيلية الخ .

وقد لوحظ أيضا أن فعالية وكفاءة ال TiO₂ عالية جدا حتى في حال استخدامه بكميات قليلة . [9]



الشكل (1-3): عدد الأبحاث التي تناولت المحفز TiO₂ بالدراسة

خلال الفترة الممتدة ما بين 2012-1988

2.2.1 طرق الأكسدة الكيميائية غير الضوئية :

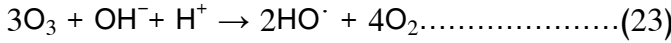
(Non-Photochemical Oxidation Processes)

هناك أربع طرق معروفة لتوليد الجذر الهيدروكسيلي بدون استخدام طاقة ضوئية ، ويدخل الأوزون في بعض منها مع استعمال ال Fe^{+2} كمحفز ، هذه الطرق تعتمد على الأوزونة عند قيم مرتفعة للأس الهيدروجيني $pH > 8,5$ المزج بين الأوزون مع بيروكسيد الهيدروجين ، الأوزون/ محفز و نظام الفنتون .

1.2.2.1 الأوزون مع $pH > 8.5$:

عند زيادة الأس الهيدروجيني يزداد معدل تحلل الأوزون في الماء مثلا عند $pH = 10$ يكون نصف عمر الأوزون في الماء اقل من دقيقة ، بحيث يمكن أن تحدث أكسدة للمركبات العضوية نتيجة للتفاعلات مع الأوزون المنحل في الماء وأيضا التفاعلات مع الجذور الهيدروكسيلية.

التفاعل بين ايونات الهيدروكسيد والأوزون يؤدي إلى تكوين الأوكسجين ، وبالتفاعل بين الجذر الأيوني المؤكسد والأوزون ينتج ايون الازونيد O_3^- والذي يتحلل ويعطي الجذر الهيدروكسيلي HO^\cdot ، كل 3 جزيئات من ال O_3 تنتج وحدتين من الجذر HO^\cdot حسب التفاعل في المعادلة (22) [2].

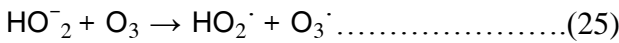
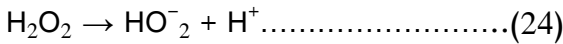


تلعب البيكربونات والكربونات دورا مهما في حماية جذور ال HO^\cdot في الأنظمة الطبيعية حيث تكون نواتج التفاعل بين جذور ال HO^\cdot وايونات البيكربونات والكربونات هي جذور الكربونات أو البيكربونات الموجبة التي لا تتفاعل مع الأوزون والمركبات العضوية كما أن تواجد الكحول الثلاثي يمنع حدوث هذا التفاعل حيث يكون معدل سرعة الهجوم من قبل ال HO^\cdot أسرع ب 106 إلى 109 مرة أكثر من معدل سرعة تفاعل الأوزون الجزيئي.

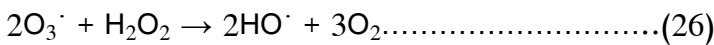
باستخدام الهواء كغاز مغذي يجب أن تكون الطاقة ما بين 22 إلى 33 (KWh/KgO₃). [2].

2.2.2.1 نظام ال O_3/H_2O_2 :

إن إضافة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 للأوزون يؤدي إلى استمرار دورة تحلل الأوزون التي تؤدي إلى تشكيل الجذور الحرة HO^\cdot .



يستمر هذا التفاعل المبين أعلاه في المسار غير المباشر لإنتاج ال HO^\cdot . ويظهر تجانس بين الخطوات المختلفة للتفاعل بحيث أن جزيئين من الأوزون مع جزيء بيروكسيد الهيدروجين تنتج جذرين من ال HO^\cdot حسب المعادلة (26) :



ولقد تمت دراسة إزالة مركب الاترازين من مياه البحر من قبل (Paillard et Al) حيث أظهرت النتائج تفكك المبيدات في هذه المياه الملوثة والتي طبق عليها نظام O_3/H_2O_2 بالمقارنة مع الأوزون لوحده وكانت نسبة كتلة الأوزون مع

بيروكسيد الهيدروجين تتراوح ما بين 0.35 إلى 0.45 , يعتمد أداء هذه العملية على جرعة الأوزون ووقت الاتصال ودرجة قلوية الماء [10].

ومن مميزات هذا النظام أن بيروكسيد الهيدروجين يعتبر مؤكسد كيميائي سهل الاستعمال وقليل التكلفة , يتم إنتاجه عن طريق التحليل الكهربائي لبيوسولفات الامونيوم حيث تستهلك عملية التحليل الكهربائي حوالي 7.7 kWh/kg لإنتاج الـ H₂O₂ .

2.2.2.1 ايجابيات وسلبيات نظام O₃/H₂O₂:

(1) الايجابيات:

- هذه العملية (مزيج الـ O₃/H₂O₂) فعالة جدا في إزالة بعض المركبات العضوية الطبيعية مقارنة بـ O₃ أو H₂O₂ منفصلين , وهي أكثر فعالية أيضا في توليد الجذور الهيدروكسيلية .
- المردود النظري للجذور الهيدروكسيلية اقل من عملية الـ UV/ H₂O₂ وذلك حسب نوعية المياه المعالجة (العكارة , الحديد , النترات , ..الخ) بالرغم من هذا إلا أن مزيج بيروكسيد الهيدروجين والأوزون اقل تكلفة وفعالته عالية .
- تعتبر هذه العملية الأكثر استخداما في معالجة المياه المستعملة مقارنة بالعمليات الأخرى للأكسدة المتقدمة [6].

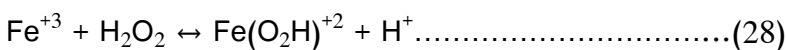
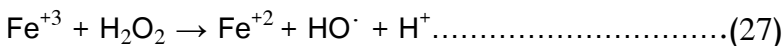
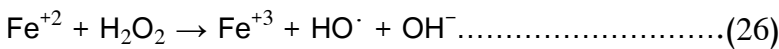
(2) السلبيات :

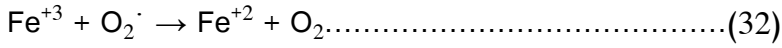
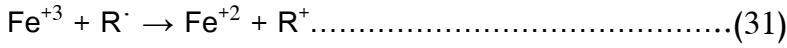
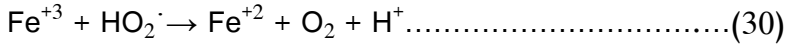
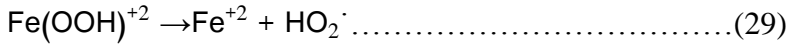
- إن استعمال الأوزون قد يؤدي إلى تشكيل البرومات وللتقليل من تشكيلها يجب أن تكون pH < 6.5.
- ترتبط هذه العملية بالهواء لذا يجب توفير معالج غاز الأوزون الذي قد يكون ضار في حالة التركيزات العالية , ويتفاعل بيروكسيد الهيدروجين بسرعة كبيرة مع الأوزون وبالتالي فإن الهواء الناتج لوحظ انه يحتوي على نسبة تركيز الأوزون اقل من 1 mg/L .

3.2.2.1 نظام الفنتون :

تم التعرف على عملية الفنتون قبل أكثر من 100 عام في معالجة المياه المستعملة والتربة بكفاءة حيث استعمل فيها عدة طرق الكتروكيميائية في أكسدة و معالجة الملوثات وتعتبر هذه العملية اقتصادية حيث تعتمد في تفاعلاتها على ايونات الحديد الثنائي Fe⁺² مع الـ H₂O₂ وذلك لإنتاج المؤكسدات المناسبة لمعالجة الملوثات والمركبات العضوية وغير العضوية.

الآلية العامة لنظام الفنتون تكون متجانسة و تبدأ بتوليد الجذور الهيدروكسيلية في الوسط الحمضي وبعض المؤكسدات في التفاعلات الدورية والتي تستعمل ايونات الحديد كمحفزات تعمل على تحلل بيروكسيد الهيدروجين [2],[11]. وتعتمد تفاعلات الفنتون على تجديد ايون الحديد الثنائي حيث يتأكسد إلى الحديد الثلاثي في وقت قصير جدا حسب التفاعلات الحادثة والتي تعمل على توليد الجذور الهيدروكسيلية :





3.2.2.1 إيجابيات وسلبيات نظام الفنتون :

(1) الإيجابيات :

- هذه العملية تستهلك طاقة أقل لتنشيط الجذر الهيدروكسيلي مقارنة بالطرق الأخرى لـ AOPs وخاصة طريقة الـ O₃ و UV.
- هذه العملية لا تنتج أي إنبعاثات غازية ، لذا فهي لا تتطلب توفير معالج غازي [6].

(2) السلبيات :

- هذه العملية غير منتشرة بشكل كبير في تجارب الأكسدة المتقدمة .
- تتطلب هذه العملية وجود نظام استخراج الحديد المتبقي من المياه المعالجة مما يزيد من تكلفة هذا النظام.

4.2.2.1 نظام الأوزون / محفز : (O₃/CAT)

تتضمن تفاعلات الأوزون استعمال محفزات متجانسة وغير متجانسة حيث أن هناك الكثير من المؤكسدات المعدنية والايونات مثل (Fe⁺² , Fe⁺³ , Mn⁺² , Me-Al₂O₃ , Ru/MnO , CeO₂ , Me-TiO₂ , FeO₃ ... الخ) تساهم في تحلل المركبات المستهدفة ، ولقد كانت آليات أغلب التفاعلات الحادثة غير واضحة المسارات . وفي 1998 درس (Corts) الأكسدة المتقدمة للكلوروبنزن في المياه المستعملة وكذلك في بعض المحاليل باستخدام ايونات الحديد والمنغنيز كمحفزين غير متجانسين ، وفي 1991 قام (Paillard) بدراسة فعالية المزيج O₃/ TiO₂ بالمقارنة بالـ O₃ وتم اختيار حمض الاوكزاليك كمركب نموذجي [11].

وقام (Hoige et James) بأخذ بضع غرامات من الكربون المنشط وتم وضعها في 1 لتر من الماء يحتوي على الأوزون حيث أظهرت نتائج هذا التفاعل سلسلة تشكل الجذور الهيدروكسيلية في الوسط المائي .

- [1] A.Machulek Jr, C. Silvio, E. Marly, Osugi , S. Valdir , Ferreira , H. Frank, F. Renato, L. Samuel, A. Gleison, J. Fauze , O. Volnir , P. Rodrigo , G. Fabio " *Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants* " Open access peer-reviewed chapter Published January 30th 2013, p 142,145.
- [2] R. Munter " *Advanced oxidation processes current status and prospects* " Tallinn technical university, Estonian Acad. Sci. Chem., 8 February 2001, 50, 2, 59–80.
- [3] D. Fassler , U. Franke et K. Guenther " *Advanced techniques in UV-oxidation. In Proc- eur. Workshop Water Air Treatm* ". AOT, October 11–14, 1998, Lausanne, Switzerland, 26–27.
- [4] F. Z. SAIDI " *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée* " ; Université de Tlemcen– Algerie, le -11-2013 ,p16.
- [5] H. Zhou and D.W. Smith " *Advanced technologies in water and wastewater treatment* " .Journal Environmental Engineering Science, (2002), 1, 247
- [6] L. Rivieur,S.Kommineni " *Advanced oxydation processes* " IEEE 3rd International Symposium on Advanced Oxidation Processes , 2009 p158,160.
- [7] B. David , R. Christian , J. Martin , G. Karl , E. Jorg , U.Hübner " *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review* " Journal homepage, Water Research 139 (2018) 118–131
- [8] C.Gottschalk , J.A.Libra , A. Saupe " *Ozonation of Water and Waste Water* ". Wiley–VCH,verlag GmbH,D69469 Weinheim(federaly republic of Germany), 2000
- [9] O.Alfano, M. Cabrera , A.E Cassano " *Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack* ". Journal of Catalysis (1997). , 172(2), 370–379
- [10]H. Paillard , R. Brunet ,M. Dore " *Optimal conditions for applying an ozone/hydrogen peroxide oxidizing system* " Eruka.mag.com , Water Res., 1988, 22, 91.

[11] A. Shaker , A.L.SANGERY "*Kinetics of photochemical degradation of azure dyes in aqueous solution by using advanced technologies*" Memoir of magister, Al- Qadisiyaha University - Iraq 2002 .17.18

الفصل الثاني

التفكك الضوئي

II. التفكك الضوئي (photodegradation)

1.1.1 مقدمة :

في عام 1972 اكتشف الباحثان اليابانيان **فوجيشيما** و **هوندا** ظاهرة التحفيز الضوئي ، هذا كان كبدائية لعهد جديد في التحفيز الضوئي غير المتجانس إذ استخدم هذا النظام في عمليات شطر جزيئات الماء لتوليد غازي الهيدروجين والأكسجين باستخدام أشباه الموصلات مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ومنذ ذلك الوقت استخدمت المواد الشبه موصلة والمحفزات الضوئية لإزالة الملوثات من الماء نظرا لقدرتها على أكسدة الملوثات في الماء .
وتتمثل الأكسدة الضوئية في تعريض الماء الملوث بالمواد العضوية إلى الأشعة فوق البنفسجية UV في وجود المحفزات الضوئية والأكسجين الجزيئي لتتأكسد الملوثات إلى مركبات بسيطة من ثنائي أكسيد الكربون والماء كمرحلة نهائية لعملية التفكك [1].

2.1.1 الكيمياء الضوئية :

تقوم الكيمياء الضوئية على مبدأ توليد ذرة أو جذر حر نتيجة تعرض جزيئة معينة لأشعة ضوئية لها طول موجي معين وفقا للقانون الأول في الكيمياء الضوئية لـ **Draper – Grothuss** الذي ينص على أن " المادة الكيميائية يجب أن تمتص الضوء لحدوث تفاعل كيميائي ضوئي " ، كما ينص القانون الثاني من الكيمياء الضوئية لـ **Einstein – Stark** على أن " كل فوتون ضوئي يمتص من قبل نظام كيميائي ينشط جزئ واحد في تفاعل كيميائي ضوئي " ، جاء هذا القانون باسم قانون التكافؤ لـ **Einstein** في الوقت الذي وضعت فيه نظرية الكم للضوء من قبل الفيزيائي الألماني **Planck** .
لتحلل مجموعة من المركبات العضوية هناك عدة طرق منها التعرض للأشعة فوق البنفسجية مباشرة أو بالاقتران مع بيروكسيد الهيدروجين أو أشباه الموصلات ، وهاتين الحالتين تسميان بعمليات الأكسدة المتقدمة ومبدؤها إنتاج مؤكسد قوي جدا كجذور الهيدروكسيل $^{\bullet}OH$ تقوم بأكسدة الملوثات العضوية بسرعة عالية [2].

1.2.1 المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية :

الضوء هو شكل من أشكال الطاقة يُعرّف على أنه أمواج كهرومغناطيسية في طبيعته الموجية ويُعرّف على أنه كمّات من الطاقة أو فوتونات تتحرك بسرعة $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ وهي السرعة الحدية في الكون بناء على نظرية النسبية الخاصة لأينشتاين ، وهذا في طبيعته الجسيمية .
ويمكن تصنيف الأشعة عامة إلى :

- أشعة γ (0.005- 0.025 nm)
- أشعة X (0.025-10 nm)
- الأشعة فوق البنفسجية UV (10-400 nm)
- الأشعة المرئية visible (400-800 nm)
- الأشعة تحت الحمراء IR (800-30000 nm) [3].

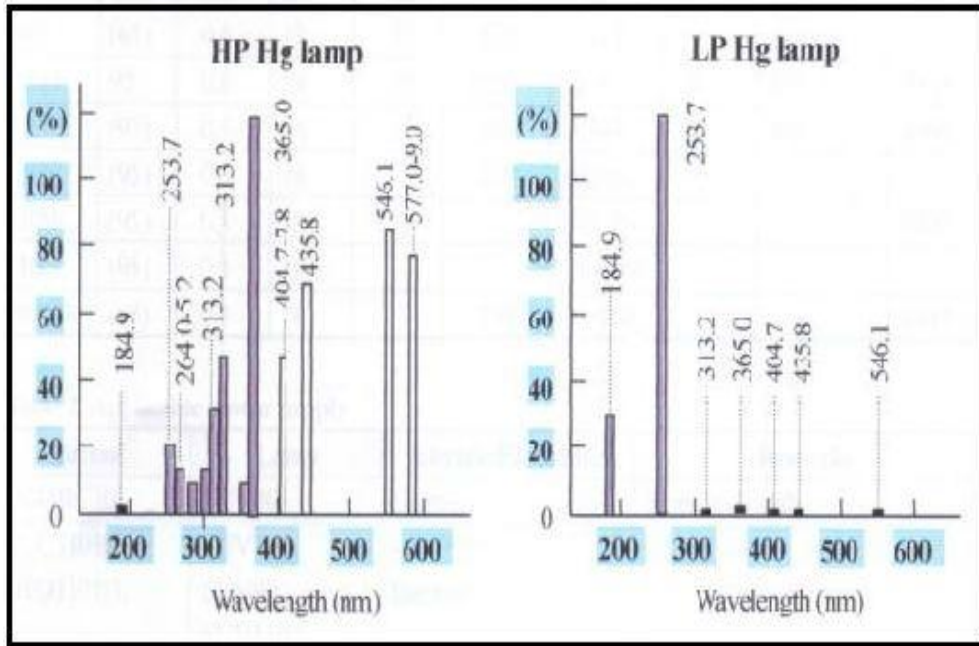
II . 1.1.2 مصادر الأشعة فوق البنفسجية :

الأشعة فوق البنفسجية UV هي أشعة كهرومغناطيسية يمتد نطاقها من المنطقة ذات الطول الموجي 10 إلى 400 نانو متر ، وتستعمل معظم مصابيح الأشعة فوق البنفسجية في معالجة المياه الملوثة بيولوجيا عند الطول الموجي 254 نانومتر أو كيميائيا عند أطوال موجية أكبر ، حيث تُمتص هذه الأشعة من قبل المياه وتحدث عملية أكسدة عالية الفعالية للملوثات الموجودة في الماء [4] ، كما يمكن أن نقسم منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى أربعة مناطق ، المنطقة المفرغة وتقع

أطوالها الموجية ما بين 10-185 نانومتر ، منطقة الأشعة قصيرة المدى وتتراوح أطوالها الموجية بين 185-280 نانومتر ، المنطقة متوسطة المدى وتقع أطوالها بين 280 - 315 نانومتر ، المنطقة طويلة المدى وتقع أطوالها الموجية ما بين 315 - 400 نانومتر [5].

هناك نوعان من مصابيح الأشعة فوق البنفسجية المستخدمة على نطاق واسع في تطبيقات معالجة المياه وهي:

- المصباح الزئبقي ذو الضغط المنخفض (Lamp LP) LOW Pressure Mercur lamp .
- المصباح الزئبقي ذو الضغط العالي والمتوسط (Lamp HP) High Pressure Mercury lamp [6] .



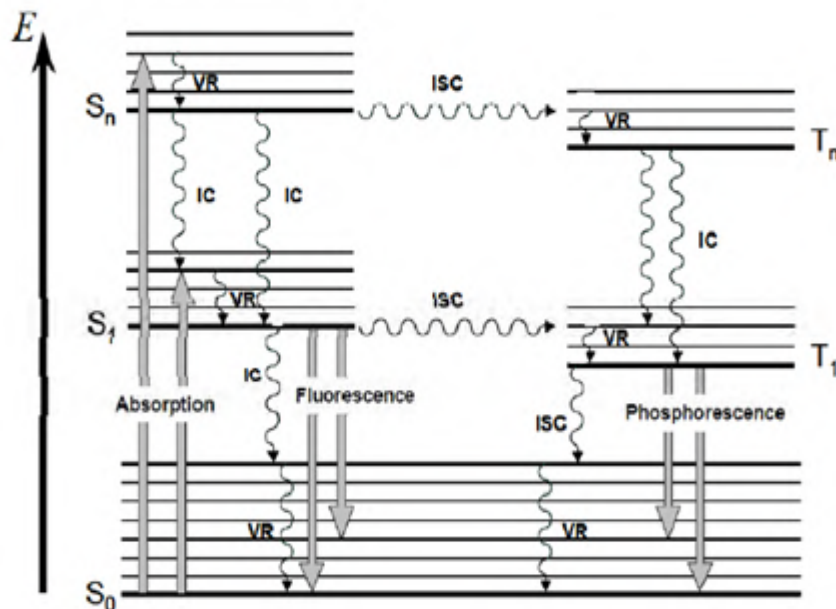
الشكل (1-11) : التوزيع الطيفي لمصابيح الزئبق المنخفض الضغط والعالي الضغط

II 2.1.2. امتصاص الضوء :

تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي والجزئي يمكن أن يؤدي إلى امتصاص الفوتون بواسطة هذا الجزيء ، ثم ينتقل إلكترون من حالته الأساسية إلى الحالة المثارة ، ويمكن بعد ذلك أن تصدر الطاقة الممتصة على هيئة فوتون طاقته تساوي طاقة الفوتون الأصلي أو تحرر على شكل طاقة حرارية أثناء عودة الإلكترون إلى مستواه الأساسي . ينتقل المركب من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة ، هذه الأخيرة أنشط كيميائياً من الحالة الأساسية (حالة الاستقرار) .

مخطط جابلونسكي الممثل في الشكل (2-11) يلخص الانتقالات الالكترونية التي يمكن أن تحدث للمركب بفعل امتصاص

الضوء :



الشكل (2-11) : مخطط جابلونسكي

وهناك حالتين يكون فيهما الجزيء مثارا :

- الحالة المثارة يتم تعريفها بواسطة رقم هام للغاية عند الدوران الكلي لجميع الالكترونات على شكل أزواج مختلفة في السبين فان مجموع اللف المغزلي لها S يساوي الصفر S = 0 ، نستخدم مفهوم تعدد المغزل M كما هو موضح في المعادلة (1) وعليه M = 1 في هذه الحالة ، هذه الحالة تسمى بحالة الإثارة الأحادية (S) Singulet ، حيث:

$$M = 2S+1.....(1)$$

- وفي حالة ما إذا كان الإلكترونين بنفس السبين (اللف) فإن المجموع السبيني في هذه الحالة يساوي الواحد S = 1 وعليه M = 3 وهذه الحالة تسمى بحالة الإثارة الثلاثية (T) Triplet .

الحالة (T) أقل طاقة من الحالة (S) لأن الالكترونات عندما تكون مزدوجة تكون في حالة طاقة أكبر ، قيمة الطاقة التي يحملها الكم الإشعاعي (الفوتون) يعبر عنها من خلال علاقة بلانك PLANCK :

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

h : ثابت بلانك j/S.photon $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$

C : سرعة الضوء في الفراغ $C = 3 \cdot 10^8$ m /s

λ : الطول الموجي (m) .

ν : تردد الإشعاع (S^{-1}) .

لكي تصبح الجزيئية A مثارة يجب أن تمتص كما واحد من الطاقة

$$A + h\nu \rightarrow A^* \dots\dots\dots(3)$$

طاقة مول كمي أو عدد أفوقادرو من الفوتونات تسمى (EINSTEIN) تعطى بالعلاقة التالية :

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

N: عدد أفوقادرو $N=6,023*10^{23}$

بالنسبة للطول الموجي المعبر عنه ب nm تصبح المعادلة أعلاه :

$$E = 1,20 * 10^5 / \lambda_{nm} \text{ (Kj /mol)} \dots\dots\dots(5)$$

هذه العلاقة تبين أن الأشعة فوق البنفسجية تنتج طاقة عالية في المدى الطيفي بين 200 و 400 نانومتر، ويتم تعريف تدفق الشعاع الساقط P_0 على انه عدد مولات الفوتونات المنبعثة (n) خلال وحدة الزمن

$$P_0 = n/t \text{ (Einstein . Sec}^{-1}\text{)} \dots\dots\dots(6)$$

(1 اينشتاين (Einstein) = طاقة 1مول من الفوتونات = طاقة N_A الفوتونات ،

عندما يتلقى وسيط التفاعل إشعاعا نعبر عن الجزء من التدفق الساقط (P_0) ، الجزء الممتص (P_a)، الجزء المنعكس (P_r) ، الجزء النافذ (P_t) .

$$P_0 = P_a + P_r + P_t \dots\dots\dots(7)$$

وتسمى النسبة بين التدفق الممتص والتدفق الساقط بمعامل الامتصاص (ϵ):

$$\epsilon = P_a / P_0 \dots\dots\dots(8)$$

كما يعرف بالمثل معامل الانعكاس (**R**) :

$$R = P_r / P_0 \dots\dots\dots(9)$$

ومعامل النقل الداخلي أو النفاذية (**T**) : [6]

$$T = P_t / P_0 \dots\dots\dots(10)$$

معامل النقل الداخلي لوسط متجانس مشع بواسطة شعاع ضوئي أحادي اللون ويحتوي على مادة ماصة واحدة عند

طول الموجة من الإشعاع يعطى بموجب قانون بيرلامبير : **BEER- LAMBERT**

يسمح قانون بيرلامبير بالحصول على النفاذية من خلال ما نص عليه قانونه على وجود ارتباط لوغاريتمي بين نفاذية

الضوء T خلال المادة وحاصل ضرب معامل امتصاص المادة ϵ ($l / \text{mol. cm}$) والمسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة L (**Cm**) والتركيز C للمادة الماصة (mol / l) بحيث :

$$A = -\log \left(\frac{pt}{p0} \right) = -\log (T) \dots\dots\dots(11)$$

$$T = P_t / P_0 = 10^{-\epsilon LC} = 10^{-A} \dots\dots\dots(12)$$

إذن فالامتصاصية (Absorbance) هي :

$$A = \epsilon LC \dots\dots\dots(13)$$

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

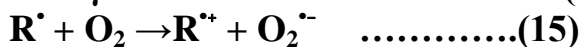
التفاعلات الكيميائية الضوئية تتطلب امتصاص من خلال الجزيء ، يتم استعمال الطول الموجي المناسب للإشعاع وعادة في الكيمياء الضوئية تستخدم الأطوال الموجية (200 - 400 نانومتر) وهو المجال الذي يخص الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ ، وتكون طاقة الفوتون ما بين ($10^{-18} \text{ j / photon}$ و $5 \cdot 10^{-19}$) أي الطاقة تكون ما بين (600 KJ / mol و 300) على الترتيب، وفي هذا المجال الطيفي الجزيئات تحتاج اقل من 600 KJ / mol لتحقيق حالة مثارة الكترونيًا ، حيث أن العديد من التفاعلات الكيميائية الضوئية تتم عبر سلسلة من التفاعلات وينتج عنها شقوق حرة ، ويمكن ملاحظة مثل هذا النوع من التفاعلات في تفاعلات إزالة الأصباغ . [3]

3. II التفكك الضوئي للملوثات :

هو تفاعل كيميائي يتم فيه كسر روابط مركب كيميائي وذلك بفعل امتصاص طاقة ضوئية ، وعادة ما يشارك في هذه التفاعلات الموجات الكهرومغناطيسية التي تمتلك طاقة الضوء المرئي أو أعلى مثل الأشعة فوق البنفسجية ، الأشعة السينية وأشعة غاما .

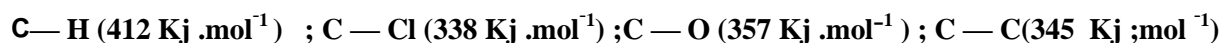
4. II التفكك الضوئي المباشر : (Photolysis)

تعمل الأشعة الضوئية على إثارة المركبات (الملوثات) التي لها قدرة عالية على امتصاص الضوء ، فتتفكك الملوثات وتتفاعل مع الأوكسجين الذائب في الماء لتتحول إلى منتجات ثانوية وفق التفاعلات التالية : [7]



$R^{\bullet +} = \text{Products}$

ويرافق التشعيع لجزئ في مجال طيف الامتصاص الانتقالات الالكترونية بين المدارات الجزيئية الرابطة و المدارات الجزيئية المضادة للربط وتكون من النوع : $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$ تختلف الطاقات التي تكتسبها هذه الانتقالات بين 300 إلى مايزيد عن 800 كيلو جول حتى تكون لها القدرة على كسر روابط مثل:



يعتمد معدل التفكك الضوئي للمركبات العضوية بشكل أساسي على كثافة الضوء الممتص ، ومعامل الامتصاص المولي عند الطول الموجي للإشعاع ، والمردود الكمي للتفاعل والظروف العملية التجريبية (الأس الهيدروجيني pH ، المذيبات) [8].

إن معالجة الملوثات العضوية عن طريق التفكك الضوئي المباشر محدودة بسبب الصعوبات التي تواجه هذه التقنية مثل التكاليف العالية جدا [7].

5. II التفكك الكيميائي الضوئي المحفز : (Photocatalytic degradation)

بدأ البحث في التحفيز الضوئي في أوائل 1970 حيث اقترحت تقنية استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 في إزالة الملوثات من المياه ، وقد أثبتت الدراسات فعالية الطريقة على مجموعة من المركبات العضوية المختلفة جدا مثل الهيدروكربونات ، المركبات الاكسجينية ، المبيدات الحشرية ، الأصباغ ، الأحماض الدهنية .

وتتم هذه الطريقة بوجود محفز وهناك نوعان من التفاعلات الضوئية تفاعلات ضوئية متجانسة إذا كان المحفز يذوب في الماء مثل ديكاتينغستات الصوديوم $Na_2W_{10}O_{32}$ ، وتفاعلات غير متجانسة إذا كان المحفز لا يذوب في الماء مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 [2].

6.11 التحفيز الضوئي : (Photocatalysis)

التحفيز الضوئي عبارة عن تفاعل يستعمل فيه الضوء لتنشيط مادة تعمل على إنتاج مؤكسدات قوية ، حيث تنتقل الجزيئات من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة عند امتصاص الفوتونات الضوئية ، وتسمى هذه المادة بالمحفز الضوئي photocatalyst حيث يستمر في الأكسدة ويعمل على كسر الروابط في المواد العضوية السامة ويحولها إلى مواد أقل وزنا جزيئيا إلى أن تتحول في النهاية إلى ثاني أكسيد كربون وماء وتسمى هذه العملية إلى نهايتها بالمعدنة .mineralisation

في الغالب يكون هذا المحفز الضوئي على شكل شبه موصل Semi – Conductor الذي يمتلك فجوة طاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل ، ويمكن تلخيص عملية التحفيز الضوئي في ما يلي :

- إثارة المحفز
- نقل جزيئات الملوث إلى سطح المحفز الضوئي .
- تفاعلات التحلل الضوئي .

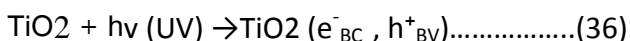
ويوجد نوعين من التحفيز الضوئي : تحفيز ضوئي متجانس وتحفيز ضوئي غير متجانس

7.11 التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس : (Homogeneous Photocatalysis)

التقنيات الضوئية سهلة الاستخدام ، نظيفة وغير مكلفة ، بالإضافة إلى ذلك لديها خصوصية القدرة على تطهير ومعالجة الملوثات ، وبالتالي في السنوات الأخيرة أصبحت أكثر استعمالا ومن المرجح أن تحل محل الطرق التقليدية مثل الامتزاز على الكربون المنشط والتحلل البيولوجي .

8.11 التفكك الكيميائي الضوئي غير المتجانس : (Heterogeneous photocatalysis)

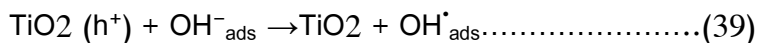
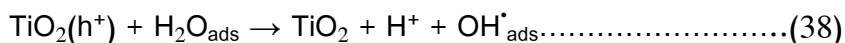
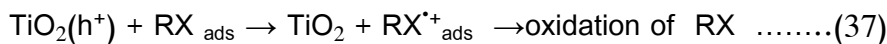
في هذه التقنية يتم استخدام المحفز الذي هو عبارة عن شبه موصل لا يذوب في الماء مثل ثاني أكسيد التيتانيوم Titanuim Dioxyde ، حيث أنه عندما يسقط شعاع ضوئي على المحفز TiO_2 بطول موجي أقل من 380nm أي بطاقة أكبر من فجوة الطاقة للمحفز في هذه الحالة أي أكبر من 3,2 eV ، تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ (Valence Bond) (BV) إلى حزمة التوصيل (Conduction Bond) (BC) مكونة ثنائية (إلكترون – ثقب) على هذا السطح أي يصبح هناك (e^-) في حزمة التوصيل وفجوة موجبة (h^+) في حزمة التكافؤ [11] [12].



يتبع هذا التشكل انتشار سريع لحاملات الشحنة على سطح حبيبات المحفز ، تشارك كل من الإلكترونات والثقوب بتفاعلات أكسدة - إرجاع ينتج عنها تحطم كامل للمركبات [11] .

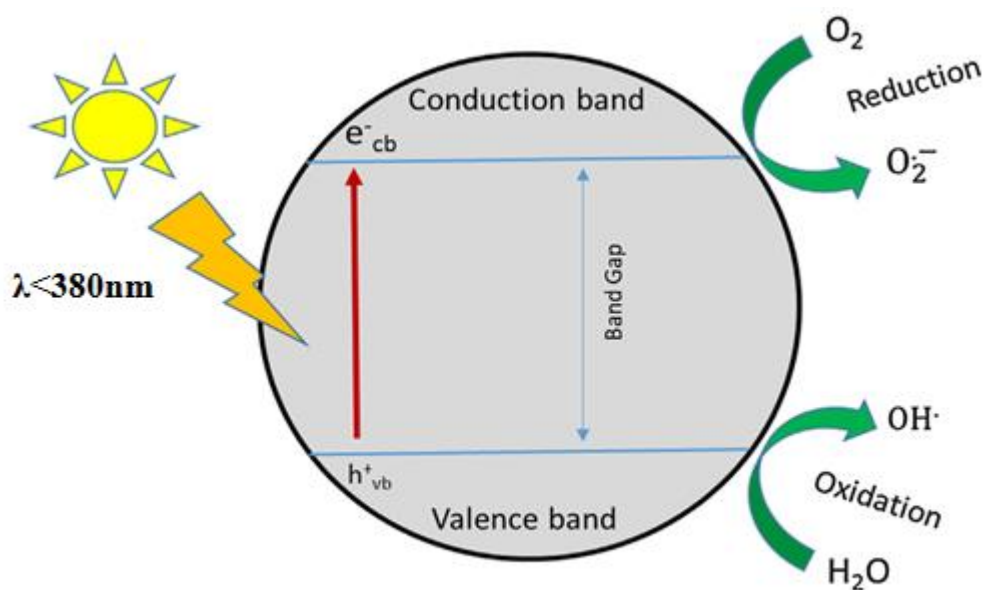
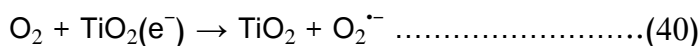
• عند حزمة التكافؤ BV :

تحدث تفاعلات أكسدة ناتجة عن انتقال إلكترون من RX (الملوث العضوي) ، وجزيئات الماء H₂O وشوارد الهيدروكسيل OH⁻ الممتزة على سطح المحفز.



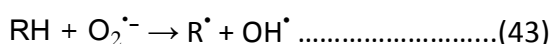
• عند حزمة التوصيل BC :

يشارك الأكسجين الجزيئي بتفاعلات انتقال إلكترون من حزمة التوصيل للمحفز إلى الأكسجين الجزيئي وفق التفاعل (40)(41) [13].

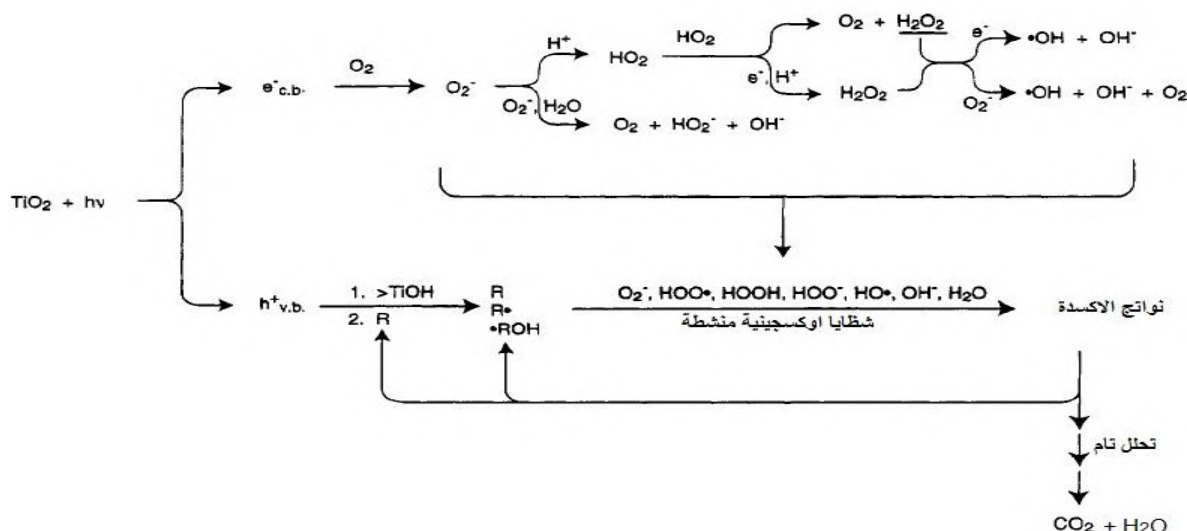


الشكل (II-3): آلية التحفيز الضوئي في وجود الـ TiO₂

يعد وجود O₂ عاملا مهما في حدوث تفاعل الأكسدة الضوئية حيث يعمل كمثبت للالكترونات المحفزة ضوئيا الموجودة في حزمة التوصيل مكونا جذور ايونات السوبر أكسيد (O₂^{·-}) التي تتفاعل مع الجزيئات الممتزة على سطح العامل المساعد مكونة جذورا حرة وفق التفاعلات (42) (43) :



كما يمكن لايونات السوبر أكسيد ($O_2^{\bullet-}$) أن تؤدي إلى توليد بيرو كسيد الهيدروجين H_2O_2 من خلال تفاعل أكسدة-اختزال ، الذي بدوره يدخل في عمليات تحلل لإنتاج جذر الهيدروكسيل الحر ، فضلا عن ذلك فان بيرو كسيد الهيدروجين H_2O_2 يعمل على زيادة سرعة تفاعل الأكسدة الضوئية ، وهذا ما أثبتته الباحث Fernandez وفريقه خلال دراسة الأكسدة الضوئية المحفزة لأصباغ الأزو على سطح TiO_2 إذ وجد أن إضافة H_2O_2 أدت إلى إزالة هذه الأصباغ خلال مدة زمنية لا تتجاوز 30 دقيقة ، ويمكن تلخيص جميع الظواهر الناتجة عن إثارة جزيئة TiO_2 المعرضة للضوء في الشكل (II-4) [9].



الشكل(II-4): الظواهر الناتجة عن إثارة جزيئة TiO_2 بواسطة الضوء في وسط مائي

9. II ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

ثاني أكسيد التيتانيوم عبارة عن شبه موصل يوجد بشكل مسحوق أبيض ، يعد من أهم خامات معدن التيتانيوم ، إذ ينتشر بنسبة 0,6% في القشرة الأرضية ، أكتشف من قبل العالم الألماني Klapproth سنة 1870 ، وقد أنتج لأول مرة تجاريا عام 1923 وله أهمية اقتصادية كبيرة ، ويعد TiO_2 مادة خاملة كيميائيا وحيويا لذلك فهو مادة غير سامة ومستقرة ، و يمتلك صفات الدايا مغناطيسية ، ويتميز بكونه غير ذائب في الماء والحوامض المخففة وحامض النتريك إلا انه يذوب بصعوبة في حامض الكبريتيك المركز الساخن [9].

1.9. II خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم الأنسب للاستخدام كمحفز كيميائي ضوئي لأنه يمتاز بعدة خصائص :

- مستقر حراريا وغير سام .
- مقاوم لتآكل ويحتاج إلى معالجة وتحضير اقل من غيره من أشباه الموصلات وهذا يجعله اقل تكلفة كما أن له خصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول (II - 1) :

الجدول (II-1): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ TiO_2

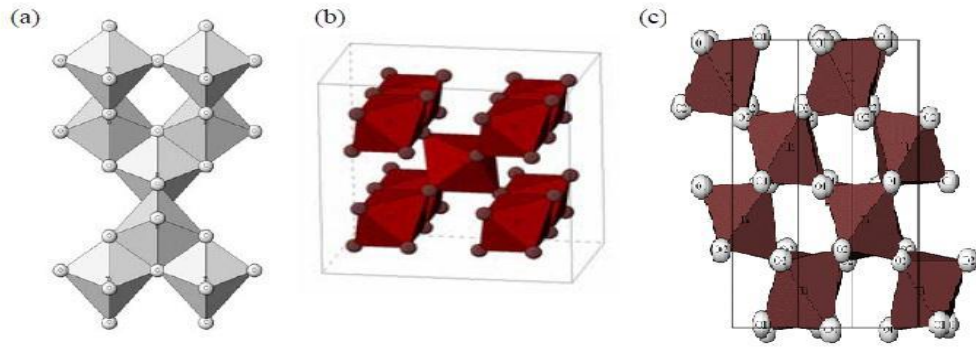
الصيغة الكيميائية	TiO_2
الكتلة الجزيئية	79,87g/mol
المظهر	أبيض
الكثافة	4,23 g/Cm ³
نقطة الانصهار	1870°C
نقطة الغليان	2972°C
الحرارة النوعية	298,13J/(mol .°C)
الانحلالية	غير ذواب في الماء
فجوة الطاقة	3.2 ev

يملك TiO_2 فجوة طاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل تساوي $E_g = 3,2\text{eV}$ ، وهذه الطاقة تعادل طاقة فوتون له طول موجي قدره 388nm ويقع هذا الفوتون في مدى الأشعة فوق البنفسجية [2].

الجدول (II- 2) : يوضح الأشكال البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 [14]

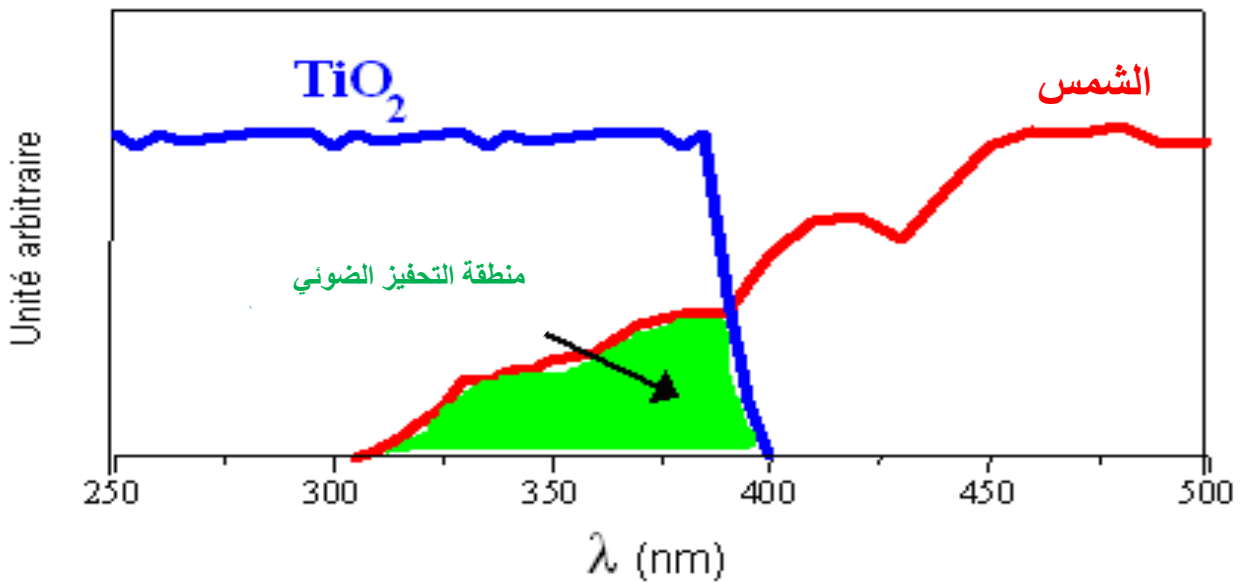
حجم الفراغ لكل وحدة $TiO_2(A^\circ)^3$	الهيئة	الكثافة	الشكل البلوري
31	رباعي السطوح مساحة سطحية تساوي	4,27 g/Cm ³	الروتايل
34 ,1	رباعي السطوح ، مساحة سطحية تساوي	3,89g/Cm ³	الانتيز
32,2	معين متعدد المحاور	4,12g/Cm ³	البروكايت

يوجد TiO_2 بثلاث هيئات وهي الروتايل (Rutile) و الأنتيز (Anatase) والبروكايت (Brookite) ، ويعتبر الانتيز الأكثر فعالية ضوئية من الهيئات الأخرى ، بينما الروتايل هو الأكثر استقرارا ، وعند تعريض الهيئات المختلفة للحرارة العالية أعلى من 600°C تتحول إلى الروتايل .
الانتيز و الروتايل نسبهما على التوالي : 80% و 20% وهما الأكثر شيوعا والأوسع استعمالا بسبب الاستقرار و الثبات العالي اتجاه الضوء ، واتجاه الحرارة والحوامض والقواعد ، وفجوة طاقة للروتايل 3,02ev وتمتص حتى الطول الموجي 410nm ، وفجوة طاقة الانتيز 3,2 وتمتص حتى الطول الموجي 380nm [9].



الشكل (II-5) : الشكل البلوري لأنواع شبه الموصل TiO_2 . (a)الانتيز - (b)الروتايل - (c) بروكايت

نختار الطول الموجي 365nm لأنه يؤثر على نصف الناقل لتنتج جذور OH^{\bullet} لان طيف انبعاث الشمس يتقاطع مع طيف امتصاص المحفز في هذه المنطقة كما هو موضح في الشكل (II-6) .



الشكل (II-6) : منطقة التقاطع بين طيف الانبعاث للشمس وطيف الامتصاص لـ TiO_2

- [1] R. Saravanan, F. Garcia and A. Stephen " Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis "Chapter 2 , In Nanocomposites for visible light – induced photocatalysis 400, 2017,p19– p40 .
- [3] A. Sihem " *Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux* " Mémoire magister en chimie,(2007) , Univ. Mentouri – Constantine .Algerie ,15–22
- [5] L. Laliberte " *Guide de mesure du rayonnement ultraviolet nature ,sources industrielles ,évaluation de l'exposition* " recommandations et moyens de contrôle (02/02/2019). p1
- [6] B. Oualid " *Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse* " Mémoire Magister , Univ. Mentouri – Constantine .Algerie (2005). p 29
- [7] M. S. Aliouche " *Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO–Bi₂O₃/UV* " thèse de Doctorat. Univ. Mentouri – Constantine .Algerie (2017) , p 25– 40 ,42,43
- [8] B. Hamza " *Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse* " Mémoire Magister en chimie. Univ. Mentouri – Constantine(2011) , p29 .
- [10] François ,Z .al " *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires* " journal of water Science ,vol .22 ,n°4.2009,p.535–564.

[11] A. Abdesseamad "Elimination des polluants organiques par méthodes physicochimiques et photochimiques en milieu. Cas de l'éthyle violet et du rouge Congo (séparés et mélanges) et de monochloramine", thèse de Doctorat , Univ. Mentouri – Constantine , 2016. P 40.

[12] L. Mama " Matériaux photocatalytique a base de TiO_2 et de zéolithe beta " thèse de Doctorat Univ.Oran , (2011) .P 12.

[14] C. Sarantopoulos " Photocatalyseurs a base de TiO_2 prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro fibreux " thèse de Doctorat , (2007) .docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse . p7

المراجع العربية:

[2] رضوان السعيدى - زهراء عبد العمري . "التفكك الضوئي لبعض الملوثات باستخدام أشباه الموصلات النانوية " . جامعة القادسية ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء ، (2018). ص 25 ، 40 ، 41 .

[4] هديل خيون " الأكسدة الضوئية المحثثة للمحاليل المائية لمركبات التايازين " جامعة القادسية ، كلية التربية ، جمهورية العراق ، (2014). ص 38-40

[9] فؤاد مزعل " تحويل فجوة طاقة ثاني أوكسيد التيتانيوم النانوي وتطبيقاته في تحطيم المركبات الفيوليوية " شهادة ماجستير ، قسم الكيمياء ، جامعة ذي قار ، جمهورية العراق . (2013) ص 1، 2 ، 14 ، 15 ، 16 .

[13] ديمة شحادة ، محمد هاشم ، فرانسوا قررة 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).

الفصل الثالث

الأصباغ والملونات

III. الأصباغ والملونات : (The dyes)

1. III مقدمة :

مند آلاف السنين استخدم الإنسان الأصباغ لأغراض مختلفة ، وقبل اكتشاف بيركن (Birkin) عام 1856 كانت الأصباغ حتى ذلك الحين من أصل طبيعي ثم بدأ ظهور الأصباغ الصناعية في السوق وحلت محل الأصباغ الطبيعية بشكل كبير حيث تستخدم العديد من الصناعات هذه الأصباغ [1].

يعتبر المصريون القدامى أول من استخدم الأصباغ في الماضي ، حيث استعملوا أصباغ ذات طبيعة حيوانية ونباتية في طلي البنائات والمنازل و الجلود ، وبداية من القرن ال 19 ظهرت الأصباغ العضوية الاصطناعية مثل :

1856 triphénylméthanes , 1876 chrysoïdine , 1883 phénothiazine , 1928 phtalocyanines , 1954 triazine , DPP 1974 [2]

يقدر الإنتاج العالمي للأصباغ بحوالي 700000 طن في العام وتعتبر الأصباغ مصدر للملونات حيث تقدر نسبة الأصباغ غير المستخدمة التي يتم رميها في الأنهار والمساحات المائية بحوالي 8 الى 12%.

هناك ما يقارب ال 8000 صبغة اصطناعية مختلفة اختلافا كيميائيا تضم مجموعة من الأسماء التجارية التي يفوق عددها ال 40000 اسم تجاري مقسمة حسب فئات معينة [2].

للأصباغ الاصطناعية العضوية نطاق واسع التطبيق في مختلف الصناعات في العالم ، هذه الأصباغ العضوية عادة ما تحتوي على مجموعات معينة تسمى بال chromophores وهي المجموعات الحاملة للون وكثيرا ما تدل على وجود الحلقات العطرية ، ويمكن تكثيف هذه الصبغات والألوان بواسطة مجموعات أخرى تسمى ال auxochromes وهي مجموعات مستبدلة تؤثر على البنية الالكترونية لحاملات اللون ، الجدول (I-III) يوضح بعض الأمثلة على ذلك [3].

تستخدم هذه الأصباغ الاصطناعية في العديد من التطبيقات الغذائية وصناعة النسيج وصناعة الطلاء و الدهان .

الجدول (I-III) : بعض حاملات اللون ومجموعات الاوكسوكروم

مجموعات الاوكسوكروم	حاملات اللون
Amine tertiaire -NR ₂	-Azo -N=N
Amine secondaire -NHR	-Azométhine -CH=N
Amine primaire -NH ₂	Azoxy -N=N=O
Hydroxyl -OH	Nitro -NO ₂
Metoxy -OCH ₃	Nitroso -N=O
Iode -I	Carbonyl CO
Brome -Br	Thio CS
Chlore -Cl	Ethényl C=C

يؤدي تفرغ ورمي الأصباغ في الأوساط المائية إلى ظهور مشاكل بيئية مختلفة وخطيرة بسبب تأثيراتها السامة و المسرطنة وتتسبب أيضا في الحد من وصول الضوء إلى الكائنات الحية في هذه الأوساط ، لذا أصبح من الضروري معالجة هذه النوع من النفايات والحد من انتشارها .

2.iii تعريف الأصباغ :

الصبغة هي المادة التي يمكنها أن تضيفي لونها على مادة أخرى وفي الغالب هي مركبات عضوية ، وهي جزيئات صغيرة الحجم . تعمل على امتصاص أشعة ضوئية محددة عند طول موجي معين وتستهلك عادة في تلوين المنسوجات والجلود والمواد الأخرى بطريقة تجعل اللون ثابتا [4].

3.iii بنية الأصباغ :

1. الكروموفور : وهو حامل اللون ومهمته امتصاص الحزمة الضوئية ومن أهم الكروموفورات نميز النتروز ، النترو ، الأزو ، الكربونيل

2. الكروموجين : وهي المجموعات العطرية التي ترتبط بها الكروموفورات .

3. الباثوكروم : ومهمته توجيه اللون باتجاه الموجة الأطول أي من البنفسجي نحو الأحمر .

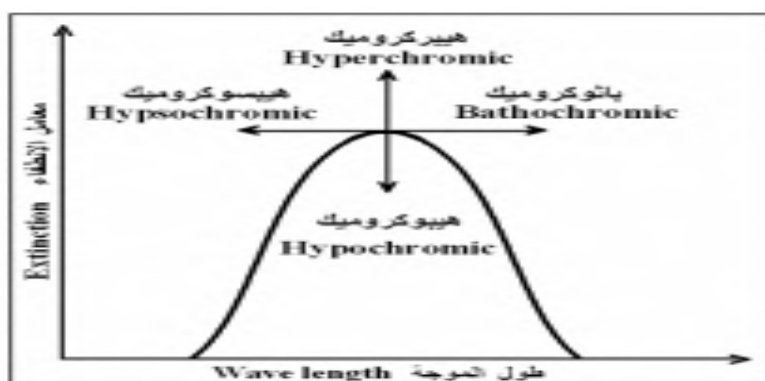
4. الهيبسوكروم : ومهمته عكس الباثوكروم حيث يعمل على تحوير اللون باتجاه الموجة الأقصر أي من الأحمر إلى البنفسجي

5. الاوكسوكروم : وهو المسؤول عن ذوبانية الصبغة في الماء ويعمل أيضا على تثبيت الأصباغ على الألياف من خلال تفاعل كيميائي معها ويعتبر مساعد للون ومن أهم الاوكسوكرومات نميز السلفون ، الهيدروكسيل ، الكربوكسيل ، زمر الامينو

وحسب زولينغر فإن اللون يجب أن يحتوي على جميع هذه العناصر بحيث تتداخل فيما بينها لتشكيل البنية الأساسية والكاملة للمركب الكيميائي الملون [4] .

ونجد في البحوث أن معظم البنى الأساسية لمركبات الألوان الصناعية مختلفة عن بعضها البعض من حيث الوظائف الكيميائية ويعتبر هذا عامل أساسي في تحديد مجال الامتصاص ، ولمعرفة مجال الامتصاص لكل صبغة أجرى العالم HOW تجارب تحليلية قام فيها بدراسة لعوامل المؤثرة على الامتصاص حيث أطلق على الزيادة والتناقص مصطلحي Bathochromic و Hypsochromic ، [5] وبالنسبة لقيمة معامل الامتصاص أطلق على الزيادة والتناقص

مصطلحي Hyperchromic و Hypochromic كما هو موضح في الشكل (III-1)



الشكل (1-III) : قيمة معامل الانطفاء بدلالة الطول الموجي ومختلف التأثيرات التي يمكن أن تحدث لطيف الامتصاص في المرئي وفوق البنفسجي.

يرتبط اللون الذي تراه العين المجردة بالمصدر الضوئي سواء كان ضوء الشمس أو ضوء مصباح مصنع حيث يكون هناك شعاع منعكس من المادة التي سقط عليها الضوء تتلقاه العين [5] , فإذا كان اللون الساقط على الجسم ابيض وبدا لنا انه احمر فان السبب هو أن الجسم عكس اللون الأحمر وامتص اللون المكمل له كما هو موضح في الجدول (2-III).

الجدول (2-III) : يوضح الأطوال الموجية للألوان الممتصة والمنعكسة

اللون المنعكس	اللون الممتص	طول الموجة
أخضر مصفر	بنفسجي	4000-4350 A°
أصفر	أزرق	4350-4800 A°
برتقالي	أزرق مخضر	4800-4900 A°
أحمر	أخضر مزرق	4900-5000 A°
أرجواني	أخضر	5000-5600 A°
بنفسجي	أخضر مصفر	5600-5800 A°
أزرق	أصفر	5800-5950 A°
أزرق مخضر	برتقالي	5950-6050 A°
أخضر مزرق	أحمر	6050-7500 A°

4.III تصنيفات الأصباغ :

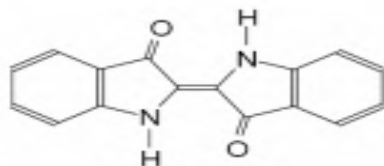
تصنف الأصباغ حسب طبيعتها إلى عضوية أو غير عضوية ويمكن أن تكون طبيعية أو نصف مصنعة وفقاً لهيكلها الكيميائي و وفقاً لمجال تطبيقاتها

1.4.iii التصنيف الكيميائي :

ويكون حسب طبيعة المجموعة الحاملة للون ال chromophore : [6]

1.1.4.iii الاصباغ النيلية :

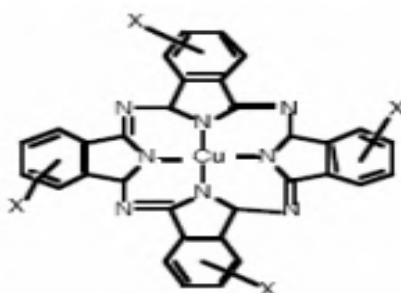
سميت بهذا الاسم نظرا لونها الذي يميل للون الأزرق ويعتبر السلينيوم والكبريت والأكسجين من متجانسات اللون الأزرق النيلي وذلك بتدخل ال hypochromes التي تغير اللون من الأزرق إلى البرتقالي والفيروزي



الشكل (III-2): الصيغة الكيميائية للأصباغ النيلية

2.1.4.iii أصباغ ال phthalocyanines :

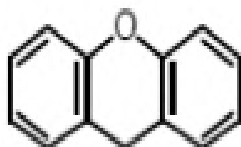
وتكون ذات هيكل معقد قائم على الذرة المركزية من معدن حيث يتم الحصول على هذه الأصباغ من خلال تفاعل ال dicyanobenzen في وجود معدن مثل (Ni, Co, Pt, Cu,ect)



الشكل (III-3): الصيغة الكيميائية لأصباغ Phtalocyanine

3.1.4.iii .Xanthen أصباغ ال :

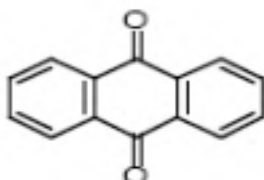
هذه الأصباغ تتميز بطبيعتها المكثفة أشهرها يسمى بال fluorescéine قليلا ما تستعمل كأصباغ في الصناعة مثل طلاء الجلود والمنسوجات



الشكل (III-4): الصيغة الكيميائية لأصباغ ال Xanthen

4.1.4.III : Anthraquinone الـ أصباغ

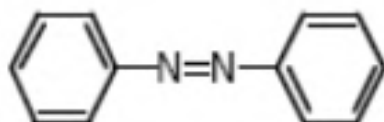
من وجهة نظر تجارية تعد هذه الأصباغ الأكثر أهمية بعد أصباغ الأزو ، صيغتها العامة المستمدة من الـ Antracéne تبين أن الـ Chromophore هو النواة التي تميز مجموعات الهيدروكسيل والأمينات



الشكل (III-5): الصيغة الكيميائية لأصباغ الـ Anthraquinone

5.1.4.III : أصباغ الأزو

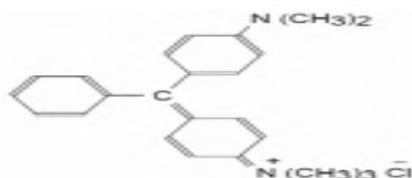
وتتميز بمجموعة الأزو الوظيفية (-N=N-) حيث يوجد فيها مجموعتين (A و B) الكيل واريليس تكون متطابقة أو مختلفة متناظرة وغير متناظرة تستعمل في صباغة الألياف و السيلسلوز



الشكل (III-6): الصيغة الكيميائية لأصباغ الأزو

6.1.4.III : أصباغ ثلاثي فينيل ميثان

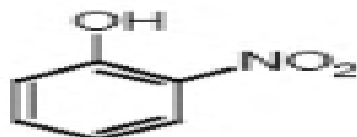
وهي من مشتقات الميثان يتم تعويضها بمجموعات فينيل مستبدلة بحيث تكون واحدة من هذه المجموعات حاملة لذرة من الأكسجين أو ذرة من النتروجين في الموقع بارا ، ويشكل ثلاثي فينيل ميثان ونظائره سلسلة كبيرة من الأصباغ المستعملة في الصناعة النسيجية والجلدية وغيرها .



الشكل (III-7): الصيغة الكيميائية لأصباغ ثلاثي فينيل ميثان

7.1.4.iii الأصباغ المنترنة والنتروزية :

تمثل هذه الأصباغ فئة محدودة عدديا وهي قديمة نسبيا لا تزال تستعمل نظرا لسعرها المقبول ، ذات تركيب جزيئي بسيط يتميز بوجود مجموعة نيترو (NO₂-) و في موضع ortho مجموعة مانحة للإلكترونات (مجموعات الهيدروكسيل ، الأحماض الأمينية،...)



الشكل (III-8): الصيغة الكيميائية للأصباغ المنترنة والنتروزية

2.4.iii تصنيف الاصباغ حسب مجالات تطبيقاتها :

1.2.4.iii الأصباغ الفلزية :

هي مركبات قوية تحتوي على ذرة معدنية (Cr , Ni , Co) يمكن ربط ذرة المعدن ب :

- جزيء من الصبغة (معقد فلزي 1/1) مثل الحمض الأزرق 158
- جزيئين من الصبغة (معقد فلزي 1/2) مثل الحمض الأسود 60

الأصباغ الفلزية عموما هي عبارة عن أصباغ الأزو ودرجة اقل تتمثل في أصباغ الـ Phtalocyanines تستعمل في صيغ الصوف والحرير والبلاستيك [7].

2.2.4.iii الأصباغ المباشرة :

هي الأصباغ القابلة للذوبان في الماء (مجموعات السلفونات) مثل الـ azo و Phtalocyanines تتميز هذه الأصباغ بوفرته وسهولة تطبيقها وسعرها المنخفض ويعاب عليها الرطوبة العالية.

3.2.4.iii الأصباغ القاعدية والكاتيونية :

الأصباغ الأساسية الموجبة يتم استخدامها لصبغة الألياف ذات المجموعات الحمضية واغلب هذه الأصباغ تتمثل في Triphénylméthènes و Anthraquinonique و Azouique .

4.2.4.iii الأصباغ الحمضية والأيونية :

يسمح هذا النوع بصبغ ألياف معينة (الألياف الحيوانية البروتينية ، البلاستيك ، الصوف، الحرير) وتحتوي على مجموعة الكروموفور Chromophore وهي المسؤولة عن تأثيرات الألوان وتحتوي أيضا على مجموعة أو عدة مجموعات من السلفونات تسمح للأصباغ بالذوبان في الماء [8].

5.2.4.iii الأصباغ الحريرية :

ونميز الأكثر استخداما منها كالـ Dichromates ومعقدات الكروميوم Chromium complexes وتستخدم في صبغ الصوف والجلود والحرير و الورق و الألياف السليلوزية ومعظم الأصباغ الحريرية تتمثل في أصباغ الـ AZO وثلاثي فينيل ميثان Triphénylméthane .

6.2.4.iii الأصباغ الكبريتية :

يتم الحصول على هذه الأصباغ عن طريق ذوبان مشتقات الأمين أو الفينول في وجود الكبريت أو الكبريتيدات هذه الأصباغ غير قابلة للذوبان في الماء، مما جعل استخدامها في الصباغة ممكن و يتم إعادة أكسدة الصبغة إلى شكلها غير القابل للذوبان والذي يبقى عالقا في الألياف، الأصباغ الكبريتية عموما ما تكون صلبة حيث يتم استخدامها في صبغات الدهان .

7.2.4.iii الأصباغ التفاعلية:

تحتوي الأصباغ التفاعلية على شق chromophore ووظيفة كيميائية تتفاعل لضمان تشكيل الرابطة التساهمية مع الألياف. معظم الأصباغ التفاعلية حوالي (80%) هي azo أو metalliferous وأيضا يميز anthraquinone و phthalocyanine التي يتم تطبيقها بشكل رئيسي للونين الأخضر والأزرق [9].

8.2.4.iii الأصباغ المشتتة :

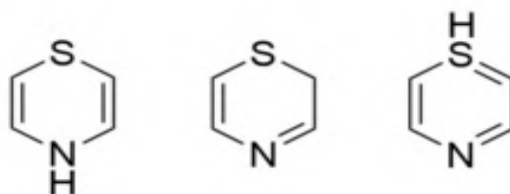
هذه الأصباغ غير قابلة للذوبان في الماء وتشكل مواد عالقة تتمثل عموما في أصباغ الآزو واصباغ النيتروز (اصفر و احمر) وأصباغ الـ Antraquinoniques (ازرق و اخضر) وأصباغ الـ Metalliferons (كل الألوان)

9.2.4.iii الأصباغ الصلبة :

هي جزيئات غير قابلة للذوبان في الماء وليس لها صلة بالألياف النسيج ويمكن تطبيقها من خلال ربطها بسطح الألياف المستخدمة وتستهلك أساسا في صباغة المنسوجات ومواد أخرى (مثلا : المواد القابلة للغسيل كالألبسة والمفروشات وغيرها ...) وهي من أصول مختلفة بعضها منتجات معدنية والبعض الآخر منتجات عضوية , ومعظم هذه الأصباغ هي أصباغ الآزو ومشتقات الفثالوسيانين [4].

10.2.4.iii أصباغ التيازين :

تتشابه الأصباغ التيازينية مع أصباغ الأكاسيد باستثناء وجود ذرة الكبريت التي تحل محل ذرة الأكسجين في حالة غير متجانسة ، تحضر هذه الصبغة انطلاقا من تفاعل اختزال حمض الثيوغليكوليك (Thiogloliqeq) بواسطة مسحوق الألمنيوم عند درجة حرارة مرتفعة ، يستخدم مركب أو صبغة التيازين في الدهان والطلاء والعديد من الصناعات الأخرى ، ويوجد ثلاث أشكال لصبغة التيازين موضحة في الشكل (III-9) [3].



الشكل (III-9) : الصيغ الكيميائية لمركب التيازين

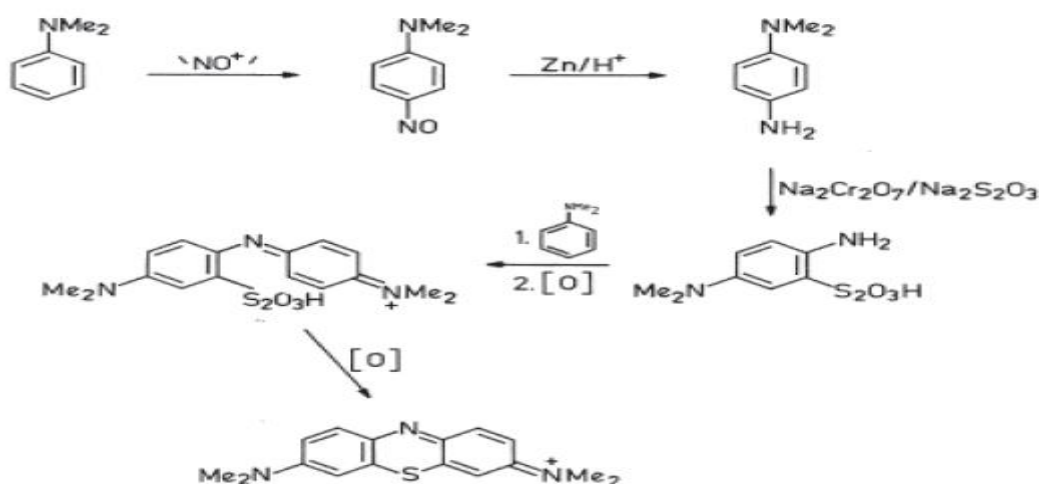
5. III أزرق الميثيلين *methylene blue* :

1.5. III الأشكال الكيميائية لأزرق الميثيلين :

ازرق الميثيلين أو كلوريد الميثيلثيونينيوم (*methylthioninium chloride*) وهو مركب مشتق من الفينو ثيازين وهو صبغة كاتيونية يكون على شكل مسحوق اخضر داكن ويوجد على عدة أشكال مميّهة (هيدراتية) :

- أحادي الهيدرات (monohidrate)
- ثنائي الهيدرات (dihidrate)
- ثلاثي الهيدرات (trihidrate)
- خماسي الهيدرات (pentahidrate)

والأكثر شيوعا هو ثلاثي الهيدرات (*trihidrate*) وهو شائع الاستخدام في التجارب التحليلية كنموذج للملونات العضوية بسبب تركيبه الجزيئي المستقر . في تفاعل الإرجاع يتحول ازرق الميثيلين BM إلى مشتق الميثيلين عديم اللون بسبب فقدان الزوج الحر للنيتروجين وإضافة ذرة هيدروجين , ويحضر مركب ازرق الميثيلين كما هو موضح في الشكل (III-11) [10]:



الشكل (III-10) : مخطط يوضح عملية تحضير مركب ازرق الميثيلين

1.1.5. III مشتقات أزرق الميثيلين (BM) :

تنقسم مشتقات أزرق الميثيلين إلى :

- *Méthylène Azure* وصيغته $C_{16}H_{18}N_3SO_2$
- بنفسجي الميثيلين وصيغته $C_{14}H_{12}N_2SO$
- احمر الميثيلين وصيغته $C_{16}H_{18}N_4S, 2(HCl)$ [11].

2.1.5.III استخدامات مركب أزرق الميثيلين (BM) :

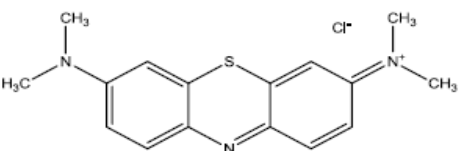
لأزرق الميثيلين نطاق واسع للاستعمال كالتجارب الكيميائية والطب وطب الأسنان و صناعة الأصباغ وغيرها من المجالات الأخرى نلخصها فيما يلي :

- يساهم في تسريع تحضير الأصباغ .
- يستعمل كمطهر وعلاج مضاد للروماتيزم .
- يستعمل لتلوين القطن والخشب والورق والحبر .
- يستعمل في المحسسات الضوئية النشطة لعلاج الأورام الخبيثة [12].

3.1.5.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين :

مجمّل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين يلخصها الجدول (III-3).

الجدول (III-3): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين [3]

الخصائص	قيم وأشكال / صيغ
التسمية الشائعة	methylene blue or methylthionium chloride
الاسم الكيميائي	3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium chloride
العائلة	الأصباغ القاعدية
الصيغة المجرّلة	C16H18N3ClS
الكتلة المولية (g/mol)	319.85
درجة الانصهار (°C)	180
الذوبانية في الماء (Solubility in water) ((g/l) à 20°C)	40
الأس الهيدروجيني (pH)	5.9
الـ Pka	3.8
الطول الموجي الأعظمي (λmax (nm)	665
الشكل الهيكلي (Structure)	

4.1.5.III البنية البلورية لأزرق المثلين:

أظهرت تحاليل تجريبية لأزرق المثلين (pentahydrate) بواسطة الأشعة X انه يحمل بلورة أحادية (Monoclinique) والجدول (4-III) يوضح الخواص والمميزات البلورية لهذا المركب [3].

الجدول (4-III) : الخواص والمميزات البلورية لأزرق المثلين

إحداثيات الشبكة الابتدائية	القيمة (A °)
A	9.646
B	31.106
C	6.992
B	96.70
U	$A^{\circ 3}2083.6$

خصائص الشبكة a, b, c

β : زاوية نظام ال monoclinique

U : حجم البلورة ب $A^{\circ 3}$

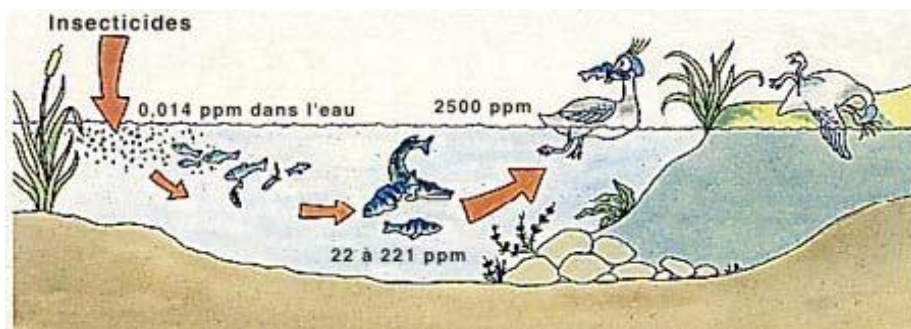
5.1.5.III درجة سمية مركب أزرق المثلين :

أظهرت التجارب والإحصائيات أن استخدام أزرق المثلين لسنوات عديدة بالنسبة للإنسان أشار حتى الآن إلى عدم وجود خطر يتعلق باستخدامه كمنتج طبي [13] بشرط أن لا تتجاوز جرعته ال 7 mg/kg . في حين يمكن أن يتسبب في عدة أعراض مثل : آلام الصدر , ضيق في التنفس , ارتفاع ضغط الدم , وحتى تغيرات في لون الجلد اذا كانت الجرعة عالية , ويعد هذا المركب خطير ولكن ليس بدرجة عالية بحيث له تأثيرات جانبية ضارة للكائنات الحية وللمياه . والتعرض الحاد لهذا المركب يسبب :

- التعرض الخارجي : يسبب تهيج الجلد والضرر الدائم للعيون .
- الاستنشاق : اضطراب التنفس وصعوبته أحيانا
- الابتلاع : تهيج الجهاز الهضمي , الغثيان , التعرق والارتباك الذهني , زرقة وضعف أداء الأنسجة الدموية .

6.iii تأثير الأصبغ على البيئة :

يمكن ملاحظة الأصبغ في الوسط المائي حتى في حالة تراكيزها الصغيرة (1mg/l) الأمر الذي يحدث تلوث في المياه وهذا ناتج عن المخلفات الصناعية والمنزلية التي تطرح مع مياه الصرف الصحي أو في مياه البحر وهو ما يمثل خطرا على المحيط الحيوي لان معظم الأصبغ سامة ومسرطنة وبالتالي فهي تؤثر على الأحياء البحرية والتي بدورها تؤثر على صحة الإنسان من خلال السلسلة الغذائية [2].



الشكل (III-11): تأثير الأصبغ العضوية على الكائنات الحية

تعتبر مخلفات بقايا الألوان الملقاة في الأوساط المائية ملوثات عضوية تحتوي على تراكيز عالية من المواد الضارة تتسبب في تسمم الكائنات الحية حيث ترتبط درجة السمية بشكل المعقدات الكيميائية و الوزن الجزيئي لها المقاوم للتحلل البيولوجي و الذي بدوره يتسبب في تراكمها .

وفقا للعديد من الدراسات تعد أصبغ الأزو الأكثر سمية وهي مسرطنة بشدة [8] ، هذا التأثير المسرطن يعود أساسا إلى تشكيل الأمينات العطرية عن طريق كسر الروابط الكيميائية لأصبغ الأزو ، هذه الأمينات يمكن امتصاصها من طرف الجلد أو الاستنشاق أو البلع ، ومما يزيد من امتصاص الأمينات هو سهولة نوبانيتها في الدهون.

1.6.iii نقص الأوكسجين :

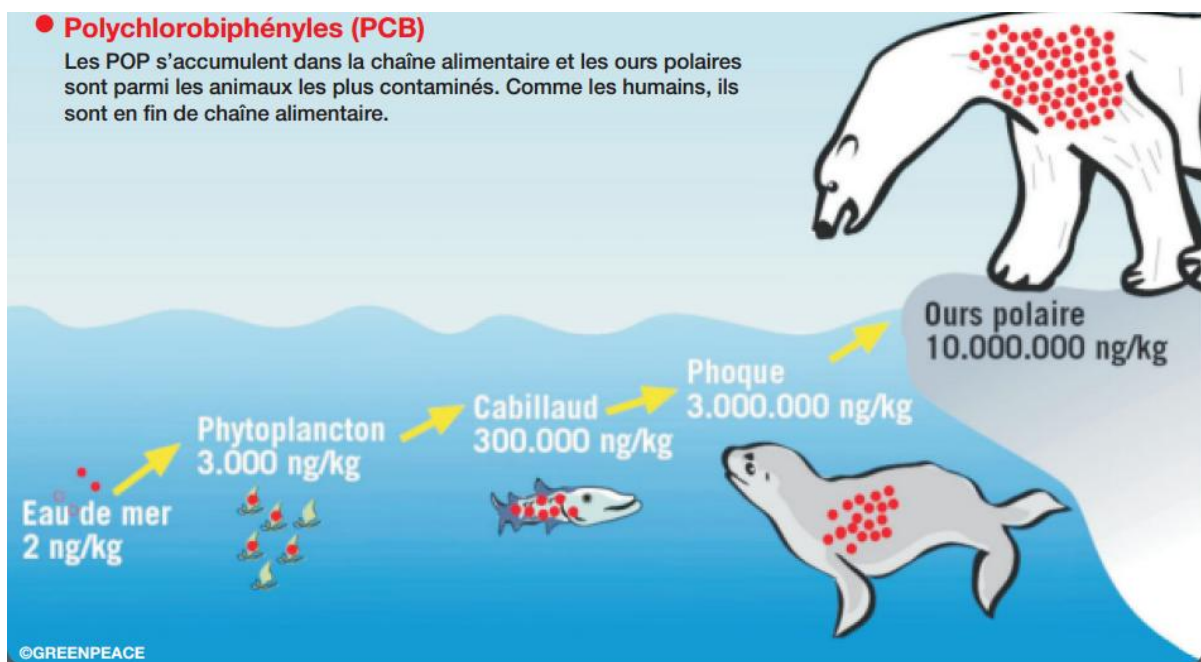
تتسبب عمليات التحلل البيولوجي في نقص الأوكسجين الذائب في الماء من خلال استهلاكه في عمليات الأكسدة وهو ما يسبب موت الأحياء المائية وتعفن الوسط المائي نظرا لغياب الأوكسجين اللازم .

2.6.iii التغير في الخصائص الفيزيائية :

تتسبب نواتج تحلل المواد العضوية في تغير الخصائص الفيزيائية للماء (اللون ، الرائحة ، العكارة) حيث تغير من مظهره بتغيير لونه إلى اللون الأخضر الداكن ورائحته الكريهة (التعفن) وتساهم في تعكيره مما يمنع مرور أشعة الشمس .

3.6.III التراكم الإحيائي :

كذلك تتسبب نواتج تحلل المواد العضوية في التراكم الحيوي بمعنى "أنها تدخل إلى الكائنات الحية عن طريق طعامها أو مائها أو عن طريق الاحتكاك المباشر بها أو استنشاقها، ثم تبقى داخل ذلك الكائن الحي، تستمر هذه الملوثات في التركيز كلما انتقلت إلى أعلى السلسلة الغذائية؛ حتى تصل إلى الحيوانات في قمة السلسلة بما في ذلك الإنسان" [14].
كما هو موضح في الشكل (III-12):



الشكل (III-12): تراكم الملوثات العضوية الثابتة في الكائنات الحية.

نلاحظ في هذا الشكل التوضيحي الزيادة المعتبرة في تركيز الملوث الثابت في السلسلة الغذائية ، حيث يبدأ بتركيز من رتبة النانوغرام للكيلوغرام الواحد (ng/kg) (10^{-9} g | Kg) وينتهي في الحيوانات التي هي على رأس هرم السلسلة الغذائية إلى رتبة g/kg ، فالحيوان الذي يزن 200kg مثلا يحتمل انه يحمل كمية من الملوثات مقدارها 20g .
أعلى السلسلة ng / kg 2×10^8 → ng/kg أدنى السلسلة
فالملاحظ أن الكمية تضاعفت حوالي 10^8 مرة.

4.6.III الطفرات المسرطنة :

أجريت عدة دراسات للتحقق من نسبة الـ DL50 ومدى توافقها مع التصنيف الكيميائي للمواد السامة حيث صنفت الأصبغ الصناعية العضوية من المواد السامة جدا بالنسبة للأحياء [8].

يمكن التمييز بين أربع حالات لدرجة سمية أصبغ الأزو :

- أصبغ سامة في الأصل وتصبح أكثر سمية بعد تحولها البيولوجي .
- أصبغ سامة تفقد سميتها بعد تحللها في الماء

- أصباغ غير سامة تكون ذات سمية قليلة بعد تحولها .
- أصباغ غير سامة لكن بعد تحولاتها الايضية تصبح سامة جدا .

الجدول (III-5): قائمة الأصباغ الممنوعة حسب المواصفات والمقاييس الدولية 2003 [5].

1	4-Aminodiphenyl	11	3-3'-Dimethoxydbenzidine
2	Benzidine	12	3,3-Dimethylbenzidine
3	4-Chloro-o-toluidine	13	3,3'-Dimethyl-4,4 diaminodi-phenylmethane
4	2-Napththamine	14	p-Kresidine
5	O-Aminoazotoluol	15	4,4'-Methylene-to-(2-chloraniline)
6	2-Amino-4-nitrotoluol	16	4,4'-Oxydianiline
7	p-Chloraniline	17	4,4'-Thiodianiline
8	2-4-Diaminoanisol	18	o-Toluidine
9	4,4'-Diaminodiphenylmethane	19	2,4-Toluylendiamine
10	3,3'-Dichlorbenzidine	20	2,5,5-Trimethylaniline

7.iii طرق معالجة المواد العضوية والأصباغ الملوثة للمياه :

هناك عدة طرق لمعالجة المياه من المواد العضوية الملوثة حيث نلاحظ إن الأنظمة التكنولوجية لإزالة الملوثات العضوية يتم التحكم فيها بشكل جيد على مستوى المختبرات وتطبيقها على نطاق أوسع وتتمثل هذه الأنظمة في المعالجات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية [1].

1.7.iii الطرق البيولوجية :

وهي التي تحدث فيها تحولات بيولوجية للملوثات العضوية بفعل عمليات التحلل التي تقوم بها البكتيريا في وجود الأكسجين وفي غيابه وهي طريقة فعالة لكنها اقل كفاءة مقارنة بطرق الأكسدة المتقدمة AOPs [3].

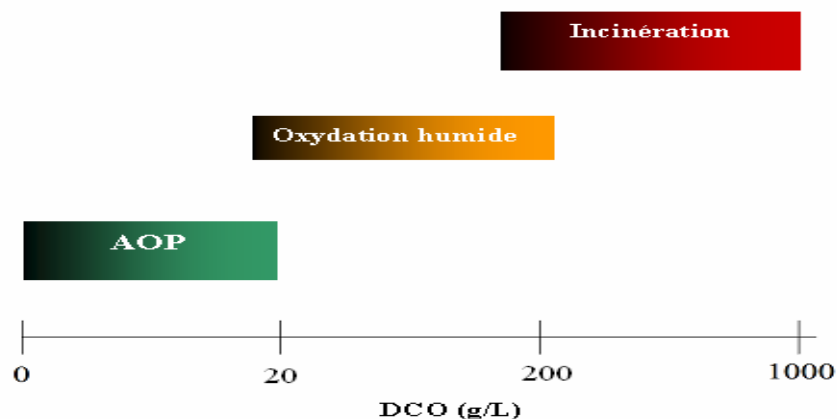
2.7.iii الطرق الفيزيائية والفيزيوكيميائية :وتتمثل في :

- الامتزاز على الكربون المنشط (adsorbtion) (فيزيائية)
- الترشيح بالأغشية (membrane Filtration) (فيزيائية)
- التلييد والتخثير (Coagulation and flocculation) (فيزيوكيميائية)

3.7.iii الطرق الكيميائية : وتتمثل في :

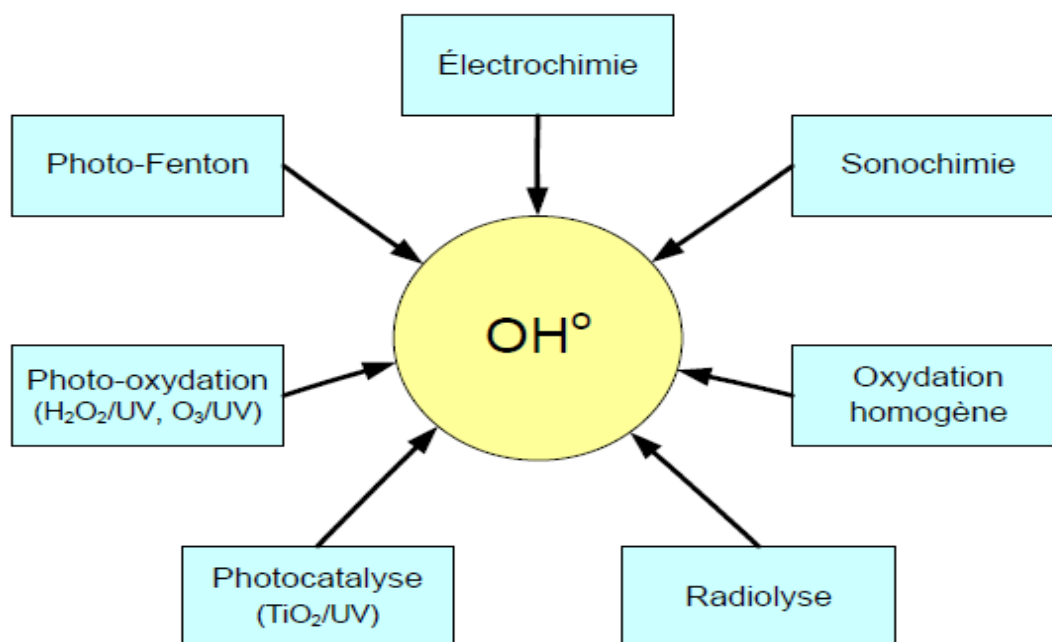
- عمليات الأكسدة الكيميائية الكلاسيكية .
- عمليات الأكسدة المتقدمة .

تعد طرق الأكسدة المتقدمة AOPs فعالة جدا للتخلص من الملوثات العضوية وهي عمليات تقوم بتحويل الملوثات والمركبات العضوية (الأصباغ السامة) إلى مركبات اقل سمية أو عديمة السمية والتي تتمعدن فيما بعد [15].



الشكل (III-13) : قيمة الـ DCO بالمقارنة بين طرق المعالجة [3]

ويعود ذلك إلى وجود جذور الهيدروكسيل ذات الكفاءة العالية في أكسدة الملوثات العضوية ($E^{\circ} = 2.8 \text{ V}$) والتي يمكن توليدها بعدة طرق وتفاعلات كيميائية كما هو موضح في الشكل (III-14).



الشكل (III-14) : عمليات وطرق توليد جذر الهيدروكسيل OH^{\cdot}

المراجع الأجنبية:

- [1] D. Sadou " *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels* " . Université de Grenoble, 2014. Français (24,25,35).
- [2] S. Hammami " *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée* ". Application à la dépollution des rejets industriels Université Paris–Est 2008 p (6,10)
- [3] F. Z. Saidi " *Élimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée* " Université Abou Bakr Belkaid– TLEMEN–Algerie, 2013 (5,8,10,13).
- [6] E. Guivarch , A.Mehmet " *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro–Fenton »* . Application à la minéralisation des colorants synthétiques " Thèse de doctorat de l'université de Marne-la–Vallée, 2004.(80,86).
- [7] L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han " *Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud* " . Desalination and Water Treatment 47 University of Regina.11 Sep 2012.(31–41).
- [8] H. Ben Mansour, O.Boughzala, D.dorra,B.Daniel, L.Chekir– Ghedira et R.Mosrati " *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement* " Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science. V 24, numéro, 2011, p213.
- [9] Y. Bentaher " *Caractérisation physico–chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* " Thèse de doctorat Université de Nice–Sophia Antipolis. 2016 . 25
- [10] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa " *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue* ". Thieme .Stuttgart and New York (2006)

- [11] P. F. Gordon et al " *Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes* " Springer–Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [12] P. Barriot, V. Danel " *Intoxications aiguës en réanimation* " Groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition (1999).
- [13] J. Lefrère, J. Libbey " *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire* ". Eurotext 4^{ème} édition. Broché – 14 septembre 2011.
- [15] S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert , A. Laplanche " *Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments, Adsorption* " Journal chimie sciences (6–3–2000) 219,228.

المراجع العربية :

- [4] هناء عبد الله . حسن احمد " الأصباغ والمواد الملونة " ، مذكرة بكالوريوس ، جامعة الخرطوم 2010 ص 4 .
- [5] بلال عبد الوهاب الرباعي كتاب " كيمياء وتطبيقات الصباغة والطباعة النسيجية " الطبعة الأولى جامعة دمشق 2016 (ص 83 ، 86)
- [14] عوض عادل "بحوث مختارة في علوم البيئة " الطبعة الأولى ، دار طلاس للدراسات والترجمة والنشر، سوريا 1989، ص14،

الجزء العملي

الفصل الرابع

طرق التحليل

IV. المواد والتجهيزات والتقنيات المستخدمة :**1.IV - المواد المستعملة :**

المركبات والمواد المستخدمة خلال جميع مراحل العمل ذات مواصفات وخواص تحليلية مبنية في ما يلي :

ازرق المثيلين مسحوق (99%) (10^{-2} M)

أوكسيد التيتانيوممسحوق (99.9 % Degussa P25)

حمض كلور الماء محلول (0.1M)

هيدروكسيد الصوديوممحلول (0.1M)

بيروكسيد الهيدروجين.....محلول (0.1M)

2.IV - الأجهزة المستخدمة :

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

- 1 - جهاز (pH mètre) من نوع Hanna يتضمن قطب من اجل قياس الأس الهيدروجيني " pH " وشاشة لعرض القياسات



الشكل (1-IV): جهاز pH metre

- 2 - جهاز الطرد المركزي (centrifugeuse) من نوع SIGMA وهو جهاز يتم فيه فصل مكونات الخليط الموجودة في أنبوب اختبار حيث يرتكز الجزء الصلب TiO_2 في الأسفل والجزء السائل في الأعلى ، ينتج هذا الفصل عن الطرد المركزي ذو سرعة دورانية تصل إلى 4100 دورة في الدقيقة .



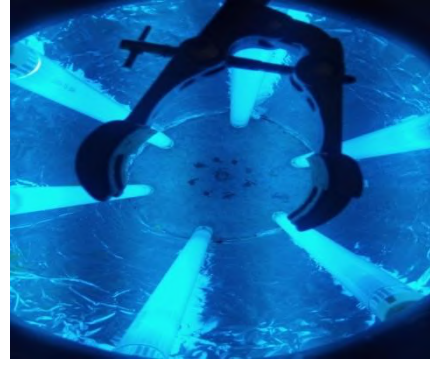
الشكل (IV-2): جهاز الطرد المركزي

3 - جهاز مطياف الأشعة المرئية و فوق 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 الامتصاص للملوث وقياس الامتصاصية للعينات .



الشكل (IV-3): جهاز مطيافية المرئي وفوق البنفسجي

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 محاط بقميص زجاجي لغرض التبريد ، يوضع المفاعل في مركز الاسطوانة حتى يتعرض لأكبر شدة ممكنة. ويتم تتبع حركية تفكك الملوث بقياس امتصاص العينة بواسطة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



(أ) (ب)

الشكل (4-IV) : (أ) جهاز التشعيع من الداخل ، (ب) جهاز التشعيع من الخارج

الجدول (1-IV) : بعض خصائص الأجهزة المستعملة

Centrifugeuse	pH mètre	spectrophotomètre UV/visible
Name : Horizontal centrifuge	Name : Micro processor pH meter	Name : UV/Vis Spectrophotometre
Model : SIGMA	Model : HANNA instrument HI 221	Model: Optizen 2120 UV
Speed Setting :3600	pH : (0.00 – 14.00) pH	Rated voltage : Free voltage
Swing :4100	Temperature : (0.00 – 100) C°	Rated current : 1A
Time Control : 50 min	Accuracy : ±0,01	Serial Number : 240101- 150416-05

5- المفاعل الضوئي وهو الأداة التي يوضع فيها المحلول المعلق (MB + TiO₂) بعد الرج ويتم تعريضه للأشعة UV .



الشكل (5-IV) : المفاعل الضوئي

6- جهاز الرج المغناطيسي ويستعمل لرج المحاليل المحضرة وجعلها متجانسة .



الشكل (6-IV) : جهاز الرج المغناطيسي

3.IV - تحضير المحاليل :

تم تحضير المحلول الأم من أزرق الميثيلين (BM) ذو تركيز (10⁻² M) وحجم يساوي (500 ml) ، باستعمال الماء المقطر وحوصلتين عياريتين سعة كل منهما 500 ml ، قمنا بإذابة كتلة 1,67g من أزرق الميثيلين في 500 ml من الماء المقطر ، ثم قمنا بتغليف كل حوجلة بورق الألمنيوم من أجل عدم تعرض المحلول للضوء ، ثم قمنا بالتمديد لتحضير محاليل قياسية حجمها 100 ml وبتراكيز مختلفة .

نحضر هذه المحاليل القياسية باستعمال كؤوس بيشر وأنبوب مدرج ، ثم وضعنا كل محلول قياسي في قارورة بعد تغليفها بورق الألومنيوم من أجل عدم التعرض للضوء .

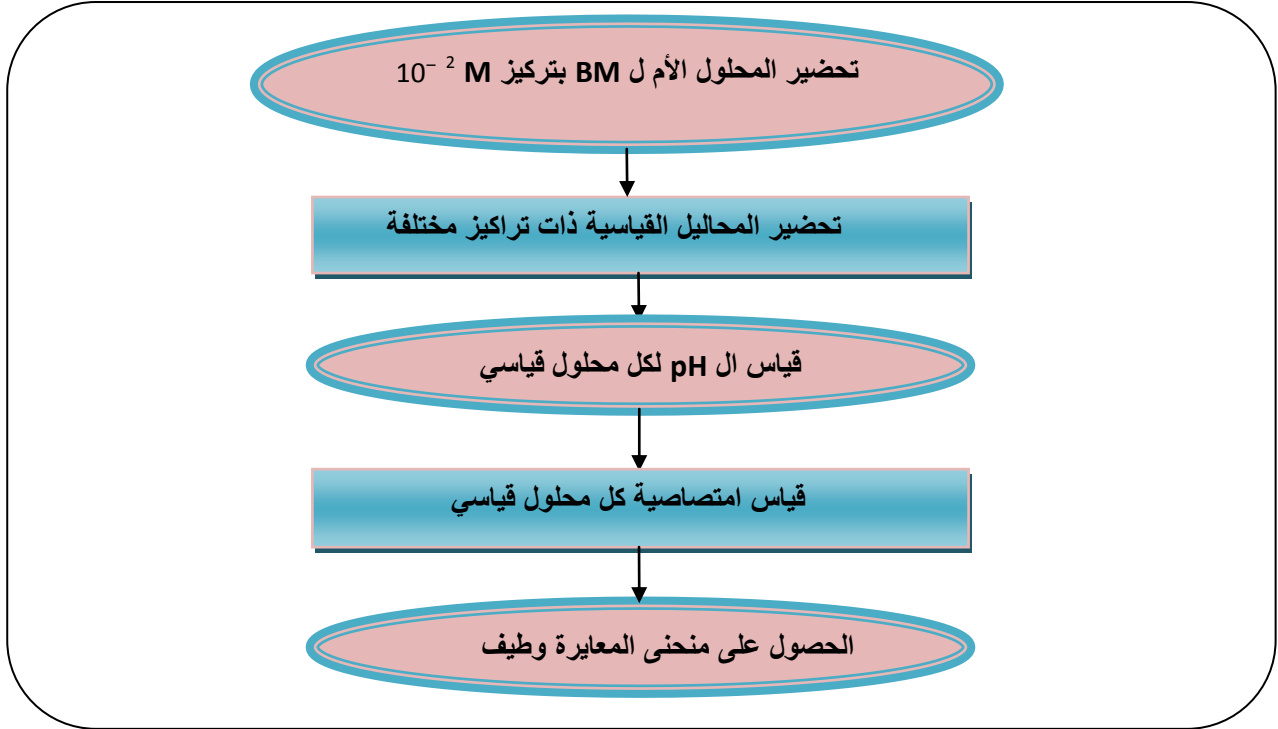


الشكل (7-IV) : أرلينات تحتوي على المحاليل القياسية والمحلول الأم

4.IV- خطة العمل : في عملنا هذا قمنا بتجارب من اجل دراسة العوامل المؤثرة على سرعة إزالة ملون ازرق المثلين ، جميع مراحل العمل تمت في درجة الحرارة العادية وفي مفاعل زجاجي مفتوح على الهواء الجوي :

1 - المرحلة الأولى : منحنى المعايرة :

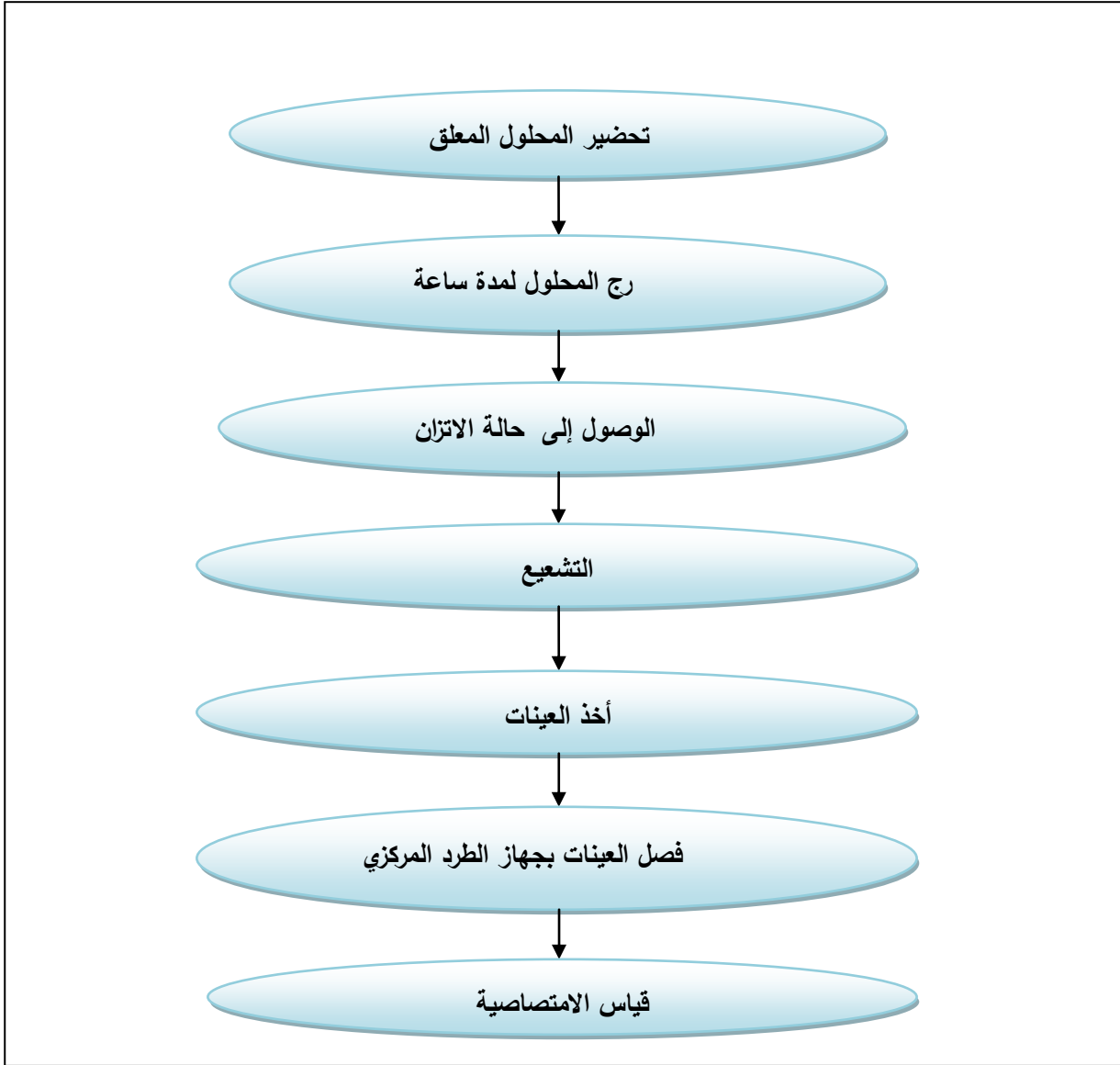
بعد تحضير المحلول الأم لازرق المثلين ، وتحضير المحاليل القياسية قمنا بقياس pH وقياس امتصاصية كل محلول قياسي من اجل الحصول على منحنى المعايرة وطيف الامتصاص ، والشكل (8-IV) يوضح خطوات هذه المرحلة



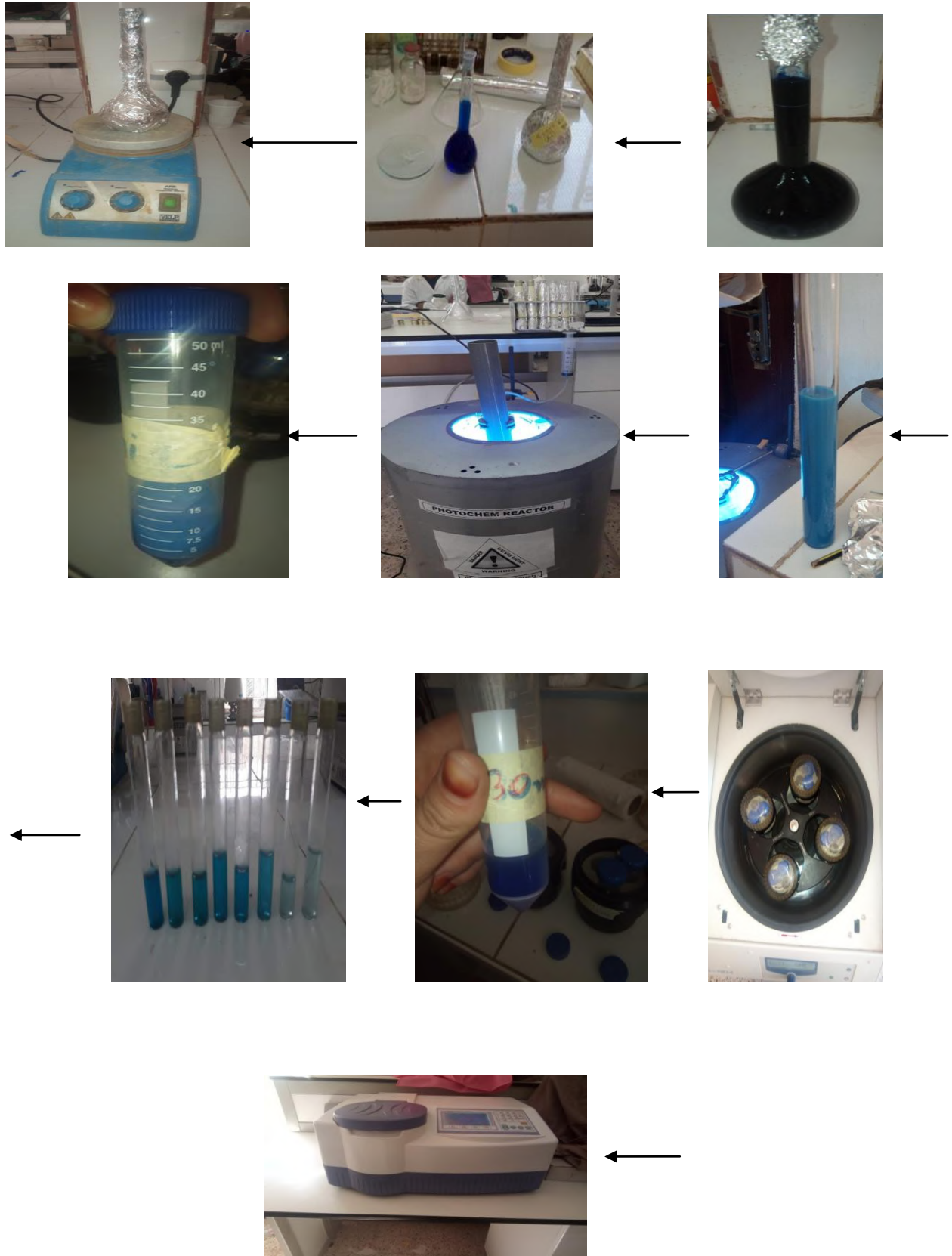
الشكل (8-IV): خطوات العمل في تحضير المحاليل القياسية ل BM .

2. المرحلة الثانية : تحضير المحلول المعلق :

في هذه المرحلة أخذنا 0,1g من مسحوق TiO_2 بواسطة ميزان تحليلي ، ثم نضيفها إلى محلول ازرق المثلين ذو تركيز $10^{-4} M$ وحجم 100 ml للحصول على محلول معلق بتركيز 1g/L من المحفز الضوئي TiO_2 ، ثم قمنا برج المحلول مدة ساعة بجهاز الرج المغناطيسي للوصول إلى حالة الاتزان ، وأخذنا 10 ml بواسطة ماصة 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 على الطور الصلب (TiO_2) بجهاز الطرد المركزي ، وفي الأخير يؤخذ المحلول للتحليل بمطياف Spectrophotomètre UV/Visible لقياس الامتصاصية ، والشكل (9-IV) يوضح خطوات المرحلة الثانية



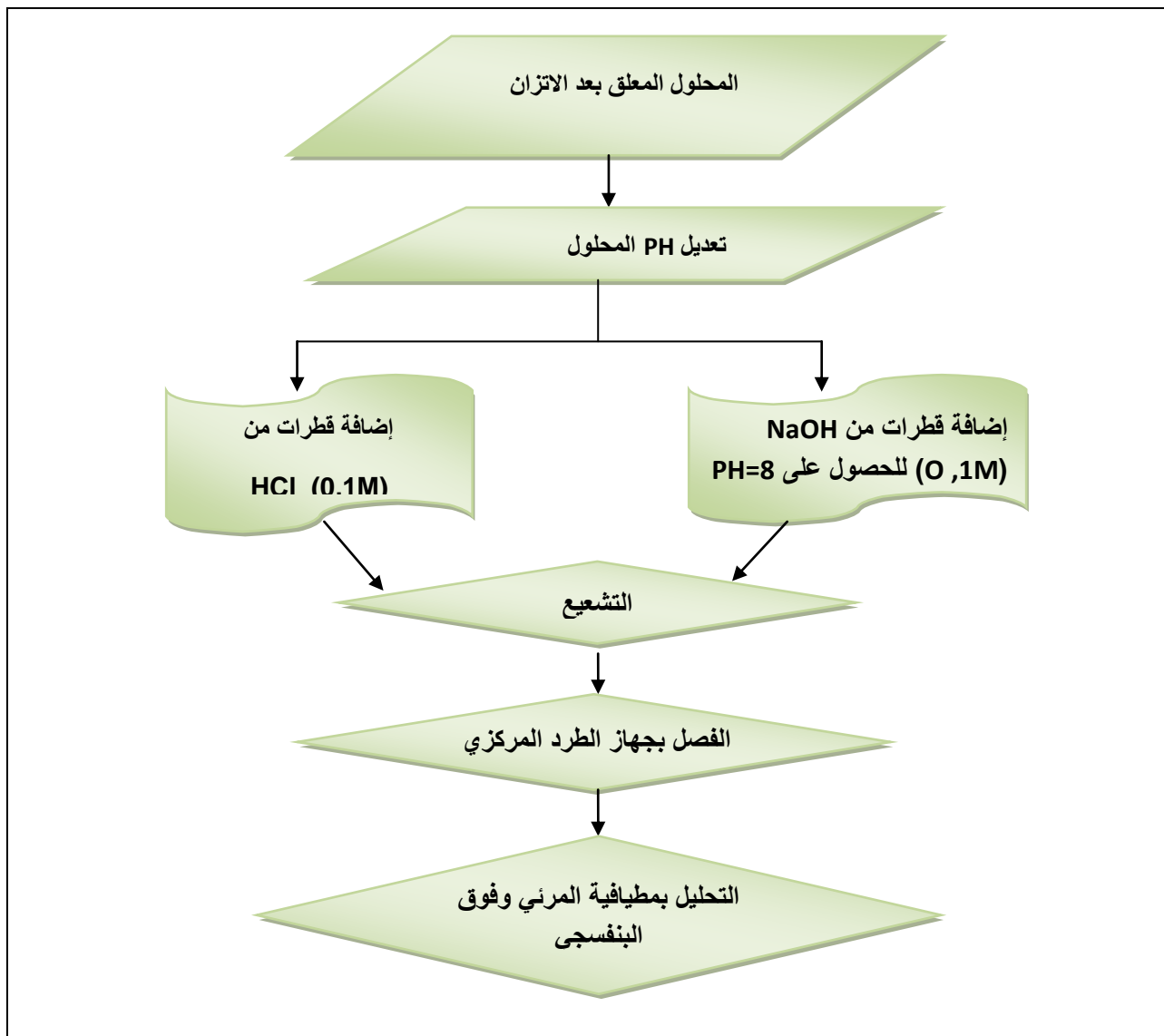
الشكل (9-IV): الخطوات العملية للتفكيك الضوئي المحفز للملوث (MB)



الشكل (IV- 10): صور تمثل خطوات العمل في تحضير المحلول المعلق وعملية التشعيع المطبقة عليه

المرحلة الثالثة : تعديل pH الوسط :

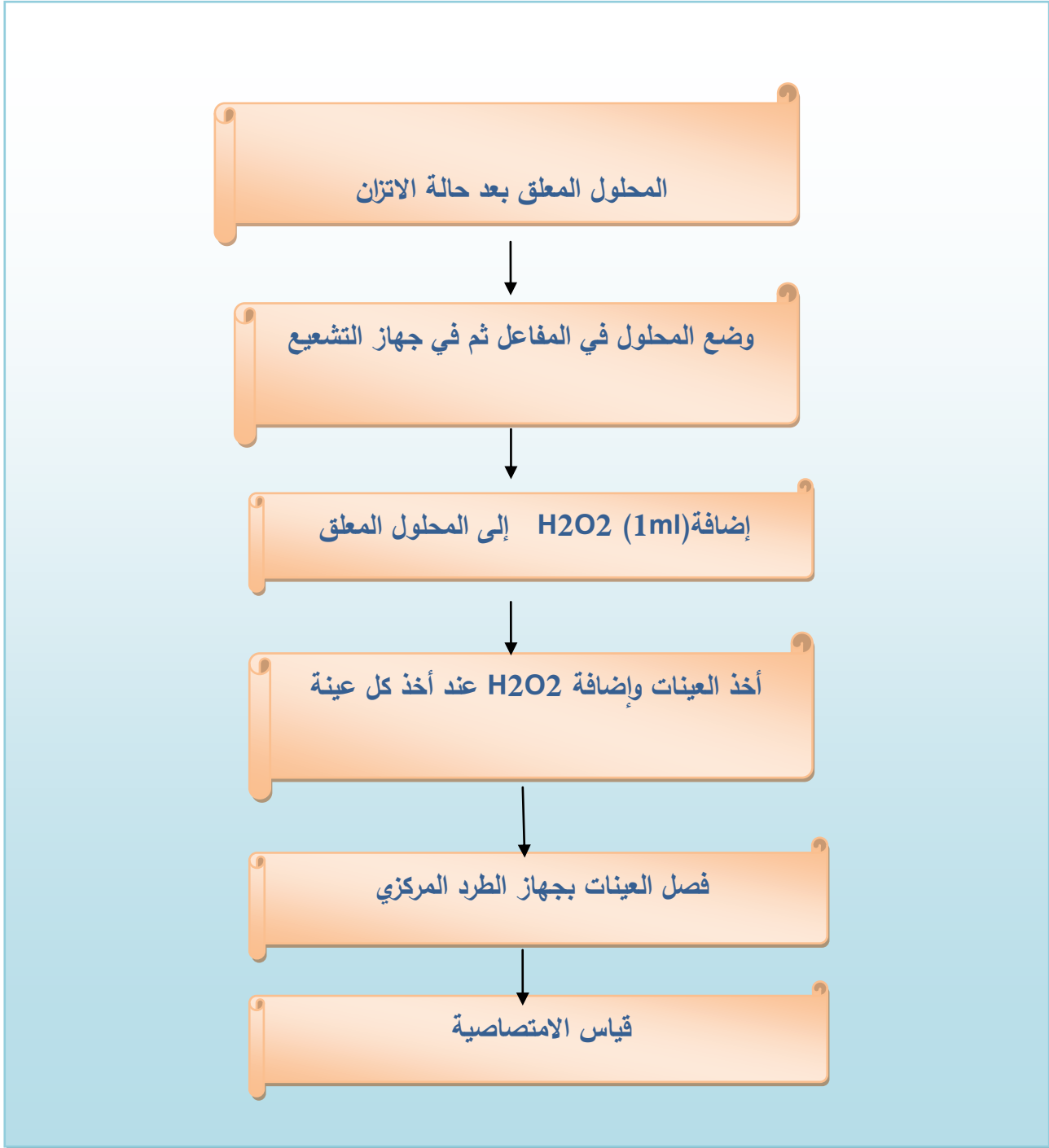
نفس خطوات المرحلة الثانية إلا أننا قمنا بتعديل قيمة pH المحلول المعلق وهذا بعد الاتزان والهدف من هذا دراسة تأثير ال pH على حركية التفكك ، مرة عند pH=8 وذلك بإضافة قطرات من NaOH بتركيز (0,1M) ومرة عند pH=3 بإضافة قطرات من HCl بتركيز (0,1M) . والشكل (11-IV) يوضح جميع خطوات هذه المرحلة .



الشكل (11-IV) : مخطط مراحل دراسة تأثير ال pH على حركية تفكك الملوث

المرحلة الرابعة : إضافة الـ H_2O_2 :

في هذه المرحلة نحضر المحلول المعلق بنفس التركيز $C=10^{-4} M$ وفي الوسط المعتدل $pH=6.59$ ، وأثناء عملية التشعيع في كل مرة نقوم بإضافة قطرات من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 وذلك بهدف دراسة تأثيره على حركية التفكك ، الخطوات موضحة في الشكل (12-IV) .



الشكل (12-IV) : مخطط دراسة تأثير بيروكسيد الهيدروجين على حركية تفكك الملوث .

الفصل الخامس

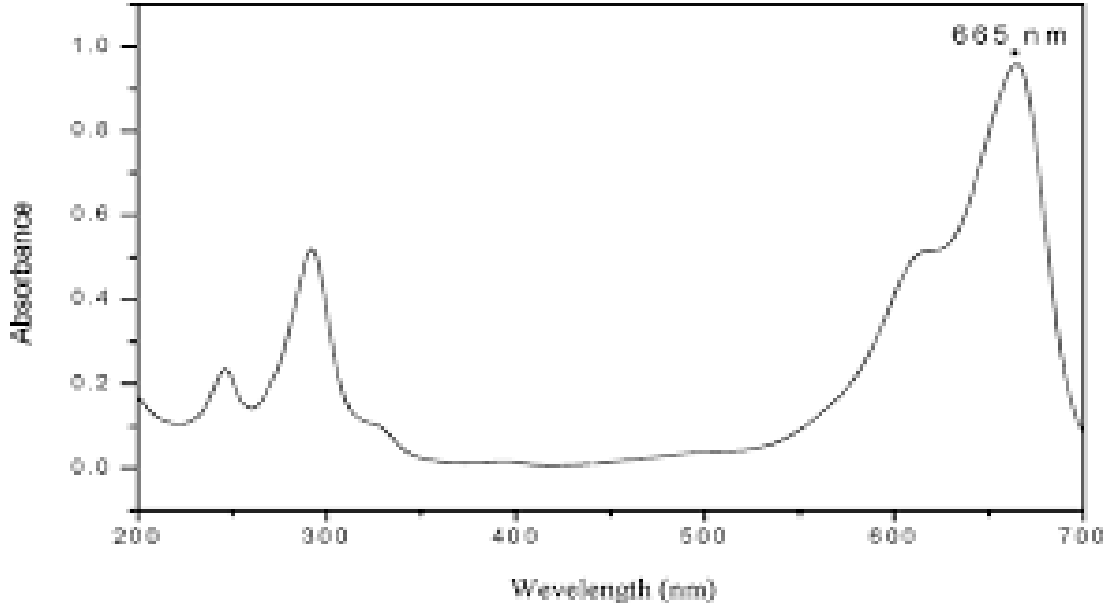
النتائج والمناقشة

V. النتائج والمناقشة

1.V الدراسة الطيفية لأزرق الميثيلين :

أزرق الميثيلين (MB) يمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي وله امتصاص أعظمي عند الطول الموجي

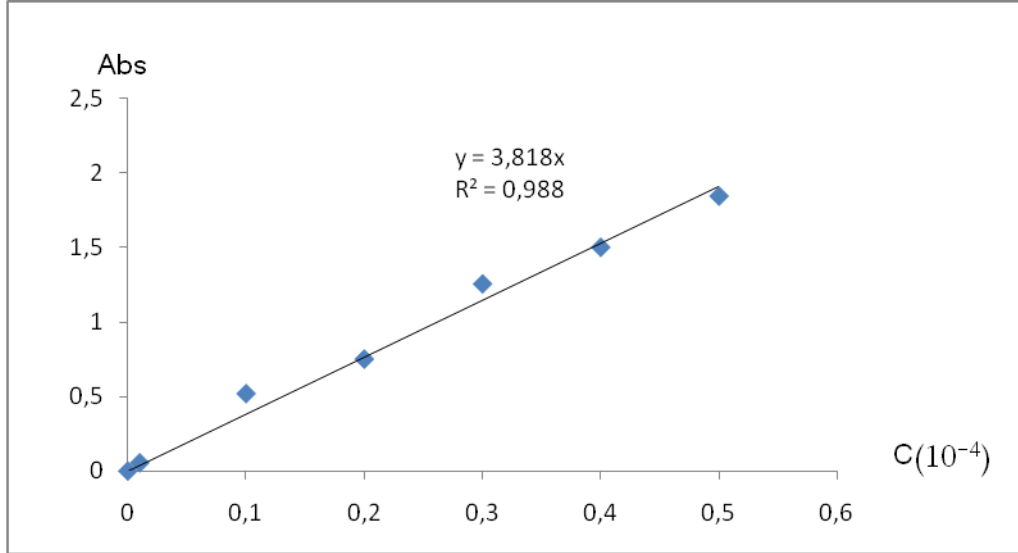
$\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ كما هو موضح في الشكل (1-V)



الشكل (1-V): طيف الامتصاص لأزرق الميثيلين عند $C = 10^{-4} \text{ M}$ ، $\text{pH} = 5.85$

بما أن الطول الموجي الأعظمي لأزرق الميثيلين كان عند $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ فإن كل قياسات الامتصاصية التي قمنا بها كانت عند هذا الطول الموجي .

من أجل إنجاز منحنى المعايرة ، قمنا بتحضير سبع محاليل قياسية لمركب ازرق الميثيلين (MB) كما قمنا بقياس ال pH لكل المحاليل ، في درجة حرارة المحيط ثم تحليلها بجهاز مطيافية المرئي وفوق البنفسجي وذلك بقياس الامتصاصية لكل محلول ، فتم الحصول على النتائج الموضحة في الشكل (2-V).



الشكل (2-*V*): منحني المعايرة لأزرق المثيلين بمطيافية المرئي وفوق البنفسجي .



الشكل (3-*V*): عينات من المحاليل القياسية السبعة .

الشكل (2-*V*) يوضح أن المنحنى خطي بالنسبة للتركيز المختارة ومنه نستنتج أن معامل الامتصاص المولي لـ MB عند الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$: $\epsilon = 3818 \text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ عمليا يمكننا تحديد قيمة التركيز من خلال قياس الامتصاصية A .

2.7 أكسدة أزرق المثيلين بطريقة التفكيك الضوئي المحفز :

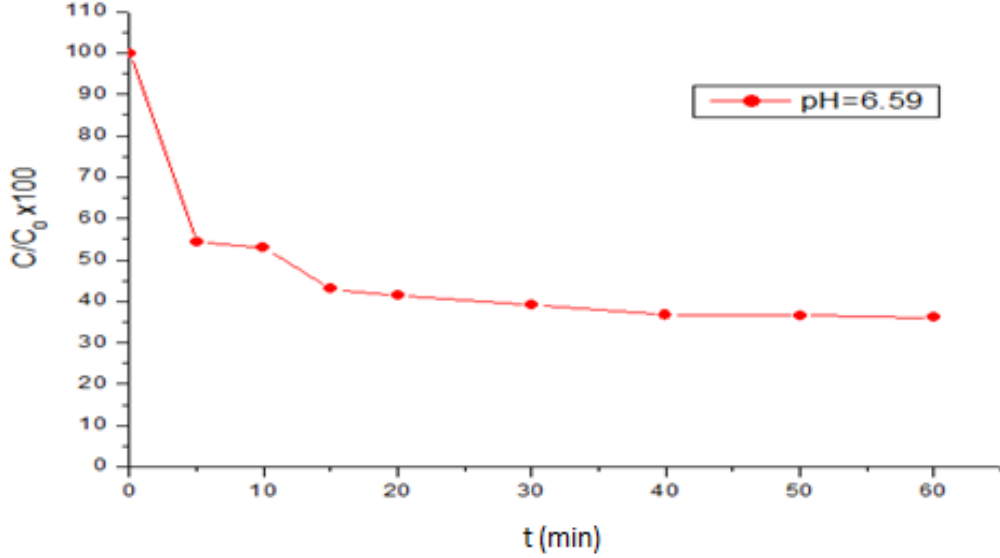
1.2.7 دراسة تأثير قيم الـ pH :

أ) في الوسط المعتدل pH=6.59 :

بعد القيام بتحضير المحلول المعلق لـ (MB) مع المحفز TiO_2 بتركيز ابتدائي $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$ وفي وسط معتدل pH=6.59 تركنا المحلول المعلق وبمعزل عن الضوء تحت الرج من أجل الوصول إلى زمن الاتزان ثم انتقلنا بعد إلى عملية التشعيع ، ثم قمنا بأخذ العينات على فترات زمنية متساوية (5 دقائق في بداية التشعيع ، 10 دقائق بعد ذلك) ،

بعد عملية الفصل بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة 4100 دورة في الدقيقة ولمدة ربع ساعة لكل عينة وقمنا بقياس الامتصاصية بجهاز مطيافية المرئي وفوق البنفسجي.

بعد ذلك قمنا بحساب التراكيز ثم بانجاز منحى حركية التفكك للنسبة المؤوية للكمية المتفككة $(C/C_0) \times 100$ مقابل الزمن (t_{min}) فصلنا النتائج الموضحة في الشكل (4-V).



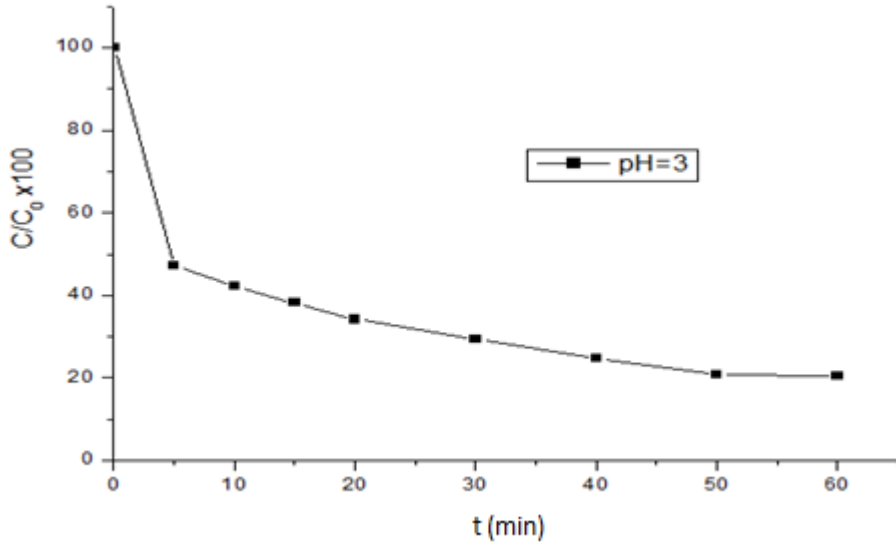
الشكل(4-V): تفكك الملوث العضوي (MB) في الوسط المعتدل pH= 6.59

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن:

- سرعة تفكك الملوث خلال الـ 10 دقائق الأولى كانت كبيرة جدا حيث وصلت في هذه الفترة القصيرة نسبيا إلى ما يقارب 50 %، وبعد مرور 40 دقيقة من عملية التشعيع وصلت نسبة تفكك الملوث العضوي إلى حوالي 70 % وبعد ذلك كانت سرعة التفكك شبه ثابتة خلال الوقت المتبقي .

ب) في الوسط الحامضي pH=3 :

بعد القيام بتحضير المحلول المعلق لـ (MB) مع المحفز TiO_2 بحجم $V=100$ ml و بتركيز ابتدائي $C_0= 10^{-4}$ M قمنا بإضافة قطرات من محلول (HCl 0,1M) حتى الوصول بالمحلول إلى $pH=3$ ثم نتبعنا نفس الخطوات السابقة فكانت النتائج الموضحة في الشكل (5-V).



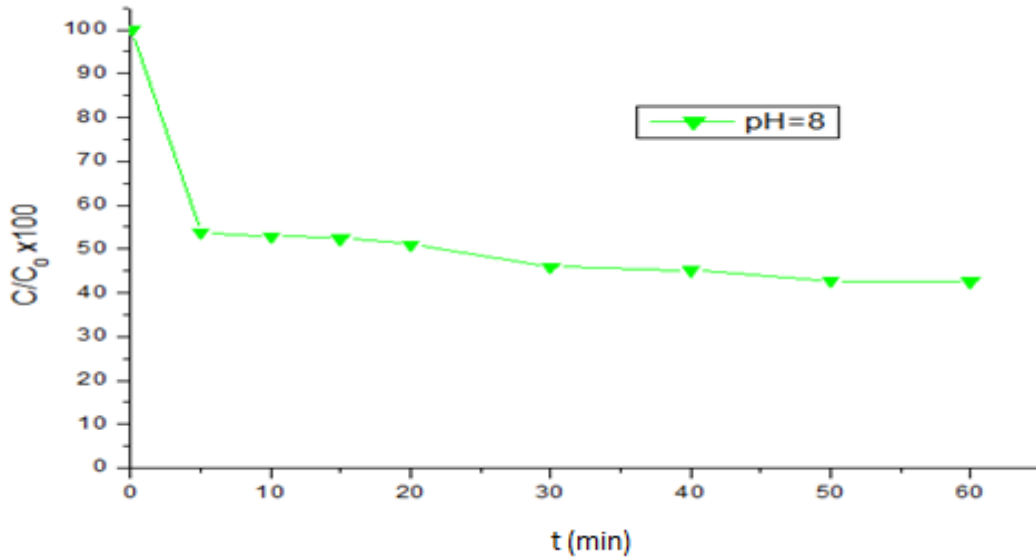
الشكل (5-V): تفكك الملوث العضوي (MB) في الوسط الحامضي pH= 3

بينت النتائج المتحصل عليها أن :

- سرعة تفكك الملوث العضوي (MB) خلال ال 10 دقائق الأولى كانت كبيرة حيث فاقت نسبة التركيز المتفككة الـ 50% ، إلى أن وصلت بعد مرور 50 دقيقة إلى حوالي 80% .

ج) في الوسط القاعدي pH=8 :

بنفس طريقة وعبر نفس المراحل لكن من pH=8 عن طريق إضافة قطرات من (NaOH 0,1M) تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (6-V) .



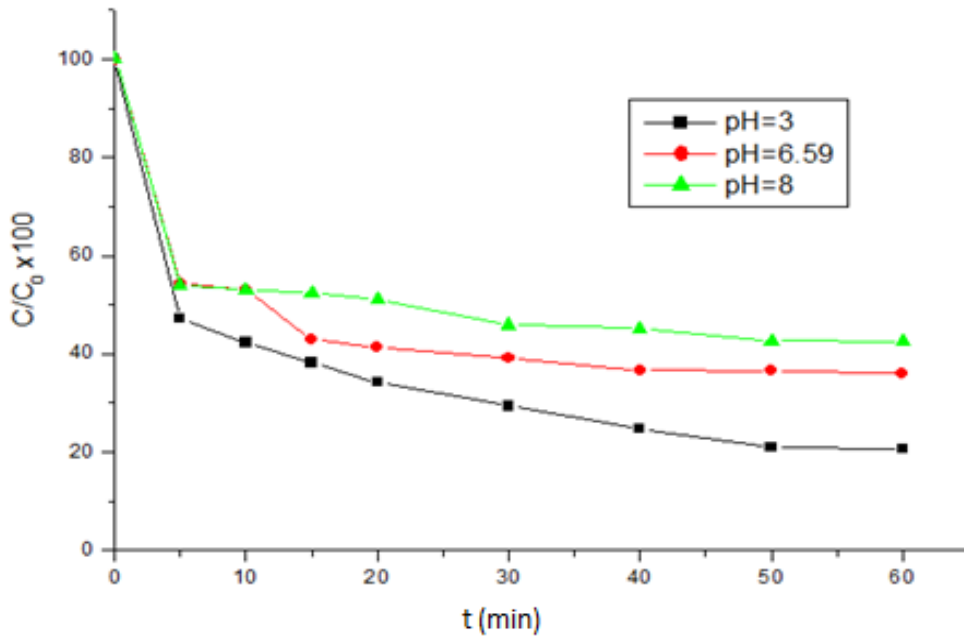
الشكل (6-V) : تفكك الملوث العضوي (MB) في الوسط القاعدي pH= 8

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن :

- سرعة تفكك الملوث العضوي (MB) خلال ال 10 دقائق الأولى كانت كبيرة بنسبة تفكك بلغت 45 % وبعد مرور 30 دقيقة من التشعيع نلاحظ تغير طفيف في نسبة تفكك الملوث إلى حوالي 50 % ، وبعد مرور ساعة من عملية التشعيع كانت نسبة التفكك ثابتة تقريبا مما يدل على أن التفكك في الوسط القاعدي كان ضعيفا .

2.2.V. المقارنة بين سرعة التفكك للوسط الحامضي والمعتدل والقاعدي :

قمنا بدراسة سرعة تفكك ملوث أزرق الميثيلين من خلال تغير قيم pH المحلول في كل مرة :وسط حامضي pH=3، ووسط معتدل pH=6.59، ووسط قاعدي pH=8 فكانت النتائج موضحة في الشكل (7-V) :



الشكل (7-V) : مقارنة سرعة تفكك أزرق الميثيلين في 3 أوساط مختلفة لـ pH

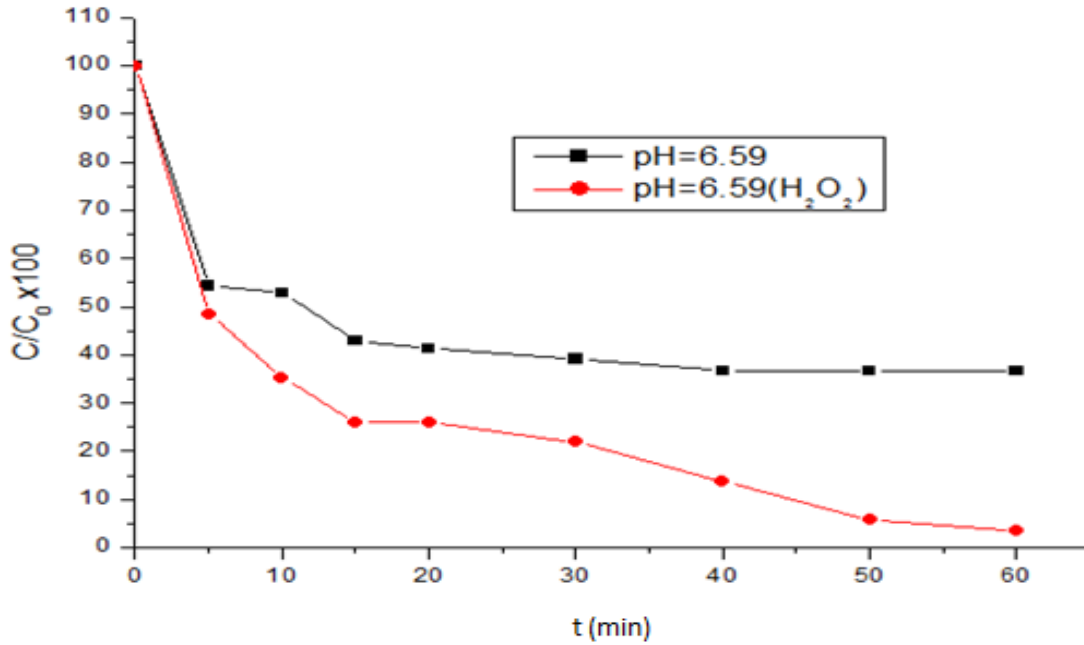
نلاحظ سرعة تفكك عالية للملوث خلال ال 10 دقائق الأولى في الأوساط الثلاثة بحيث كان التفكك بنسبة 40 % ، بينما بعد 30 دقيقة نلاحظ نسبة التفكك عالية بلغت 75 % بالنسبة للوسط الحامضي pH=3 وحوالي 50% بالنسبة للوسطين pH=6.59 و pH=8 ، وبعد مرور ساعة من زمن التشعيع لاحظنا تفكك شبه كلي للملوث في الوسط الحامضي، بينما لم تتغير نسبة التفكك للوسطين المعتدل والقاعدي .

يمكن تفسير هذه النتائج على أنه في بداية التشعيع يكون سطح المحفز الضوئي نشط ثم يقل نشاطه بعد هذه الفترة الابتدائية نظرا لتشكل كم هائل من نواتج التفكك الضوئي للملوث العضوي والتي بدورها يحدث لها تفكك أي أنها تمتز هي الأخرى على سطح المحفز وتشارك المركب الأم في استهلاك الجذور الحرة OH[·] مما يقلل من سرعة تفكك الملوث العضوي في الحالات الثلاث لـ pH .

نظرا لارتفاع نسبة شوارد الهيدروكسيل OH^- في الوسط القاعدي إلى شوارد H^+ يعيق امتزاز المركب على سطح المحفز مما يقلل من سرعة تفكك هذا الأخير.

3.2.V دراسة تأثير ال H_2O_2 :

قمنا بتحضير محلولين من MB (1) و (2) بنفس التركيز ونفس ال pH ($\text{pH}=6.59$) مع إضافة قطرات من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 للمحلول (2) طيلة عملية التشعيع (60mn) فتحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (8-V):



الشكل (8-V) : يوضح سرعة تفكك الملوث في وجود وغياب ال H_2O_2 عند $\text{pH}=6.59$

بعد مرور 30 دقيقة من التشعيع نلاحظ أن نسبة تفكك الملوث في المحلول (1) بلغت 60 % بينما في المحلول (2) الذي أضفنا له H_2O_2 فبلغت فيه نسبة تفكك الملوث 75 % وبعد مرور ساعة من التشعيع كان التفكك ثابت للمحلول (1) فيما كان التفكك كلي للمحلول (2)

في وجود بيروكسيد الهيدروجين يزيد تركيز الجذور الحرة OH^- بفعل تفكك H_2O_2 وفق المعادلة (43) مما يؤدي إلى زيادة سرعة تفكك الملوث.



خلاصة عامة

الخلاصة العامة :

قمنا في هذا العمل بدراسة إزالة الملوث العضوي أزرق الميثيلين (MB) في وسط مائي واعتمدنا في ذلك على عملية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز التي هي إحدى طرق الأكسدة المتقدمة حيث تعتبر هذه التقنية فعالة وناجعة في إزالة الملوثات العضوية ، وهي تستخدم في تنقية المياه الملوثة ، بحيث تتم عملية الإزالة بواسطة جذور الهيدروكسيل التي تمتلك قوة أكسدة عالية تهاجم المركبات العضوية وتعمل على تفكيكها و معدنتها التامة .
استعملنا في بحثنا هذا محلولاً مائياً لأزرق الميثيلين (MB) باعتباره ملوثاً عضوياً بتركيز 10^{-4} M وقمنا بدراسة تأثير بعض العوامل : pH الوسط ، بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 في درجة حرارة المحيط على سرعة التفكك الضوئي الكيميائي المحفز للملوث في وجود ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 كمحفز ضوئي ، حيث تم الحصول على النتائج التالية:

- 1- إزالة شبه تامة للملوث في جميع الحالات المدروسة و في شروط العمل، ما يدل على الفعالية العالية لهذه التقنية .
 - 2- القدرة على تسريع عملية التفكك من خلال تغيير pH وسط التفاعل حيث يبدي الوسط الحامضي $pH=3$ سرعة تفكك أكبر.
 - 3- التأثير الايجابي لوجود بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 على سرعة تفكك الملوث عند pH معتدلة حيث أدى إلى الإزالة الكلية للملوث في مدة زمنية لم تتجاوز الستين دقيقة من التشعيع.
- وبالتالي يمكننا القول بأن هذا العمل أظهر نتائج ممتازة في إزالة أزرق الميثيلين في الوسط المائي ومشجعة على مواصلة هذا البحث والسعي لدراسة تأثير عوامل أخرى مثل (الأوزون O_3 ، الأوكسجين O_2 ، درجة الحرارة ...) على سرعة تفكك الملوثات و أخذ نتائج العمل بعين الاعتبار لتطبيقه في محطات تنقية المياه بعد تحديد التركيب الكيميائي لنواتج التفكك ومعرفة مدى سميتها والوصول إلى المعدنة الكلية لها .

المخلص : أزرق الميثيلين (MB) هو ملون أيوني موجب ، يستعمل في الطب كمطهر وفي مجالات أخرى كالكيمياء والبيولوجيا والنسيج... الخ . يتواجد هذا الملوث في النفايات الصناعية السائلة فهو يؤثر بشكل مباشر على الصحة والأحياء الدقيقة والمحيط .

يهدف هذا العمل إلى إزالة ملوث عضوي (أزرق الميثيلين MB) في وسطه المائي بتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز باستعمال المحفز الضوئي TiO_2 وقد أظهرت النتائج المتحصل عليها فعالية هذه العملية بحيث تمت إزالة شبه كلية للملوث العضوي خلال 60 دقيقة من التشعيع في الوسط الحامضي $pH=3$ ، وإزالته كلياً في الوسط المعتدل $pH=6.59$ وفي وجود بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 بعد 60 دقيقة من التشعيع.

الكلمات المفتاحية : التفكك الضوئي الكيميائي المحفز، أزرق الميثيلين ، ملوث عضوي ، بيروكسيد الهيدروجين، محفز ضوئي .

Abstract: Méthylène Blue (MB) is a positive ionic dye , used in medicine as a disinfectant and in other fields such as chemistry, biology, textiles, etc... This pollutant is present in liquid industrial waste and directly affects health, micro-organism and the environment.

The aim of this work is to remove organic pollutants (MB) from its aqueous medium using one of the Advanced oxydation processes, with the presence of Titanium dioxide (TiO_2) as a photocatalyst, the results showed the efficiency of this process, so that the pseudo-total elimination of the organic pollutant was obtained in 60 minutes of irradiation in the acidic medium $pH = 3$, and completely eliminated in the moderate medium $pH = 6.59$ and H_2O_2 after 60 minutes of irradiation.

Key words: photocatalysis, blue méthylene, Advanced oxydation processes, organic pollutant, Hydrogen peroxide, photocatalyst.

Résumé: Le bleu de méthylène (MB) est une colorant ionique positive, utilisée en médecine comme désinfectant et dans d'autres domaines tels que la chimie, la biologie, le textile, etc... Ce polluant est présent dans les déchets industriels liquides et affecte directement la santé, les micro-organisms et l'environnement.

Le but de ce travail est l'élimination d'un polluant organique (MB) dans son milieu aqueux à l'aide d'un des procédés d'oxydation avancés, avec la présence de dioxyde de titane (TiO_2) comme photocatalyseur, les résultats ont montré l'efficacité de ce procédé de sorte que l'élimination presque totale du polluant organique a été obtenue en 60 minutes d'irradiation dans le milieu acide $pH = 3$, et complètement éliminé dans le milieu modéré $pH = 6,59$ et H_2O_2 après 60 minutes d'irradiation.

Mots clés: photocatalyse, bleu de méthylène, polluant organique, peroxyde d'hydrogène, photocatalyseur.