

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء.

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: لحرش رجاء، بريكي مباركة شريفة
بغنوان

دراسة نظرية حول فعالية الحفز الضوئي لمركبات البولي
أوكسوميثالات POMs

نوقشت علنا يوم: 17/06/ 2021 أمام لجنة المناقش

د. بالفار محمد لخضر	استاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
د. زروقي حياة	استاذ محاضر-ب-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
د. علاوي عبد الفتاح	استاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مقررا

السنة الجامعية: 2020 / 2021

الإهداء

إلى منارة العلم والإمام المصطفى...إلى سيد الخلق إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى من كان دعاؤهم لي ورضاهم عني سبب توفيقى...

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار ..إلى من علمني العطاء بدون إنتظار ...إلى من احمل اسمه بكل افتخار ..أرجو

الله أن يمد في عمرك لترى قطافا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوما اهتدي بها اليوم

وفي الغد وإلى الأبد ...والدي العزيز.

إلى ملاكي في الحياة ..إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان ...إلى بسملة الحياة وسر الوجود إلى من كان

دعاءها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب ...أمي العزيزة.

إلى الأمان والسند ...إلى من وقف بجانبى وساندني في إتمام رسالتي على أكمل وجه.....زوجي العزيز.

إلى من حبهم يلهم في عروقي ويلهم بذكرهم فؤادي إلى...إخوتي.

إلى من سرنا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع ...إلى زميلاتي وأخص بالذكر زميلتي لحرش

رجاء التي لم تدخر جهدا لمساعدتي. إلى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر.....إلى من

صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح إلى أستاذتي في جميع أطوار مسيرتي

الدراسية ...وأخص بالذكر

أستاذي علاوي عبد الفتاح الذي كان مصباح انار دربنا في هذا العمل، وأسأل الله أن يجعله نبراسا

لكل طالب علم.

شريفة

الإهداء

الحمد لله والصلاة والسلام على أشرف الخلق محمد صلى الله عليه وسلم.

أهدي عملي هذا بعد تيسير من الله سبحانه وتعالى:

إلى من كان رضاها سر نجاحي أُمي الغالية

إلى من زرع في نفسي حب العلم والدي الحبيب

إلى إخواني حفظهم الله ورعاهم

إلى رفيقة دربي وزميلتي بريكي شريفة

وإلى كل من له فضل عليا

رجاء

تشكرات

الشكر في الأول والآخر إلى الله رب العزة والجلال...ولمن بعث ليهدينا طريق الرشاد نبينا محمد صلى

الله عليه وسلم

ثم نتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ علاوي عبد الفتاح الذي افادنا بالمعلومات وعلى ما قدمه لنا من

نصائح وإرشادات كانت لنا خير عون وسند في إنجاز هذه المذكرة

يطيب لنا كذلك توجيه شكرنا الخالص إلى الأساتذة أعضاء اللجنة الأستاذة حياة زروقي و الأستاذ محمد

لخضر بالفار

نشكر كذلك كل من رؤساء قسم الكيمياء وعميد كلية العلوم وإلى جميع اساتذتنا الكرام الذين مهدوا لنا

طريق العلم والمعرفة

ونشكر كل من ساهم في هذا العمل المتواضع إما من قريب أو من بعيد

شكرا

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الجدول I - 1	جهد الأكسدة الكهروكيميائية لبعض المؤكسدات القوية	6
الجدول II - 1	فجوات الطاقة لبعض اشباه الموصلات	20

قائمة الرموز

الرمز	دلالتة
AOPs	عمليات الأكسدة المتقدمة
uv	الأشعة فوق البنفسجية
OH [·]	جذر الهيدروكسيل الحر
TiO ₂	ثاني اوكسيد التيتانيوم
O ₃	الأوزون
H ₂ O ₂ /O ₃	البيروكسون
POMs	مركبات البولي اوكسومتالات

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1 . I	مخطط أصناف عمليات الأكسدة المتقدمة	7
2 . I	مخطط العمليات الكيميائية الضوئية	11
3 . I	مخطط أقسام التحفيز الضوئي	14
1. II	البنية البلورية للروتيل	21
2. II	البنية البلورية للانتاز	22
3. II	هيكل اكسيد الزنك	23
4. II	البنية البلورية لأكسيد الموليبدنيوم	23
5. II	العناصر المكونة للبولي اكسوميتات	25
6. II	هيكل كينغ	27
7- II	هيكل ويل داوسون	27
8- II	هيكل اندرسن	28
9- II	هيكل سلفرتن	29
10- II	هيكل لاندكفيست	29
11. II	هيكل هوو	30
1-III	حركية التفكك الضوئي للندين في محلول مائي في وجود وغياب البولي اوكسوميتالات	37
2-III	نتائج تأثير المحفز في وجود وغياب ايونات الزئبق	41
3-III	تأثير تركيز المحفز على المعدل الأولي لتخفيض لكرام وعلى اكسدة حمض الساليسليك	43
4.III	المعدل الأولي لتركيز الفضة المترسبة و <i>POMS</i> المتشكلة بدلالة تركيز المحفز	46

قائمة المحتويات

الرقم	العنوان	الصفحة
	الإهداء	i
	تشكرات	iii
	قائمة الجداول	iv
	قائمة الرموز	v
	قائمة الأشكال	vi
	قائمة المحتويات	vii
	مقدمة	1
I	الفصل الأول: التحفيز الضوئي الكيميائي	
1- I	تمهيد	3
1-1- I	الملوثات العضوية الثابتة	3
2-1- I	الملوثات غير العضوية	4
2 . I	عمليات الأكسدة المتقدمة	4
3 . I	خصائص عمليات الأكسدة المتقدمة	6
4 . I	أصناف عمليات الأكسدة المتقدمة	7
1. 4 . I	العمليات الكيميائية غير الضوئية	8
1.1. 4 . I	الأوزون	8
2. 1. 4 . I	البيروكسون	9
3. 1. 4 . I	عملية فتوفنتون	10
2. 4 . I	العمليات الكيميائية الضوئية	11
1. 2. 4 . I	التفكك الضوئي المباشر	12
2.2. 4 . I	التفكك الضوئي غير المباشر	12
1. 2.2.4 . I	الأوزون + الأشعة فوق البنفسجية	12
2. 2.2.4 . I	بروكسيد الهيدروجين + الأشعة فوق البنفسجية	13
3. 2.2.4 . I	عملية فتوفنتون + الأشعة فوق البنفسجية	13
4 . 2.2.4 . I	ثاني أكسيد التيتانيوم + الأشعة فوق البنفسجية	13
5 . I	التحفيز الضوئي	13

15	التحفيز الضوئي المتجانس	I - 5 - 1
15	مزايا التحفيز الضوئي المتجانس	I - 5 - 1-1
15	عيوب التحفيز الضوئي المتجانس	I - 5 - 1-2
15	التحفيز الضوئي غير المتجانس	I - 5 - 2
17	قائمة المراجع	
	الفصل الثاني: مركبات البولي أوكسوميتالات	II
19	تمهيد	II - 1
19	مواد اشباه الموصلات	II - 2
20	أكاسيد المعادن	II - 2-1
20	ثاني أكسيد التيتانيوم	II - 2-1-1
21	أشكال ثاني أكسيد التيتانيوم	II - 2-1-1-1
22	أكسيد الزنك	II - 2-1-2
23	أكسيد الموليبدنيوم	II - 2-1-3
24	مركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2
24	تعريف مركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2-1
25	نبذة تاريخية عن مركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2-2
25	أنواع مركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2-3
26	تصنيف هياكل مركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2-4
30	طرق تصنيع مركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2-5
31	الخصائص الكيميائية لمركبات البولي أوكسوميتالات	II - 2-2-6
31	العوامل المؤثرة لعمل المحفزات الضوئية	II - 3
33	مميزات المحفزات الضوئية	II - 4
34	قائمة المراجع	
	الفصل الثالث: دراسة فعالية الحفز الضوئي لمركبات البولي أوكسوميتالات	III
36	تمهيد	III - 1
36	دراسات حول فعالية التحفيز الضوئي لمركبات البولي أوكسوميتالات	III - 2
36	دراسة التفكك الضوئي ليندين بواسطة مركبات البولي أوكسوميتالات كمحفزات ضوئية	III - 2-1
38	تطبيق مركبات البولي أوكسوميتالات في التفكيك الضوئي للبكتيريا	III - 2-2

39	دراسة التفكك الضوئي للحمض الكربوكسيلي فوق فلورو إيثر عن طريق مركبات البولي أوكسوميثالات في المحاليل المائية	III-2-3
40	دراسة ارجاع الزيتق بتقنية التحفيز الضوئي باستخدام مركبات البولي أوكسوميثالات كمحفزات ضوئية	III-2-4
42	دراسة ارجاع الكروم بعملية التحفيز الضوئي باستخدام مركبات البولي أوكسوميثالات كمحفزات ضوئية	III-2-5
44	دراسة التفكك الضوئي لصبغة النسيج بواسطة احماض البولي أوكسوميثالات كمحفزات ضوئية	III-2-6
45	دراسة ارجاع الفضة بعملية التحفيز الضوئي باستخدام مركبات البولي أوكسوميثالات كمحفزات ضوئية	III-2-7
47	الخلاصة	III-3
48	قائمة المراجع	
49	خلاصة	
-	الملخص	

مقدمة عامة

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

يعتبر التلوث المائي من أهم وأخطر أنواع التلوث البيئية وذلك بسبب حاجة الإنسان الماسة للماء، ويرتبط بقاؤه ببقاء الماء ونقائه، إلا أنه على الرغم من ذلك لم يحسن التعامل معه نتيجة ازدياد الأنشطة السكانية والزراعية والصناعية خاصة في المناطق القريبة من مصادر هذه المياه، مما قلل من خواصها الطبيعية والكيميائية نتيجة ازدياد تركيز العديد من الملوثات في هذه المياه.

أصبحت مشكلة تنقية المياه تشغل العديد من الباحثين ومؤسسات حماية البيئة، فقد وجد أن أغلب ما يلوث المياه هي المواد الكيميائية الداخلة في الصناعات المختلفة وخاصة الأصباغ والمواد الكيميائية الناتجة من تحلل الأصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية، إذ تعد الأصباغ واحدة من أكبر وأهم المركبات العضوية المستخدمة في الصناعات الكيميائية في العالم.

إن معظم الملوثات العضوية مقاومة لعوامل التفكك البيئية الكيميائية منها والبيولوجية، لذلك فإن وجودها في المياه يسبب مشكلة حيث يصبح من الصعب تحللها وإزالتها، إن إزالة مثل هذه المركبات من الأنظمة المائية يعد من المسائل الصعبة. [1]

هذا ما دفع بعدد من المهتمين والباحثين لحماية البيئة بابتكار طرق وعمليات معالجة متطورة لإزالة هذه الملوثات، ومن أنجع هذه الطرق نجد طرق الأكسدة المتقدمة التي تتميز بكفاءتها العالية في هذا المجال، وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرق الأخرى، والتي تتضمن عمليات التحفيز الضوئي التي اثبتت جدارتها في تفكيك وإزالة العديد من الملوثات العضوية الثابتة.

وبناء على هذا اخترنا موضوع تطبيق مركبات البولي أوكسوميثالات في عمليات التحفيز الضوئي الكيميائي، ودراسة النتائج التي توصل اليها الباحثون دراسة نظرية محاولين تلخيص النتائج واعطاء تفسيرات علمية لها، وقد قسمنا مذكرتنا هذه إلى مقدمة عامة وثلاثة فصول، في الفصل الأول قمنا ببحث قدمنا من خلاله معلومات عامة عن طرق الاكسدة المتقدمة تشمل تعريفها وخصائصها الفيزيائية والكيميائية، وذكر أهم الطرق التي تساهم في إزالة الملوثات العضوية من وسطهما المائي، كما وضعنا مبدأ التحفيز الكيميائي الضوئي، الفصل الثاني يتعلق بالمحفزات الضوئية عامة ومركبات البولي أوكسوميثالات بصفة خاصة، في الفصل الثالث تطرقنا الى بعض الابحاث التي تناولت تطبيق هذه المركبات في عمليات الحفز الضوئي بمختلف اشكالها، محاولين ايجاد تفسير للنتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسات والأبحاث، ختمنا مذكرتنا بخلاصة عامة جمعنا فيها اهم النقاط والنتائج، وكذلك وضعنا فيها رؤيتنا المستقبلية المتعلقة بهذا الموضوع.

الفصل الأول

التحفيز الضوئي الكيميائي

I - 1 - تمهيد:

يعرف التلوث بأنه عبارة عن مجموعة من المخلفات والنفايات الضارة التي ظهرت نتيجة لنشاط الإنسان، يوجد عدة أنواع من التلوث منها التلوث الهوائي، تلوث التربة والتلوث المائي الذي شكل قلقاً وخطراً للإنسان.

يعرف التلوث المائي بأنه أي تغير فيزيائي، بيولوجي أو كيميائي في نوعية المياه يؤثر سلباً على الكائنات الحية أو يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة، ويمكن تعريفه أيضاً بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما يؤدي إلى حدوث خلل في النظام البيئي، حيث يقلل التلوث من قدرة المياه على أداء دورها الطبيعي ويجعلها ضارة عند الإستعمال، ويفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية [1].

تتعدد أسباب التلوث المائي منها مخلفات النشاط الزراعي، النشاط الحضري والنشاط الصناعي للإنسان، تتمثل بعض المخلفات والملوثات الناتجة عن هذه الأنشطة في ملوثات مختلفة منها:

I - 1 - 1 - الملوثات العضوية الثابتة :

الملوثات العضوية الثابتة هي مركبات كيميائية سامة تلوث البيئة في جميع أنحاء العالم، تتراكم في أنسجة جسم الإنسان والحيوانات مما يتسبب في أمراض خطيرة، وتعرف بأنها مجموعة من الملوثات الكيميائية عالية الخطورة والتي تهدد صحة الإنسان والنظام البيئي، ومن هذه الملوثات المبيدات والكيماويات المستخدمة في الصناعة، وبعض المواد التي تنتج أثناء عملية احتراق بعض الكيماويات الصناعية، يمكن تصنيف الملوثات العضوية إلى فينولات، أصبغة ومبيدات... إلخ [1، 2].

تعد المواد العضوية الثابتة هي المسؤولة عموماً على تغيرات طعم، لون، ورائحة المياه كما تعمل كركيزة لنمو البكتيريا، مما يؤدي إلى تشكل مياه غير مستقرة بيولوجياً [3].

I - 1-2 - الملوثات غير العضوية:

غالبا ما توجد الملوثات غير العضوية في البيئة على شكل معادن ثقيلة مثل: الزئبق، الرصاص، النحاس، الزرنيخ، النيكل، الزنك، الكوبالت والمنغنيز، وأكثر هذه الملوثات سمية هي الرصاص والزئبق، وجود هذه الملوثات في التربة واحتكاكها بالماء يسبب التلوث البيئي [2].

I - 2- عمليات الأكسدة المتقدمة:

تتعدد الطرق والمعالجات المستخدمة التي اتخذها الإنسان لإزالة الملوثات بجميع أنواعها منها: المعالجة الميكانيكية بواسطة الترسيب أو الترشيح، المعالجة الحيوية والتي تعتمد على البكتيريا اللاهوائية والمعالجة الفيزيائية والكيميائية، وأكثرها شهرة عمليات الأكسدة المتقدمة نظرا لنجعتها والنتائج التي تم التحصل عليها والدراسات التي أجريت على أكسدة هذه الملوثات.

تعتبر عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) من الطرق الحديثة المستخدمة لتفكيك الملوثات العضوية، حيث يتم إنتاج جذور الهيدروكسيل الحرة (جذور OH^\cdot) القادرة على مهاجمة وتفكيك الملوثات العضوية، وتعرف AOPs أيضا أنها عملية فيزيائية كيميائية ذات كفاءة عالية قادرة على إحداث تغييرات عميقة في التركيب الكيميائي للملوثات من خلال مشاركة جذور الهيدروكسيل (جذور OH^\cdot)، التي لها القدرة على الأكسدة العالية للملوثات [4].

تتشكل جذور OH^\cdot الحرة في عمليات الأكسدة المتقدمة AOPs عن طريق العمليات الكيميائية غير الضوئية بواسطة التقنيات التالية: بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، توليفات الأوزون (O_3)، عملية فتوفنتون (Fe^{2+}/H_2O_2) وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، أو بالعمليات الكيميائية الضوئية بواسطة هذه التقنيات في وجود الأشعة فوق البنفسجية [5].

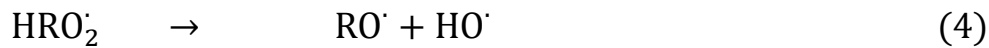
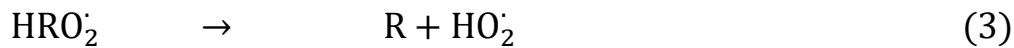
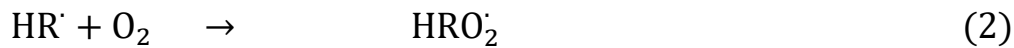
مباشرة بعد تولد الجذر (OH^\cdot) يبدأ بمهاجمة الملوثات العضوية بثلاث طرق على حسب الوسط: [5]

① يمكن لجذر الهيدروكسيل (OH^\cdot) أن ينتزع ذرة هيدروجين من الملوث (الألكينات، الكحوليات... إلخ).

② يمكن أن تحدث عملية إضافة لجذور الهيدروكسيل (OH^\cdot) مع الملوث (العطريات، الأوليفينات... إلخ).

③ يمكن لجذر الهيدروكسيل (OH^\cdot) نقل إلكترونه الحر إلى ركائز أخرى (كربونات، بيكربونات... إلخ).

تحدث هذه الطرق بإحدى مسارات التفاعل، المعادلات من (1) إلى (4): [5]



(R) تمثل سلسلة الكربون في جزيء الملوث.

الجذر الناتج (OH^\cdot) غير مستقر ويتلاشى ذاتيا في فترة زمنية قصيرة حسب المعادلة (5): [5]



I - 3- خصائص عمليات الأكسدة المتقدمة:

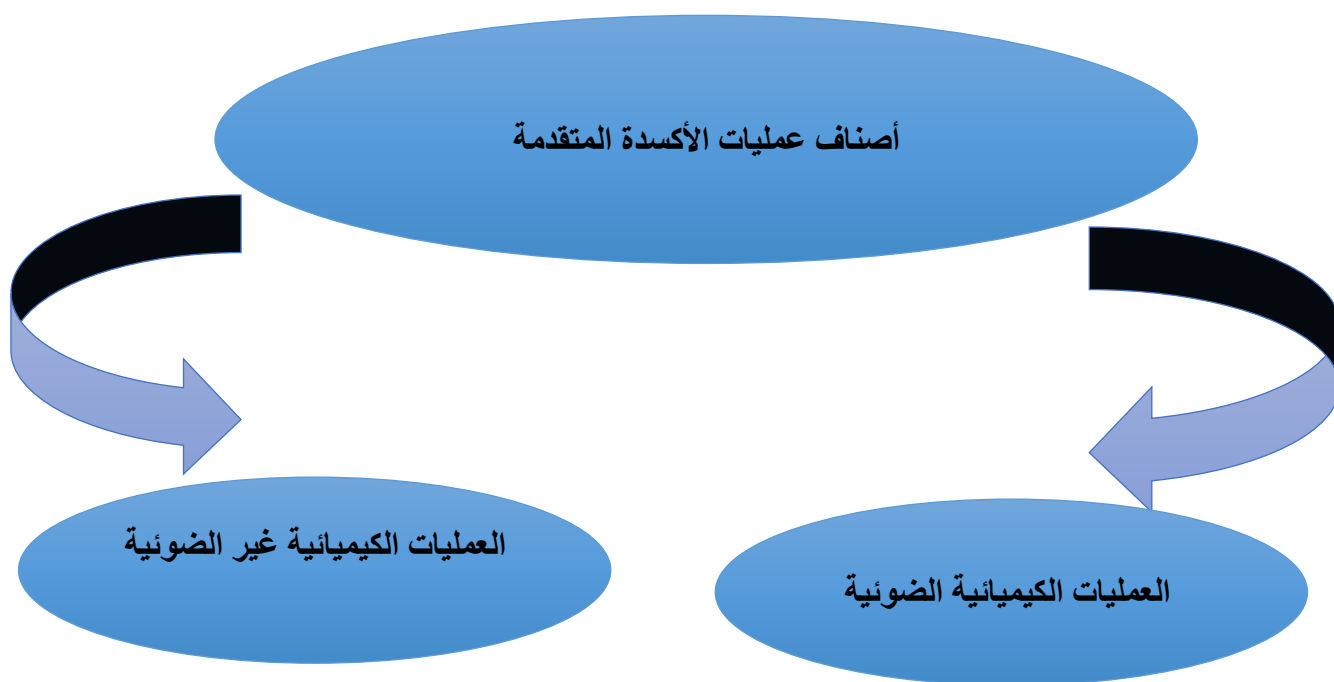
من أبرز الخصائص التي تميز تفاعلات الأكسدة والإرجاع في عمليات الأكسدة المتقدمة AOPs قيمة جهد الأكسدة الكهروكيميائي EOP للمؤكسدات، الذي كلما زادت قيمته زادت كفاءة عملية الأكسدة كما هو موضح في الجدول (I - 1) [5].

الجدول (I - 1): جهد الأكسدة الكهروكيميائية لبعض المؤكسدات القوية [5].

المؤكسد	جهد الأكسدة الكهروكيميائية EOP(eV)
F_2	3.06
OH^\cdot	2.80
O_3	2.08
H_2O_2	1.78
Cl_2	1.36
ClO_2	1.27
O_2	1.23

I - 4 - أصناف عمليات الأكسدة المتقدمة :

تنقسم عمليات الأكسدة المتقدمة إلى صنفين أساسيين هما العمليات الكيميائية الضوئية والعمليات الكيميائية غير الضوئية موضحة في الشكل (I - 1).



الشكل (I - 1): أصناف عمليات الأكسدة المتقدمة

I- 4- 1- العمليات الكيميائية غير الضوئية :

تحدث عمليات الأكسدة المتقدمة غير الضوئية لإزالة الملوثات بإحدى التقنيات التالية:

I- 4- 1- 1- الأوزون O_3 :

يعتبر الأوزون غاز قطبي وسام ذو رائحة غير مرغوب فيها، وهو عبارة عن مؤكسد كيميائي قوي نظرا لقيمة جهد الكهروكيميائي المساوي لـ 2.08eV ، درجة غليانه $111,5^\circ$ درجة مئوية، يستعمل الأوزون O_3 عادة في تنقية المياه [5].

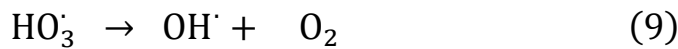
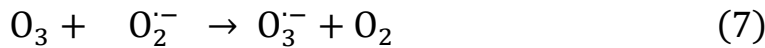
a- ضبط الرقم الهيدروجيني: أظهرت الدراسات أن تطبيق تفاعل الأوزون يكون في وسط ذو pH في المجال [4- 10]، يحدث فيه تشكل الجذور OH^\cdot مع تفاعلات الأكسدة بشكل سريع وانتقائي نسبيا في آن واحد [5].

b- درجة الحرارة: تعتمد تفاعلات الأوزون O_3 على درجة الحرارة العادية $T = 25^\circ$ درجة مئوية [5].

c- جرعة O_3 : تتعلق أكسدة الأوزون O_3 بمقدار جرعته وبالتالي يجب تحديد الجرعة المثلى منه مهما تغيرت كتلة الملوثات للحصول على تشبع الوسط بجزيئات الأوزون O_3 [5].

d- آلية تفاعل الأوزون: تحدث للأوزون O_3 سلسلة تفاعلات معقدة ينتج عنها O_2 ، OH^\cdot حسب

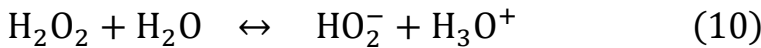
المعادلات من (6) إلى (9): [5]



I-4-1-2- البيروكسون (H_2O_2/O_3):

بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 هو حمض ضعيف ومؤكسد قوي، نظرا لقيمة جهد الأكسدة الكهروكيميائي الذي يقدر بـ $EOP = 1.78 \text{ eV}$ ، ودرجة غليان 150.2° درجة مئوية [5].

يتفكك بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 جزئيا في الماء مشكلا أنيون الهيدروكسيد HO_2^- حسب المعادلة (10): [5]



a- ضبط الرقم الهيدروجيني: كلما قلت قيمت (pH) الوسط كلما زادت كفاءة وإنتاج الجذر OH^\cdot ، وكلما كبرت قيمة (pH) الوسط قل ذوبان الأوزون O_3 وبالتالي يقل إنتاج الجذر من OH^\cdot في الوسط [5].

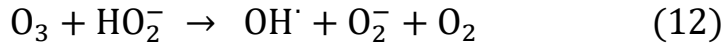
b- درجة الحرارة: يحبذ أن تكون درجة حرارة الوسط متوسطة وغير عالية جدا لأنه كلما زادت درجة الحرارة قلت قابلية ذوبان الأوزون O_3 في الوسط [5].

c- جرعات (H_2O_2/O_3): يفضل أن يكون تركيز الأوزون O_3 أكبر من تركيز بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 في الوسط، لكون الأوزون O_3 أكثر قابلية للتنقية والتطهير، أما في وسط التفاعل الذي لا يتطلب درجة تنقية عالية نزيد في تركيز جرعة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 بنسب معقولة لأن زيادته العالية جدا تتسبب في انخفاض تشكل جذور الهيدروكسيل (OH^\cdot) في الوسط حسب المعادلة (11): [5]

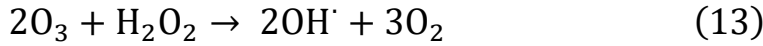


d- آلية تفاعل البيروكسون: يتشكل البيروكسون من التفاعل البطيء الناتج من اتحاد جزيئة الأوزون O_3 مع بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 منتجا الجذر (OH^\cdot) في وسط مائي [5].

يتفكك بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 منتجا أنيونات HO_2^- التي تتفاعل مع الأوزون O_3 بشكل سريع مشكلة جذور OH^\cdot حسب المعادلة (12): [5]



عند تفاعل جزيئين من الأوزون (O_3) مع نفس تركيز المؤكسد بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) ينتج عنه كمية كبيرة من الجذور (OH^\cdot) ، مقارنة مع تفاعل جزيئة واحدة من (O_3) مع نفس تركيز (H_2O_2) الذي ينتج عنه كمية قليلة من الجذور (OH^\cdot) يوضح هذا التفاعل في المعادلة (13): [5]



I - 4- 1- 3- عملية فتوفنتون (Fe^{2+}/H_2O_2):

هي طريقة أكسدة تقوم بتوليف بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع شوارد الحديد الثنائي (Fe^{2+}) الذي يعتبر كمحفز، تستخدم هذه العملية في إزالة الملوثات، السموم، الروائح، وتحطيم النفايات السائلة المستعصية... إلخ [5].

a- ضبط الرقم الهيدروجيني: تتأثر شوارد الحديد في المحلول بدرجة حموضة الوسط (pH) حيث تمت دراسات لتفاعلات أكسدة فتوفنتون عند قيم (pH) الوسط [2-7]، فوجد أن قيمة (pH) الأنسب عند $pH=3$ [5].

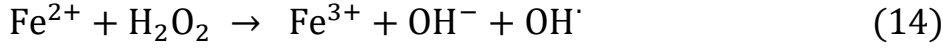
b- درجة الحرارة: درجة الحرارة المثلى لوسط التفاعل في عملية فتوفنتون تكون في المجال [10-40] درجة مئوية [5].

c- جرعات Fe^{2+} و H_2O_2 : لايزال العلماء في صدد دراسة قدر الجرعات المثلى من Fe^{2+} ، حيث وجد أنه بزيادة تركيز شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} تتحسن كفاءة تفاعل الأكسدة، بينما في التراكيز العالية جدا يتراجع معدل تفاعل الأكسدة لأسباب غير معروفة مع ترسب شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} الفائضة، اما بالنسبة لتركيز H_2O_2 فإن زيادته تؤدي إلى تحسين كفاءة التفاعل [5].

d-آلية التفاعل عملية فتوفنتون: عند تفاعل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع شوارد الحديد الثنائي

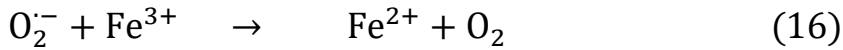
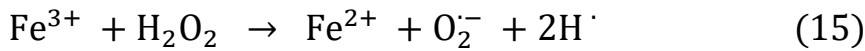
(Fe^{2+}) يتشكل مركب أكسيد الحديد غير مستقر، المسمى بكاشف فنتون منتجا لجذور الهيدروكسيل

(OH^\cdot) حسب المعادلة (14): [5]



تتفاعل أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) مع بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) او مع (O_2^-) فيتجدد

تشكيل شوارد الحديد الثنائي حسب المعادلتين: (15) و (16): [5]



I- 4- 2- العمليات الكيميائية الضوئية:

يتشكل الجذر (OH^\cdot) عند الأكسدة بتطبيق تقنيات الأوزون (O_3) وبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع

إضافة بعض المحفزات (Fe^{2+}) و (TiO_2) ، وضبط الأس الهيدروجيني pH ودرجة حرارة الوسط للتحكم

في سرعة التفاعل بالاعتماد على الأشعة فوق البنفسجية (UV)، يحدث التفكك الضوئي للملوثات تحت

ظروف مناسبة بطريقتين، الشكل (I- 2-) يمثل أنواع العمليات الكيميائية الضوئية: [5]



الشكل (I- 2-): العمليات الكيميائية الضوئية

I-4-2-1- التفكك الضوئي المباشر:

هو عبارة عن إثارة إلكترونية للجزيء بامتصاصه للأشعة فوق البنفسجية [5].

I-4-2-2- التفكك الضوئي غير المباشر:

يستخدم في هذا التفكك الأوزون O_3 ، بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والمحفزات ثنائي أكسيد التيتانيوم

TiO_2 وكاشف فنتون (Fe^{2+}/H_2O_2) مع الاشعاع فوق البنفسجي لتسريع إنتاج جذور $[5]OH^{\cdot}$.

a-ضبط درجة الحموضة: يتم ضبط درجة حموضة الوسط على أساس مجال عمل الملائم لكل محفز [5].

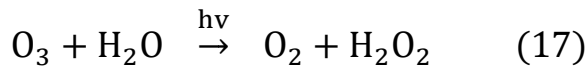
b-درجة الحرارة: بشكل عام يجب تعديل درجة حرارة T الوسط، وإضافة أنظمة التبريد لإبقاء درجة الحرارة T ثابتة لأن الأشعة فوق البنفسجية تزيد في درجة الحرارة وبالتالي يمكن أن تؤدي إلى مخاطر عديدة [5].

I-4-2-2-1- الأوزون O_3 + الأشعة فوق البنفسجية UV:

عند تسليط الأشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي اقل من 310nm على الأوزون O_3 يتم امتصاصها، وإنتاج أكاسيد بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 جذور الهيدروكسيل $[6]OH^{\cdot}$.

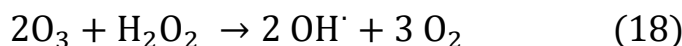
يطبق هذا النوع من طرق الأكسدة المتقدمة على الملوثات العضوية التي لا تتأثر بدرجة الحرارة العالية ليتم تدميرها بواسطة جذور الهيدروكسيل OH^{\cdot} ، يتفاعل الأوزون O_3 مع الماء H_2O بوجود الأشعة فوق

البنفسجية UV منتجا بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 حسب المعادلة (17): [5]



تتشكل جذور الهيدروكسيل OH^{\cdot} من تفاعل البيروكسيد H_2O_2 الناتجة مع جزيئ الآزون O_3 حسب

المعادلة (18): [5]



I-4-2-2- بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 + ضوء فوق البنفسجي UV:

عند تسليط الأشعة فوق البنفسجية لبيروكسيد الهيدروجين عند الطول الموجي $\lambda < 300 \text{ nm}$ ، يتفكك

ضوئيا منتجا جذور الهيدروكسيد OH^\cdot حسب المعادلة (19): [5]

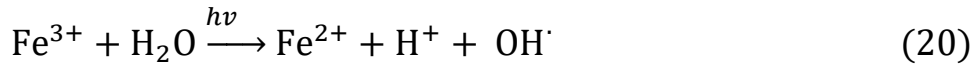


I-4-2-2- عملية فتو فنتون + ضوء فوق البنفسجي ($Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$):

يتم التحليل الضوئي غير المباشرة بإضافة المحفز Fe^{2+} لوسط التفاعل H_2O_2 / UV ، عند الطول الموجي

$\lambda < 300 \text{ nm}$ مما يؤدي إلى تسريع إنتاج جذور OH^\cdot ، مقارنة بوسط التفاعل الخالي من الاشعة فوق

البنفسجية UV حسب المعادلة (20): [5]



I-4-2-2- ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 + أشعة فوق البنفسجية UV:

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم محفز ونصف ناقل له صيغة كيميائية TiO_2 ، غير سام يمتاز بسرعة تفاعل

كبيرة نظرا لكبر جزيئة TiO_2 ، لديه فجوة طاقة تبلغ 3.02 eV يعمل في مجال الأشعة فوق البنفسجية

عند طول موجي $\lambda < 400 \text{ nm}$ ، يستخدم ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 في مجالات عديدة كمحفز في

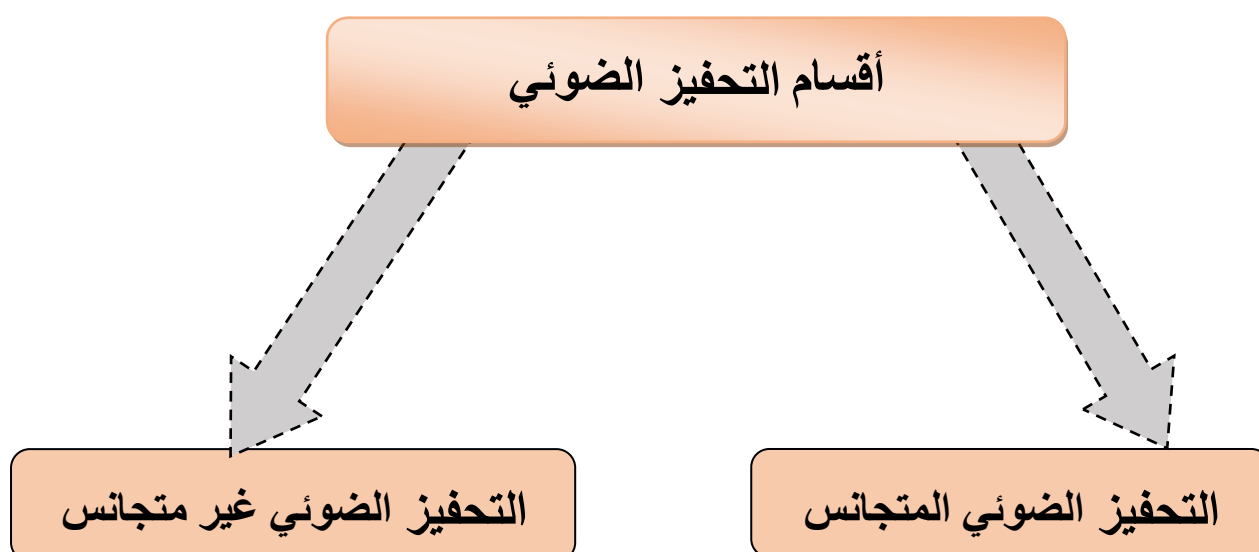
العمليات الكيميائية الضوئية، كاشف للغازات وفي مجال الطب وزراعة الأسنان... إلخ [5، 7].

I-5- التحفيز الضوئي:

يعد التحفيز الضوئي من أهم العمليات في طرق الأكسدة المتقدمة AOPs، حيث أظهرت عمليات التحفيز

الضوئي فعالية عالية جدا في التنقية وإزالة الملوثات [6].

تتقسم كلمة "photocatalysis" إلى كلمتين "photo" و "catalysis" وتعني التحفيز في وجود الضوء، يعرف التحفيز الضوئي على أنه رد فعل ضوئي لمزيج من المحفز الضوئي والأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي، ويعتبر الإمتزاز الناتج من التحفيز الضوئي من أهم العوامل المؤثرة في تفاعلات التحفيز الضوئي، ويمثل دورا أساسيا في تسريع التفاعل في عملية تحطيم المركبات العضوية، الشكل (I -3) يوضح أقسام التحفيز الضوئي [4،7] .



الشكل (II-3-): أقسام التحفيز الضوئي

I - 5 - 1 - التحفيز الضوئي المتجانس :

تلعب عملية التحفيز الضوئي المتجانس دورا مهما في التنقية وإزالة الملوثات العضوية، يتم إجراؤها تحت الإشعاع فوق البنفسجي VU في وجود متفاعلات ومحفز قابل للانحلال في وسط التفاعل، ينتج عن هذا التفاعل مواد ثانوية غير مستقرة كبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وجذور الهيدروكسيل الحرة (OH^\cdot) والتي بواسطتها تتم عملية التفكك الضوئي، وعند نهاية التفاعل يسترجع المحفز بنيته من جديد [9,10].

I - 5 - 1 - مزايا التحفيز الضوئي المتجانس : [4]

- ✓ تفاعلات صديقة للبيئة.
- ✓ عملية فعالة من حيث التكلفة نسبيا.
- ✓ يمكن أن تتم عملية الأكسدة في ضوء الشمس.

I - 5 - 1 - 2- عيوب التحفيز الضوئي المتجانس : [4]

- ✓ في حالة استخدام الحديد كمحفز في عملية التحفيز الضوئي المتجانس يتم إجراء معالجات إضافية بسبب ترسيب الحديد.

I - 5 - 2 - التحفيز الضوئي غير المتجانس:

تعتمد عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس على رد فعل ضوئي في وجود محفز (على وجه التحديد أشباه الموصلات)، التي تعمل على زيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط لها من دون أن تتأثر أو تستنزف [9, 10].

من بين أشباه الموصلات الأكثر إستعمالا في عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، الذي يعتبر الأنسب للإستخدام كمحفز كيميائي ضوئي لمزاياه المتعددة (غير سام ومستقر حراريا ومقاوم للتآكل وأقل تكلفة من غيره من أشباه الموصلات) [9، 10].

قائمة المراجع

- [1] بحة، العطرة، طويل، الزهرة " تحضير وتشخيص مادة مازة إنطلاقاً من مخلفات النخيل (السعف) وتطبيقها في إزالة تلوث الماء بصبغة أزرق الميثيلين " مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة ماستر أكاديمي جامعة الشهيد حمة لخضر. الوادي . كلية التكنولوجيا 2018 . 2019 ص4
- [2] زغود العيد " المساهمة في تثمين ألياف نخيل التمر وتطبيقها في إزالة تلوث الماء " أطروحة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه علوم جامعة قاصدي مرباح . ورقلة . كلية العلوم التطبيقية 2019 ص7 . 8
- [3] Duprez, D., & Cavani, F. (Eds.). (2014). Handbook of Advanced Methods and processes in oxidation catalysis: from laboratory to industry. world corps Corps Scientific.
- [4] TEENACHARMA, (2015) SEQUENTIAL MICROBLAL PHOTOCATALYTIC PROCESS FOR DEGRADATION OF NEONICOTINOID PESTICIDE
- [5] Karat, I. (2013). Advanced Oxidation Processes for removal of COD from pulp and paper mill
- [6] effluents: A Technical, Economical and Environmental Evaluation .Jian Chen ,advanced oxidation technologies photocatalytic treatment of wastewater
- [7] سليمان ، مناهل بابكر، صالح، ايناس محمد، بشير & رقية حامد. (2016). (دراسة الخواص التركيبية لثاني اكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية , Doctoral dissertation) جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا).

- [8] ديمة شحادة ومحمد شهيرهاشم وفرانسواقر هببت قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة دمشق سورية ،
دراسة تفكيك بعض المضادات الحيوية في المياه العادمة باستخدام تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية ، مجلة
جامعة دمشق للعلوم الأساسية (العدد الثاني) تاريخ الايداع 29/05/2011
- [9] حنيشات ، مبروكة ، حيدوسي ، نهاد ، خنفر & صليحة ، المساهم في دراسة فعالية التحفيز الضوئي
لبعض الأكسيد المعدنية في تفكك ملوث عضوي في وسط مائي .
- [10] بن طبة ، ف الزهراء ، حفوطة ، نعيمة ، خويلدي ، زهيرة & علاوي عبد الفتاح . إزالة بعض
الملوثات العضوية بتقنية التفكك الضوئي المحفز .

الفصل الثاني

مركبات البولي اوكسوميثالات

II - 1 - تمهيد:

يعد التحفيز الضوئي غير المتجانس في عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية من أبرز الاستراتيجيات والتقنيات المعتمد عليها لإزالة الملوثات العضوية [1].

تم اكتشاف تأثير التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات لأول مرة بواسطة العالمين فوجي شيما وهوندا عام 1972، في عمليات معالجة المياه بواسطة المحفز الضوئي TiO_2 ، حظيت عمليات التحفيز الضوئي باهتمام كبير في معالجات البيئة وتطبيقات الطاقة، نظرا للنطاق العريض لفجوات الطاقة التي تمتلكها أشباه الموصلات، تنقسم مواد أشباه الموصلات إلى عدة أنواع منها: أكاسيد المعادن ومركبات البولي أوكسوميتالات الخ [2، 3].

II - 2 - مواد أشباه الموصلات:

هي مواد ذات بنى نانوية، تتميز بفجوات طاقة موضحة في الجدول (II - 1)، يتم تنشيطها بامتصاص الفوتونات وتعمل على تسريع التفاعلات في عمليات الأكسدة دون أن تستهلك، يتأثر نشاطها بعدة عوامل منها حجم الجسيمات، خصائص السطح ومقاومة الضغوط الميكانيكية... إلخ [3، 4].

الجدول (II - 1) فجوات الطاقة لبعض أشباه الموصلات [4].

أشباه الموصلات	gE (ev)
Si	1.1
Fe ₂ O ₃	2.3
WO ₃	2.8
(rutile)TiO ₂	3.0
(anatase)TiO ₂	3.2
ZnO	3.2
SnO ₂	3.5
MoO ₃	3.6

II - 2 - 1- أكاسيد المعادن:

تعرف أكاسيد المعادن بأنها مواد نشطة ضوئياً، قادرة على استخدام الضوء المرئي وفوق البنفسجي، خاملة بيولوجياً وكيميائياً وغير سامة في الطبيعة، استخدمت أكاسيد المعادن منذ القرن العشرين بشكل كبير في الصناعات الكيميائية [4].

تمتلك أكاسيد المعادن فجوات طاقة كافية لإنتاج جذور OH^\cdot النشطة كيميائياً، والقادرة على أكسدة الملوثات العضوية منها: $Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot TiO_2 \cdot ZnO$ إلخ [5]

II - 2 - 1- ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

يعرف ثاني أكسيد التيتانيوم بأنه مسحوق أبيض غير سام ونصف ناقل، وهو محفز ضوئي ممتاز في أغلب التطبيقات، يملك ثاني أكسيد التيتانيوم إستقراراً كيميائياً عالي في مختلف الأوساط [4،5].

II - 2 - 1 - 1 - أشكال ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

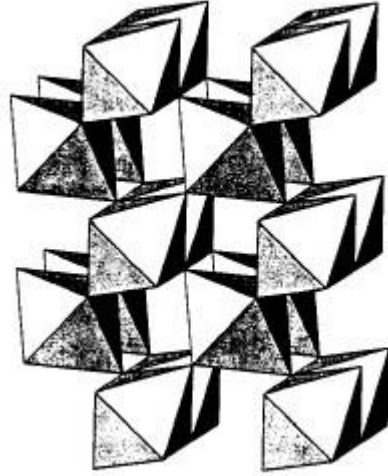
حضي TiO_2 بإهتمام كبير باعتباره مادة تحفيزية ضوئية جد فعالة، يوجد شكلين من الأشكال البلورية

الشائعة لـ TiO_2 المعتمد عليها في غالبية التطبيقات هما الأناتاز والروتيل. [4]

(a) **الروتيل:** تشكل شوارد التيتانيوم رباعي وجوه منتظم، أما الأكسجين فيشكل ثماني وجوه منتظم،

يحتوي الروتيل في مركزه على الكاتيون Ti^{+4} ، يملك الروتيل فجوة طاقة واسعة تقدر بـ 3.23 eV

3.02، الشكل (II - 1) يبين البنية البلورية للروتيل [4].

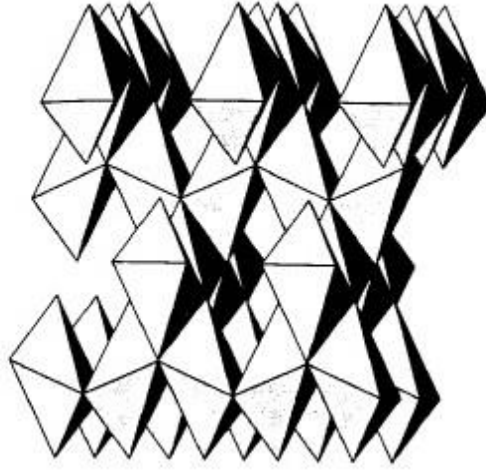


الشكل (II - 1): البنية البلورية للروتيل [4].

(b) **الأناتاز:** الأناتاز له بنية بلورية مماثلة للروتيل، إلا أن الأبعاد البلورية لـ $Ti-O$ فيه أقل من حالة

الروتيل، يملك الأناتاز فجوة طاقة واسعة تقدر بـ 3.23 eV الشكل (II - 2) يوضح البنية

البلورية للأناتاز [4].

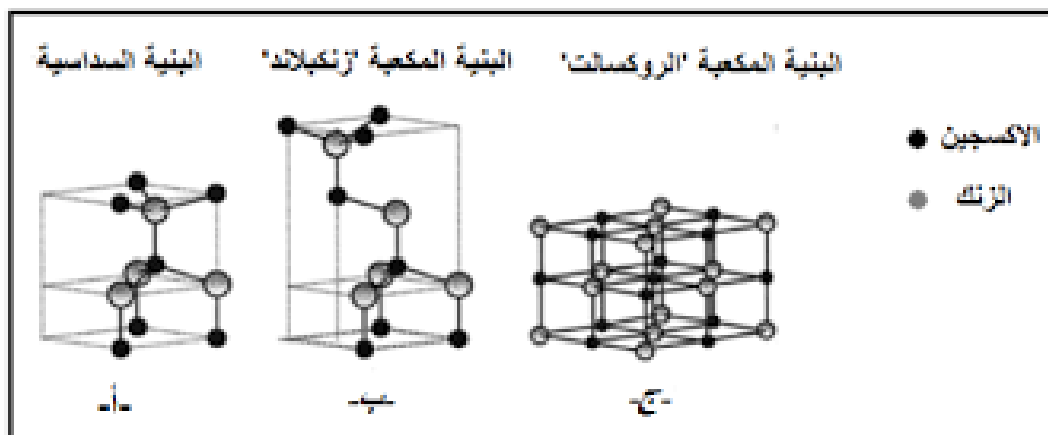


الشكل (II - 2) : البنية البلورية للأنتاز [4].

يمتص ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 طاقة من أشعة الشمس أو من مصدر للأشعة فوق البنفسجية، تكون قيمة طاقة الضوء الممتصة تساوي أو أكبر من قيمة فجوة طاقة TiO_2 [6].

II - 2 - 1 - 2 - أكسيد الزنك: [7].

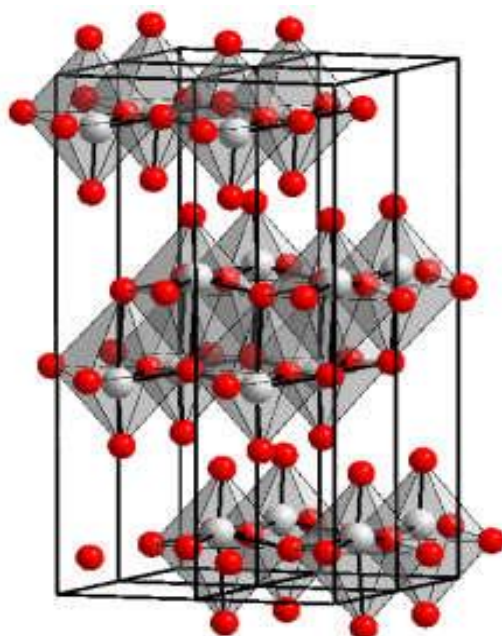
إهتم الباحثون بدراسة الزنك كمحفز ضوئي سنة 1970، حيث يظهر أكسيد الزنك على شكل مسحوق أبيض وهو مركب غير عضوي يتواجد في القشرة الأرضية، يتم إنتاج أكسيد الزنك المستخدم في الصناعات عن طريق توليف مواد كيميائية، يستخدم أكسيد الزنك كبديل لثاني أكسيد التيتانيوم من ناحية كفاءة ونشاط المحفز، يتبلور أكسيد الزنك وفقا لثلاثة تراكيب مختلفة موضحة في الشكل (I - 3).



الشكل (II - 3): هياكل أكسيد الزنك ZnO [7]

II - 2 - 1 - 3 - أكسيد الموليبيدينوم MoO_3 : [4]

أكسيد الموليبيدينوم هو أحد أكاسيد الموليبيدين له الصيغة الجزيئية MoO_3 ، يوجد على شكل خام يدعى الموليبيديت، يعتبر أكسيد الموليبيدينوم الأكسيد الوحيد من بين أكاسيد الموليبيدين الذي يمتلك فعالية الحفز الضوئي يستخدم كمحفز في تفاعلات الأكسدة، يتميز أكسيد الموليبيدينوم بفجوة طاقة تقدر بحوالي 3.6 eV والبنية البلورية له موضحة في الشكل (II - 4)



الشكل (II - 4): البنية البلورية لأكسيد الموليبيدينوم MoO_3 [4]

II -2- 2- مركبات البولي أوكسوميتالات :

يتواجد الأوكسجين بنسبة (55%) في القشرة الأرضية حيث نجده في أكاسيد المعادن والطين المكون من السيليكات، كما أن الأوكسجين يدخل في تركيب العديد من المواد الكيميائية كالمحاليل المائية ومركبات البولي أوكسوميتالات إلخ [8 ، 9] .

أدى إهتمام العلماء المتزايد للتخلص من الملوثات العضوية إلى بذل جهود ضخمة في تركيب وبناء مركبات نانوية متعددة الفلزات إذ تعد هذه المركبات مثيرة للإهتمام في إزالة الملوثات وهي مركبات البولي أوكسوميتالات [10].

تمتلك مركبات البولي أوكسوميتالات تنوعا غنيا في التركيب الكيميائي والحجم، وتتميز بقابلية عالية للذوبان في المحاليل المائية، بفضل هذه الخصائص وغيرها إستخدمت مركبات البولي أوكسوميتالات على نطاق واسع في شتى المجالات وأصبحت ذات أهمية كبيرة في الطب، الكيمياء، تطهير المياه، القضاء على الفيروسات والبكتيريا إلخ [11].

II - 2- 1- تعريف مركبات البولي أوكسوميتالات : [8،12]

البولي أوكسوميتالات هي أكاسيد فلزية تتكون من معدن إنتقالي، على وجه الخصوص الفناديوم والموليبيدينوم والتغستن مرتبطة بذرات الأوكسجين، عادة ما تكون مركبات البولي أوكسوميتالات عبارة عن أنيونات، يوجد نوعان من البولي أوكسوميتالات تتمثل في السيليكات والأوكسو أنيون من عناصر المجموعة الرئيسية المجاورة للسيليسيوم و السيليكات وأوكسو أنيون من عناصر المجموعة 5 و6 والشكل (II -5) يوضح العناصر المكونة للبولى أوكسوميتالات

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

الشكل (II - 5): العناصر المكونة للبولي أوكسوميتالات [9]

II - 2- 2- 2- نبذة تاريخية عن البولي أوكسوميتالات :

كان أول إكتشاف لمركب البولي أوكسوميتالات فوسفوموليبيدات الألمنيوم ذو الصيغة $[PMo_{12}O_{40}]^{-3}$

عام 1826 من قبل علماء برازيليين، بينما إكتشف هيكله سنة 1934 المسمى بهيكل كينغ [13].

تم العثور على هياكل أخرى ذات أهمية كبيرة من قبل العديد من الباحثين في مجال الكيمياء وعلم

الأحياء، بسبب خصائصها الفريدة المتمثلة في درجة الحموضة القوية والعالية [13].

II - 2- 2- 3- أنواع مركبات البولي أوكسوميتالات: [13]

تنقسم مركبات البولي أوكسوميتالات إلى قسمين هما *iso polyanions* و

hetro polyanions:

iso polyanions: يتكون *iso polyanions* من الكاتيونات المعدنية وأنيونات الأكسيد أو ذرات

المعدن والأوكسجين، الصيغة العامة لـ *iso polyanions* هي $[M_mO_o]^{-p}$.

hetro polyanions : تتكون *hetro polyanions* غير المتجانسة من الكاتيونات المعدنية وأنيونات الأكسيد، صيغته العامة $[X_x M_m O_o]^{-q}$ ، حيث M : كاتيون معدني، X : B(III)، P(IV)، Si(V).... إلخ .

تصنف *hetro polyanions* بناء على نوع الذرة غير المتجانسة الى فئتين: (المركزية -القشرية)

a - *hetro polyanions* المركزية :

تتميز *hetro polyanions* المركزية بوجود ذرة غير متجانسة في هيكلها لإكمالها وصيانة بنيتها، لذلك لا يمكن للذرة غير المتجانسة في هذا النوع التحرك دون الاضرار بالهيكل.

b - *hetro polyanions* القشرية :

تكون الذرة غير المتجانسة في هذا النوع ثانوية لا تؤثر خسارتها على بنية واستقرار الهيكل.

II - 2 - 4 - تصنيف هياكل البولي أوكسوميتالات :

يتم تصنيف *POMs* على اساس الشكل والهيكل الى ستة فئات هي:

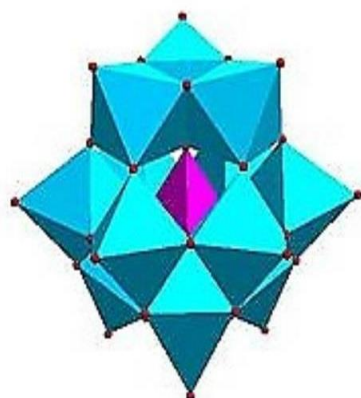
a - keggin : هو أحد الأنواع المهمة من هياكل البولي أوكسوميتالات و الأكثر استقرارا، يشكل

هيكل كينغ رباعي السطوح حيث يتكون من ذرة غير متجانسة وأربع ذرات أكسجين ، تقع الذرة غير

المتجانسة في المركز وتحيط بها 12 (MO_6) مشكلة ثماني السطوح، صيغته العامة $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ،

حيث X ذرة عادة ما تكون إما P^{5+} ، Si^{4+} ، B^{3+} ، M هي الذرة المضافة عادة ماتكون (الموليبدنيوم .

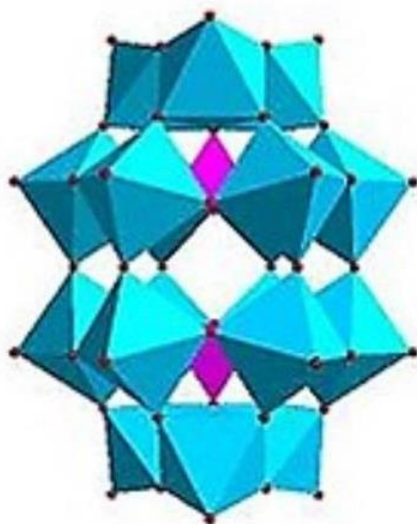
التنغستن) ، O هو الاوكسجين، والشكل (II - 6) يوضح هيكل كينج [13].



Keggin structure
 $XM_{12}O_{40}^{n-}$

الشكل (II - 6): هيكل *keggin* [13]

wells – dawssan-b: يتكون هيكل *wells – dawssan* من جزيئتي (XO_4) مشكلا رباعي السطوح، الصيغة العامة لـ *wells – dawssan* هي $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ والشكل (II - 7) يوضح هيكل *wells – dawssan* [13].



Dawson structure
 $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$

الشكل (II - 7): هيكل *wells – dawssan* [13].

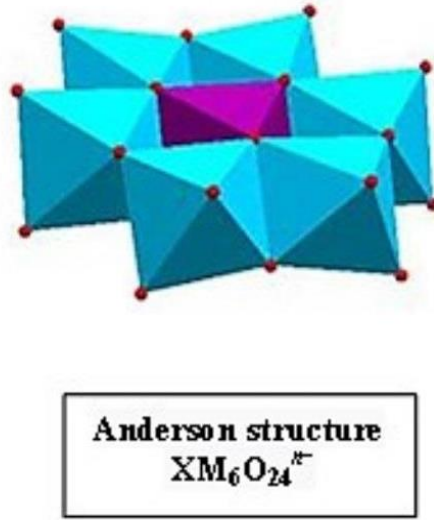
c - Anderson Evans: يعد نموذج أندرسن إيفانس *Anderson Evans* أحد أكثر فئات

البولي أوكسوميتالات *APOs* شيوعاً، الصيغة العامة لـ *Anderson Evans* هي

$$[Hy(XO_6)_6M_6O_{18}]^{n-}, \text{ حيث } M: \text{الذرات المضافة } Mo^{6+} \text{ أو } W^{6+}, n = 2 \text{ أو } 8$$

أو $y = 0, X$: هي ذرة غير متجانسة مركزية، والشكل (II - 8) يوضح هيكل

Anderson Evans [13].



والشكل (II - 8): هيكل *Anderson Evans* [13].

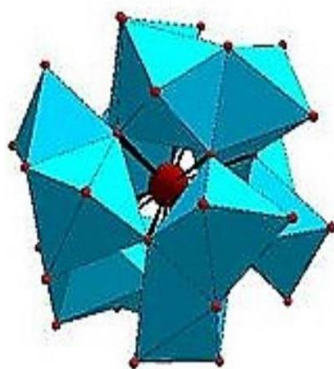
d - Silverton: في عام 1968 تم إكتشاف هيكل المركب $[Ce^{4+}Mo_{12}O_{42}]^{8-}$

بواسطة العالمين *Silverton - Dexter*، وهو أحد الأنواع الأقل شيوعاً من

(*hetropolyanions*) ، الصيغة العامة لهيكل *Silverton* هو $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ ، عادتاً ما

تكون M هي (Mo^{6+}) و X هي Ce^{4+} أو U^{4+} أو Th^{4+} . والشكل (II - 9) يوضح

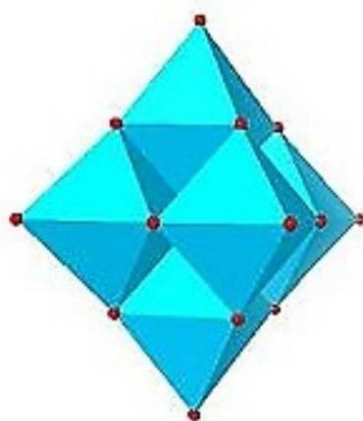
هيكل *Silverton* [13].



Dexter-Silverton structure
 $XM_{12}O_{42}^{n-}$

الشكل (II - 9): هيكل *Silverton* [13].

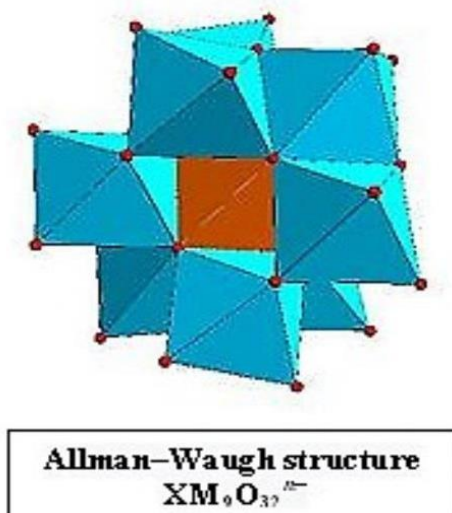
Lindqvist-e: هو عبارة عن *iso polyanions* ذات نوع واحد فقط من ذرات المعادن الانتقالية في هيكلها، الصيغة العامة الموافقة له $[Mo_6O_{19}]^{n-}$ ، في حالة $n=2$ يكون W أو $OM=M$ ، في حالة $n=8$ يكون aT أو $bN=M$ ، والشكل (II - 10) يوضح هيكل *Lindqvist* [13].



Lindqvist hexamolybdate
 $Mo_6O_{19}^{2-}$

الشكل (II - 10): هيكل *Lindqvist* [13].

Waugh -f: الصيغة العامة لهيكل *Waugh* $[XM_9O_{32}]^{6-}$ ، حيث M هي Mn^{4+} أو Ni^{4+} ، والشكل (II - 11) يوضح هيكل *Waugh* [13].



الشكل (II - 11): هيكل *Waugh* [13].

II - 2 - 2 - 5 طرق تصنيع البولي أوكسوميتالات : [13].

من بين طرق تصنيع البولي أوكسوميتالات طريقة التجميع الذاتي وطريقة التحليل الكهربائي

a- طريقة التجميع الذاتي:

تعتمد عملية التجميع الذاتي على تفاعل تكثيف بين جزيئات أكسيد المعدن، في وسط حمضي، حيث تتأثر عملية التجميع الذاتي بعدة عوامل منها: تركيز وأنيون أكسيد المعدن، الرقم الهيدروجيني، القوة الأيونية للمحلول، نوع الذرة غير المتجانسة وتركيزها، وجود أو عدم وجود مواد إضافية، درجة حرارة التفاعل.

b-طريقة التحليل الكهربائي:

هي طريقة أخرى فعالة لتحضير البولي أوكسوميتالات تتميز بكفاءتها ونقاوتها، حيث يتم إجراء هذه الطريقة في خلية إلكتروليتيّة.

بعد تصنيع البولي أوكسوميتالات يجب الكشف عليها وذلك بإجراء عدة تحاليل منها: مطيافية الرنين المغناطيسي النووي، التحليل بالأشعة السينية...إلخ.

II - 2 - 2-6- الخصائص الكيميائية للبولي أوكسوميتالات : [13].

- معظم POMs تعتبر أحماض أقوى مقارنة بالأحماض غير العضوية مثل:



- تتميز (POMs) بسرعة في تفاعلات الأكسدة والإختزال العكوسة.
- معظم (POMs) عالية الذوبان في أنواع مختلفة من المذيبات القطبية مثل: الماء.
- تعمل POMs بنشاط تحفيزي كبير في عمليات التحفيز الضوئي.

II - 3-العوامل المؤثرة لعمل المحفزات الضوئية :

a-تعديل مساحة السطح:

تعتبر مساحة سطح المحفز مهمة جدا في عملية التحفيز الضوئي حيث يحدث التفاعل على سطح المحفز، يمكن زيادة مساحة سطح المحفز بإضافة مواد نشطة ذات مساحة سطحية كبيرة تساعد على تحسين كفاءة المحفز وسهولة إسترجاعه لإعادة الإستخدام [1].

b-إضافة المؤكسدات:

تؤدي إضافة المؤكسدات مثل: KIO ، $KHSO$ ، $KBrO_3$ إلى تحسين كفاءة عملية الأكسدة الضوئية للملوثات، ويرجع ذلك إلى إنتاج مركبات وسيطة جذرية شديدة التفاعل مثال معادلة تفاعل $KBrO_3$ [1].

c-تأثير تركيز المحفز:

تمت عدة دراسات حول تأثير تركيز المحفز على كفاءة عملية التحفيز الضوئي، حيث وجد أن التركيز الأمثل للمحفز الضوئي يعتمد أساسا على بنيته وظروف الوسط، وبالتالي فإن معدل التفكك الضوئي للملوث يتناسب طرديا مع تركيز المحفز الضوئي [7،14].

d-تأثير درجة الحموضة pH:

يلعب الأس الهيدروجيني pH للمحلول دورا مهما في عمل التحفيز الضوئي، لأنه يحدد الحالة الكهربائية لسطح المحفز فعلى سبيل المثال: المحفز الضوئي (TiO_2) له سطح ذو طابع مذبذب و $pH=6.3$ ، عند الرقم الهيدروجيني للوسط $pH < 6.3$ يكون السطح مشحون إيجابيا، بينما عند الرقم الهيدروجيني للوسط $pH > 6.3$ يكون السطح مشحون سلبيا [7،14].

e-تأثير درجة الحرارة:

تتراوح درجة الحرارة المتوسطة لعمل المحفز بين 20-80، بينما تؤدي الزيادة في درجة الحرارة التفاعل عموما إلى زيادة نشاط التحفيز الضوئي [14].

f-تأثير الأيونات غير العضوية:

تؤثر مختلف الأيونات غير العضوية مثل: المنغنيزيوم، الحديد، الزنك، النحاس، البيكاربونات، الفوسفات... إلخ الموجودة في الوسط الملوّث على عملية التفكك الضوئي لأنها تتكثف على سطح المحفز وبالتالي تمنع النشاط السطحي للمحفز الضوئي [14].

II - 4 مميزات المحفزات الضوئية : [7]

- تعمل في درجات الحرارة العادية.
- المحفزات الضوئية غير سامة ونشطة بأشكالها البلورية المختلفة.
- المحفزات الضوئية فعالة حتى في التركيزات المنخفضة للملوثات.
- المحفزات الضوئية لا تتطلب إستهلاك طاقة كبيرة.

قائمة المراجع

- [1] Meenakshisundaram, S. (2017). Environmental photocatalysis/photocatalytic decontamination. *Handbook of Eco materials*, 1–16.
- [2] Yamashita, H., & Li, H. (Eds.). (2016). *Nanostructured photocatalysts*. Springer.
- [3] Hugo de Iase, Benito Serrano, Miguel Salas. (2005). Photocatalytic Reaction engineering. New York.
- [4] حنيشات، مبروكة، حيدوسي، نهاد، خنفر & صليحة. المساهمة في دراسة فعالية التحفيز الضوئي لبعض الأكاسيد المعدنية في تفكك ملوث عضوي في وسط مائي.
- [5] Ameta, R., & Ameta, S. C. (2016). *Photocatalysis: principles and applications*. Crc Press.
- [6] بن طبة، ف. الزهراء، حفوطة، نعيمة، خويلدي، زهيرة & علاوي عبد الفتاح. إزالة بعض الملوثات العضوية بتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز.
- [7] Sassi, I., Filali, M. S., & Merabet, S. (2016). *La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO2 fixe sur support* (Doctoral dissertation, université Abderahmane Mira).
- [8] Pope, M. T., & Müller, A. (2001). Introduction to polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications. In *Polyoxometalate*

Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications (pp. 1–6).

Springer, Dordrecht.

[9] Pope, M. T. (2003). Introduction to polyoxometalate chemistry. In

Polyoxometalate Molecular Science (pp. 3–31). Springer, Dordrecht.

[10] Hasenknopf, B., Micoine, K., Lacote, E., Thorimbert, S., Malacria, M., &

Thouvenot, R. (2008). Chirality in polyoxometalate chemistry. *European*

Journal of Inorganic Chemistry, 2008(32), 5001–5013.

[11] Authier, T. (2015). *Applications of polyoxometalates in medicine and their putative mechanisms of action* (Bachelor's thesis).

[12] Misra, A., Kozma, K., Streb, C., & Nyman, M. (2020). Beyond Charge Balance: Counter-Cations in Polyoxometalate Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(2), 596–612.

[13] Dehghani, R., Aber, S., & Mahdizadeh, F. (2018). Polyoxometalates and their composites as photocatalysts for organic pollutants degradation in aqueous media—a review. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 46(12), 1800413.

[14] Umar, M., & Aziz, H. A. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. *Organic pollutants—monitoring, risk and treatment*, 8, 196–197.

الفصل الثالث

دراسة فعالية الحفز الضوئي
لمركبات البولي أوكسوميثالات

III-1- تمهيد:

تعمل المحفزات الضوئية POMS على أكسدة الملوثات العضوية بإنتاج جذور OH^\cdot ، الناتجة عن إثارة المحفزات POMS بضوء الأشعة فوق البنفسجية، تم إثبات قدرة POMS في أكسدة الملوثات العضوية المختلفة مثل: الأصباغ، الفينول، المبيدات، الكلوروفينولات.

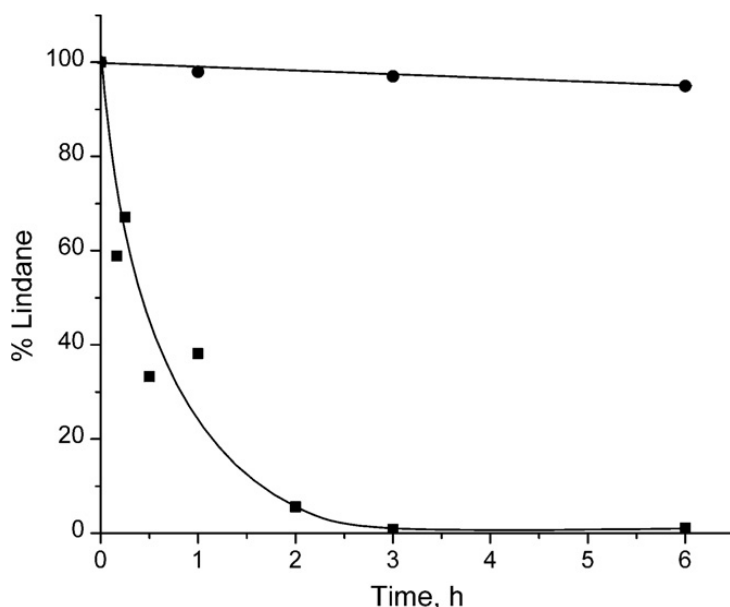
عند أكسدة POMS للمركبات العضوية ينتج CO_2 / H_2O وأيونات غير عضوية مثل Cl^- ، تخضع الملوثات العضوية وأيونات المعادن في المحاليل المائية في وجود POMS وركائز عضوية لتفكك ضوئي يؤدي إلى تخفيض نسبتها أو ترسيبها، وهذه العملية ناجحة في إستعادة أنواع مختلفة من أيونات المعادن، بما في ذلك المركبات الفلزية على سبيل المثال الكروم (Cr) والزنك (Hg)، وكذلك إرجاع المعادن الثمينة مثل الفضة (Ag) والبلاديوم (Pd) والبلاتين (Pt) [1].

III - 2 - دراسات حول فعالية التحفيز الضوئي لمركبات البولي أوكسوميثالات:

III-2-1-دراسة التفكك الضوئي لليندين بواسطة البولي أوكسوميثالات POMS كمحفزات ضوئية.

في بحث أجراه أنتوناراكى (*S.Antonaraki*) وزملاءه (2010) [2]، تناولوا فيه دراسة التفكك الضوئي لليندين بواسطة POMS، وكانت تهدف هذه الدراسة إلى مقارنة بين التحفيز الضوئي باستخدام POMS ($H_3PW_{12}O_{40}$) واستخدام المحفز الضوئي TiO_2 في عملية تفكيك الضوئي المحفز لليندين، أجريت التجربة على عينة من المبيد الحشري الليندين $C_6H_6Cl_6$ باستخدام المحفز الضوئي $H_3PW_{12}O_{40}$ ، في محلول مائي تم ضبط الرقم الهيدروجيني عند $pH = 1$ ، بعد تشيع المحلول بالأشعة فوق البنفسجية لمدة زمنية كافية ، لوحظ تفكك الليندين إلى H_2O ، CO_2 و Cl^- ، أدت نتائج التحليل الكيميائي باستخدام ($GC - MS$) (كروماتوغرافيا الغاز - مطيافية الكتلة) أن الليندين يتفكك جزئيا الى : مركبات عطرية، مركبات حلقيّة غير عطرية، مركبات ألفايتية...إلخ.

اجريت نفس التجربة ولكن في غياب ($H_3PW_{12}O_{40}$)، بعد تشيع المحلول بالأشعة فوق البنفسجية لوحظ عدم تفكك الليندين، الشكل (III-1) يوضح حركية التفكك الضوئي لليندين في محلوله المائي في وجود وغياب POMs ($H_3PW_{12}O_{40}$) عند $pH = 1$.



الشكل (III-1): حركية التفكك الضوئي لليندين في محلوله المائي في وجود وغياب POMs ($H_3PW_{12}O_{40}$) عند $pH = 1$ ، المنحنى العلوي في غياب ($H_3PW_{12}O_{40}$)، المنحنى السفلي في وجود ($H_3PW_{12}O_{40}$).

❖ نتائج الدراسة:

- التفكك الضوئي لليندين في وجود ($H_3PW_{12}O_{40}$) يؤدي إلى إنتاج عدد كبير من المركبات الكيميائية الثانوية.
- التفكك الضوئي لليندين في وجود POMs ($H_3PW_{12}O_{40}$) يؤدي إلى إنتاج CO_2 ، H_2O وأيونات غير عضوية مثل Cl^- .

• التفكك الضوئي للبكتيريا باستخدام POMS ($H_3PW_{12}O_{40}$) أو TiO_2 يؤدي إلى تشكيل نفس

الناتج وبالتالي فإن عملية التفكك الضوئي بواسطة POMS ($H_3PW_{12}O_{40}$) و TiO_2

متماثلة.

III-2-2- تطبيق مركبات البولي أوكسوميتالات POMS في التفكك الضوئي للبكتيريا.

قام إينيونغ باي (Eunyoung Bae) وآخرون (2008) [3]، ببحث كان بعنوان التفكك الضوئي للبكتيريا بواسطة البولي أوكسوميتالات ، والذي تناولوا فيه دراسة مقارنة بين ثلاث أنواع من البولي أوكسوميتالات (POMS) والمحفز الضوئي (TiO_2) في تثبيط عمل البكتيريا (*E. coli*) وعمل البكتيريا (*B. subtilis*)، حيث تم إجراء تجربة في محلول المعلقات المائية للكائنات الحية الدقيقة، بين البكتيريا (E) و (B) باستخدام ثلاث أنواع من البولي أوكسوميتالات ($H_3PMO_{12}O_{40}$) أو ($H_4SiW_{12}O_{40}$) أو ($H_3PW_{12}O_{40}$) كمحفزات ضوئية، بعد تشعيع المحلول بضوء الأشعة فوق البنفسجية وجد أن تثبيط البكتيريا (E) بواسطة المحفز الضوئي $H_4SiW_{12}O_{40}$ كان الأسرع من عمل تثبيط الأنواع الأخرى من البولي أوكسوميتالات للبكتيريا (E)، ووجد أن تثبيط عمل البكتيريا (B) بواسطة المحفز الضوئي ($H_3PW_{12}O_{40}$) كان أكثر كفاءة بالنسبة للأنواع (POMS) الأخرى.

تمت المقارنة بين نتائج التجارب التي أجريت على البكتيريا في وجود (POMS) والضوء، ونتائج البكتيريا في وجود (TiO_2) والضوء عند قيم pH مختلفة (5.6، 7.1، 8.2)، وجد أن آلية عمل المحفز الضوئي TiO_2 في تثبيط البكتيريا (E) و (B) لا يتأثر بدرجة حموضة الوسط على الإطلاق، على العكس من ذلك فإن كفاءة عمل المحفزات الضوئية (POMS) يقل في درجات الحموضة المنخفضة.

❖ نتائج الدراسة:

• كفاءة عمل المحفزات الضوئية (POMs) أسرع من عمل المحفز الضوئي (TiO_2) في تثبيط البكتيريا.

• تختلف آلية عمل المحفزات الضوئية (POMs) عن آلية عمل المحفز الضوئي (TiO_2) في تثبيط الخلايا البكتيرية.

• من عيوب عمل المحفزات الضوئية (POMs) في تثبيط الخلايا البكتيرية:

✓ تعمل المحفزات الضوئية (POMs) في تثبيط الخلايا البكتيرية فقط في درجات الحموضة العالية نسبياً.

✓ تكلفة (POMs) مرتفعة نسبياً.

✓ صعوبة استرداد (POMs) من محلول المعلقات المائية للكائنات الحية الدقيقة.

III-2-3-دراسة التفكك الضوئي للحمض الكربوكسيلي فوق فلورو إيثر عن طريق مركبات البولي

اوكسوميثالات POMs في المحاليل المائية.

قام هيسوهوري (Hisao Hori) وآخرون (2008)[4] ، بدراسة كانت تحت عنوان التفكك الضوئي

للحمض الكربوكسيلي فوق فلورو إيثر عن طريق البولي اوكسوميثالات (POMs) في وسط مائي،

والتي كانت تهدف إلى التفكيك الضوئي لحمض ($C_2F_5OC_2F_4DCF_2COOH$) بواسطة

$H_4SiW_{12}O_{40}$ ، تمت الدراسة على عينة من الحمض الكربوكسيلي ($C_2F_5OC_2F_4DCF_2COOH$)

باستخدام ($H_4SiW_{12}O_{40}$) كمحفز ضوئي في محلول مائي، عند تشعيع المحلول بالأشعة فوق

البنفسجية لوحظ تفكك الحمض إلى CO_2 و F^- و نواتج أخرى وذلك بإزالة (H^+) من الحمض بواسطة

المحفز ($H_4SiW_{12}O_{40}$).

في غياب (POMs) وفي وجود (O_2) لوحظ عند تشعيع المحلول بالأشعة فوق البنفسجية أنه لم يتم تفكك الحمض ($C_2F_5OC_2F_4DCF_2COOH$)، في تجربة أخرى تم تفكك الحمض في وجود الأشعة فوق البنفسجية باستخدام عملية فتوفنتون بعد 12 ساعة من تشعيع المحلول لوحظ تفكك نسبة قليلة جدا من الحمض ($C_2F_5OC_2F_4DCF_2COOH$) وتكوين كميات قليلة جدا من CO_2 و F^- .

❖ نتائج الدراسة:

- المحفزات الضوئية (POMs) كالمحفز ($H_4SiW_{12}O_{40}$) فعالة لتفكيك الحمض الكربوكسيلي فوق فلورو إيثر وإنتاج CO_2 و F^- ونواتج أخرى.
- آلية التحفيز الضوئي للمحفز ($H_4SiW_{12}O_{40}$) أكثر كفاءة من آلية عمل التحفيز الضوئي بالتقنيات التقليدية (كالتفكك الضوئي بعملية فتوفنتون) في تفكيك الحمض الكربوكسيلي فوق فلورو إيثر.

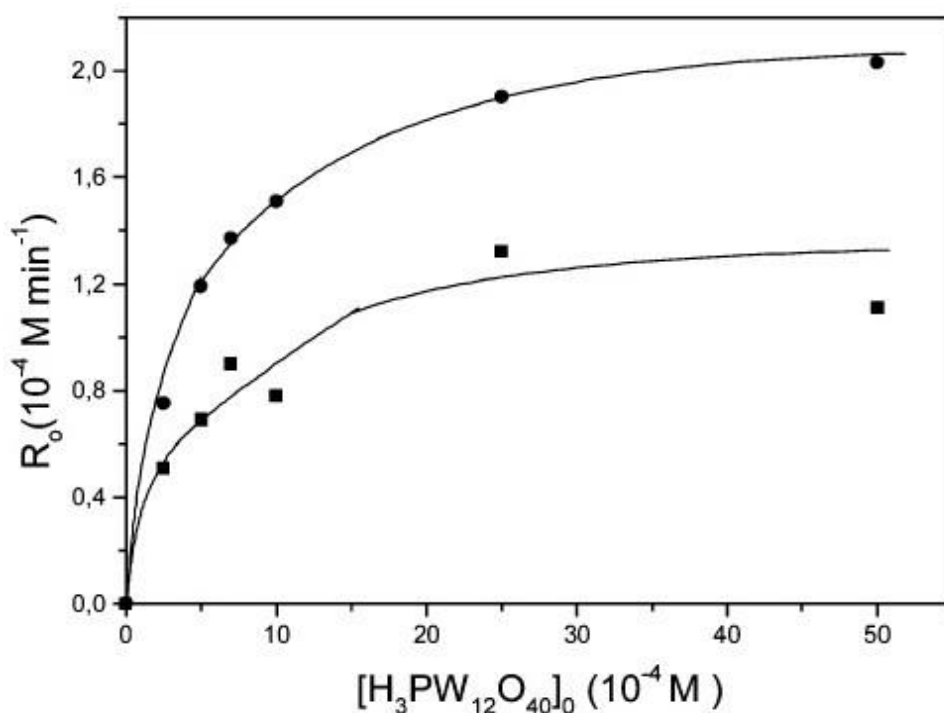
III-2-4-دراسة إرجاع الزئبق (Hg) بتقنية التحفيز الضوئي باستخدام مركبات البولي أوكسوميثالات (POMs) كمحفزات ضوئية.

قام جكيكا (E. Gkika) وآخرون (2005) [5]، ببحث تحت عنوان التحفيز الضوئي لإرجاع الزئبق باستخدام البولي أوكسوميثالات (POMs)، والتي كانت تهدف إلى إرجاع و ترسيب الزئبق Hg^{2+} ، أجريت التجربة على عينة الزئبق في محلول $Hg(CH_3 - COO)_2$ باستخدام $H_3PW_{12}O_{40}$ كمحفز ضوئي و propan-2-ol كركيزة عضوية ومانح للإلكترونات، تم ضبط الرقم الهيدروجيني عند $pH = 1$ مع إضافة حمض البيركلوريك $HClO_4$ لتعديل pH الوسط كلما لزم الامر، بعد 20 دقيقة من تشعيع المحلول بالأشعة فوق البنفسجية ظهر راسب أبيض، تبعه انخفاض في تركيز أيونات الزئبق Hg^{2+} المذابة، مع مرور وقت التشعيع تغير لون الراسب إلى الرمادي ثم إلى المظلم، عند تغير pH

الوسط إلى $pH = 4$ وجد أن عملية التحفيز الضوئي عند $pH = 4$ أدت إلى تحول المحفز الضوئي من $PW_{12}O_{40}^{3-}$ إلى $PW_{11}O_{39}^{7-}$ ، ولوحظ أن سرعتها أبطأ بثلاث مرات من عملية التحفيز الضوئي عند $pH = 1$ ولكنها لا تزال فعالة .

عند استبدال المحفز الضوئي $H_3PW_{12}O_{40}$ بـ $H_4SiW_{12}O_{40}$ وضبط الرقم الهيدروجيني $pH = 1$ ، بعد تشيع المحلول لوحظ تباطؤ شديد في سرعة التحفيز الضوئي، تم إعادة التجربة عند $pH = 1$ وفي غياب POMS بعد تشيع المحلول لوحظ عدم ترسب الزئبق Hg^{2+} .

تم إعادة نفس التجربة الأولى ولكن في وجود وغياب Hg^{2+} ، في حالة وجود Hg^{2+} لوحظ بعد تشيع المحلول ترسب الزئبق، بينما في غياب Hg^{2+} تشكل $PW_{12}O_{40}^{4-}$ ، والشكل (III-2) يوضح نتائج تأثير $H_3PW_{12}O_{40}$ في وجود وعدم وجود أيونات Hg^{2+} .



الشكل (III-2): نتائج تأثير $H_3PW_{12}O_{40}$ في وجود وعدم وجود أيونات Hg^{2+} (المنحنى العلوي

العلوي $PW_{12}O_{40}^{4-}$ ، المنحنى السفلي تركيز ترسيب Hg^{2+})

❖ نتائج الدراسة:

* عملية التحفيز الضوئي لـ POMS فعالة في إزالة الملوثات العضوية.

* المعدن الناتج من التفكك الضوئي يكون خالي من POMS.

* المحفزات الضوئية POMS قابلة للذوبان في المحاليل المائية.

* عمل المحفز الضوئي $H_3PW_{12}O_{40}$ أسرع من عمل المحفز الضوئي $H_4SiW_{12}O_{40}$ بثلاث مرات

في ارجاع الزئبق Hg^{2+} عند $pH = 1$.

III-2-5-دراسة ارجاع الكروم بعملية التحفيز الضوئي باستخدام مركبات البولي أكسوميتالات

POMS كمحفزات ضوئية.

في دراسة أخرى قام جكيكا (E. Gkika) وآخرون (2005) [6]، يبحث كان تحت عنوان ارجاع الكروم

بعملية التحفيز الضوئي باستخدام البولي أكسوميتالات POMS كمحفزات ضوئية ، في هذا العمل تم

دراسة التحفيز الضوئي لمركبات POMS في تقليل نسبة (Cr VI) الى (Cr III) الاقل سمية ، أجريت

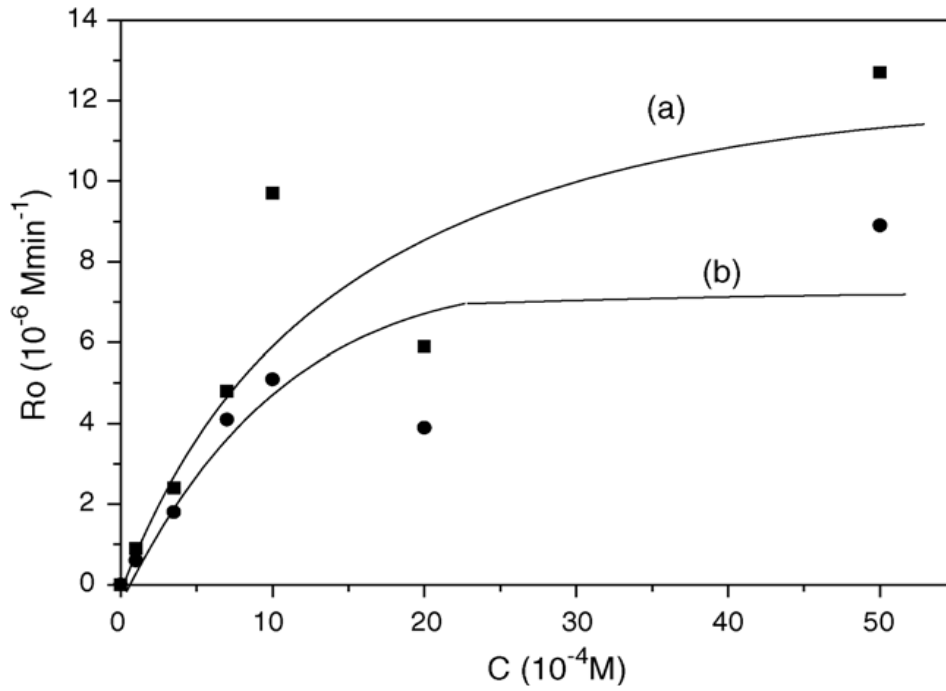
الدراسة على عينة من (Cr VI) في محلول مائي باستخدام $H_3PW_{12}O_{40}$ كمحفز ضوئي وحمض

الساليسيليك (SA) $C_7H_6O_3$ كركيزة عضوية مانحة للإلكترونات، تم ضبط الرقم الهيدروجيني عند

$pH = 1$ ، بعد ساعتين من تشعيع المحلول بالأشعة فوق البنفسجية لوحظ انخفاض سريع في نسبة

الكروم (Cr VI) ، الشكل (III-3) يوضح تأثير تركيز $H_3PW_{12}O_{40}$ على المعدل الاولي لتخفيض

(Cr VI) وعلى اكسدة حمض SA.



(a) الشكل (3-III): تأثير تركيز $H_3PW_{12}O_{40}$ على المعدل الأولي لتخفيض (Cr VI) وعلى

أكسدة حمض SA a يمثل المعدل الأولي لتشكل $PW_{12}O_{40}^{4-}$ b، المعدل الأولي لتخفيض

(Cr VI) .

❖ النتائج التجريبية:

- البولي أوكسوميثالات فعالة في عملية الحفز الضوئي لإزالة الملوثات.
- البولي أوكسوميثالات $PW_{12}O_{40}^{3-}$ أكثر كفاءة من $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ في تخفيض نسبة الكروم السداسي (CVI).
- درجة الحموضة الملائمة لعمل $PW_{12}O_{40}^{3-}$ هي pH = 1.

III-2-6-دراسة التفكك الضوئي لصبغة النسيج (X3B) بواسطة أحماض (POMs)

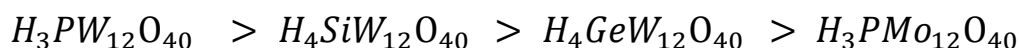
قام إيمينغ وميثين (Meiqin Hu, Yiming Xu) (2002)[7]، بدراسة كانت بعنوان التفكك الضوئي لصبغة النسيج (X3B) بواسطة أحماض (POMs)، والتي تهدف إلى تقييم فعالية بعض المحفزات الضوئية (POMs) من نوع كينج ($H_4SiW_{12}O_{40}$)، ($H_3PW_{12}O_{40}$)، ($H_3PMo_{12}O_{40}$)، ($H_4GeW_{12}O_{40}$) لأكسدة صبغة (X3B) الحمراء في وجود الأشعة فوق البنفسجية تحت ظروف الوسط المختلفة، ومقارنة عمل مختلف أنواع (POMs) مع المحفز الضوئي (TiO_2) في أكسدة صبغة (X3B)، تمت الدراسة على عينة من صبغة (X3B) باستخدام المحفزات الضوئية ($H_4SiW_{12}O_{40}$)، ($H_3PW_{12}O_{40}$)، ($H_3PMo_{12}O_{40}$)، ($H_4GeW_{12}O_{40}$) في وجود الأشعة فوق البنفسجية، بعد مرور وقت من تشعيع المحلول لوحظ تغير لون الصبغة (X3B) من اللون الأحمر إلى الأبيض بسبب التفكك الضوئي للصبغة.

في حالة إعادة نفس التجربة السابقة ولكن في غياب (POMs)، لم يلاحظ أي تغيير في لون الصبغة، وعند إضافة ($H_3PW_{12}O_{40}$) كمحفز ضوئي مع تغيير (pH) الوسط من (1) إلى (2) ثم إلى (3.1)، وجد أن عمل ($H_3PW_{12}O_{40}$) عند (pH=1) أكثر كفاءة من عمله عند (pH=2) و (pH=3.1)، وهذا يعود إلى التغير في هيكل ($H_3PW_{12}O_{40}$) عند زيادة قيمة (pH) الوسط من (PW_{12}) إلى (PW_{11}).

تمت مقارنة عمل المحفز الضوئي (TiO_2) وعمل المحفز الضوئي ($H_3PW_{12}O_{40}$) لإزالة الصبغة (X3B) من المحاليل المائية، لوحظ أن معدل أكسدة (TiO_2) للصبغة كان أكبر من معدل أكسدة ($H_3PW_{12}O_{40}$) للصبغة خلال دقيقة واحدة، حيث استغرق عمل (TiO_2) لأكسدة الصبغة (X3B) بالكامل حوالي (3 ساعات) بينما استغرق عمل ($H_3PW_{12}O_{40}$) لأكسدة الصبغة حوالي (7 ساعات).

❖ نتائج الدراسة:

- المحفزات الضوئية (POMs) من نوع كينج فعالة في إزالة لون الصبغة (X3B).
- المحفز الضوئي ($H_3PW_{12}O_{40}$) أفضل فعالية من المحفزات الأخرى من نوع كينج في إزالة لون صبغة (X3B) ولكنه أقل كفاءة من المحفز الضوئي (TiO_2).
- كفاءة (POMs) لإزالة الصبغة (X3B) كانت على النحو التالي:



- تقل كفاءة ($H_3PW_{12}O_{40}$) بتغير هيكل المحفز الضوئي من (PW_{12}) إلى (PW_{11}) عند زيادة (pH) الوسط.

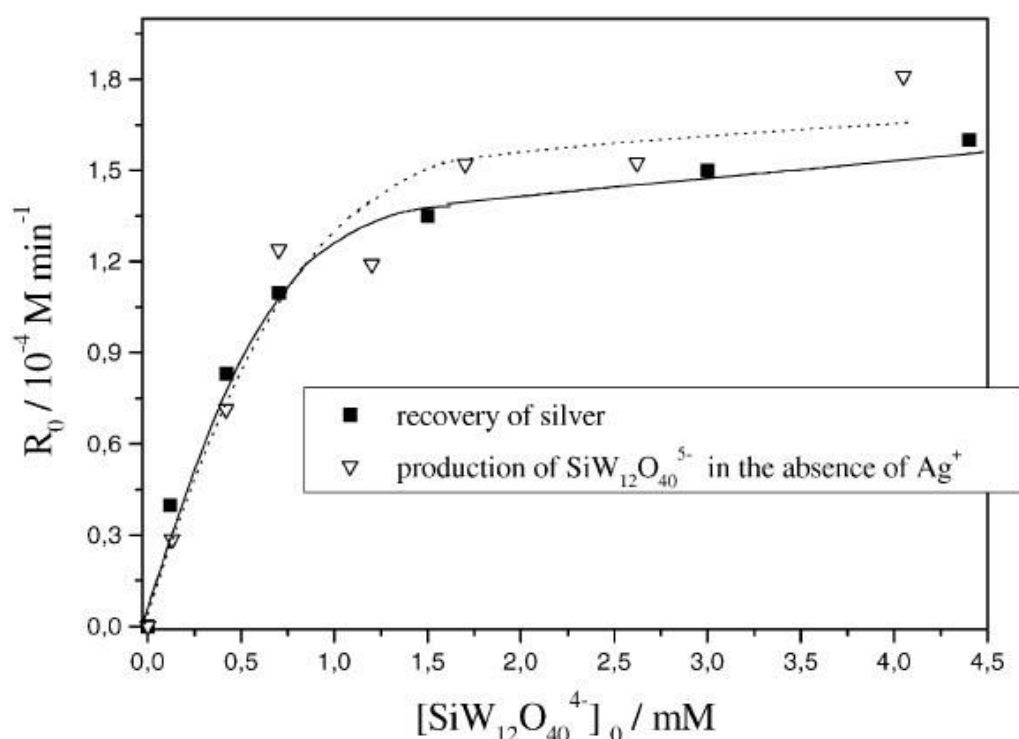
- الوسط الملائم لإزالة الصبغة (X3B) بواسطة ($H_3PW_{12}O_{40}$) يكون عند pH=1.

III-2-7- دراسة ارجاع الفضة Ag بعملية التحفيز الضوئي باستخدام مركبات البولي اوكسوميثالات

POMs

في دراسة أجراها تروبيس (*A. troupis*) و آخرون (2002) [8]، والتي قاموا فيها بإرجاع فلز الفضة بواسطة التحفيز الضوئي باستخدام البولي اوكسوميثالات ، والتي كانت تهدف إلى دراسة آلية إرجاع الفضة من المحاليل المائية من خلال عملية التحفيز الضوئي بمختلف مركبات البولي اوكسوميثالات ، كذلك مدى تأثير تركيز المحفز الضوئي و أيونات الفضة على عملية الحفز الضوئي لـ (POMs)، أجريت تجارب على عينة من أيونات الفضة (Ag^+) في محلول ($AgNO_3$) باستخدام بروبان-2-أول كركيزة عضوية والمحفز الضوئي ($H_4SiW_{12}O_{40}$) في وجود الأوكسجين O_2 ، ضبط الرقم الهيدروجيني عند (pH = 5.5)، عند أول 20 دقيقة من تشعيع المحلول بالأشعة فوق البنفسجية بدأ ترسيب الفضة ، وبعد مرور 40 دقيقة من التشعيع تم ترسيب كل أيونات الفضة المتواجدة في المحلول (وسط خالي من أيونات الفضة) فأصبح لون المحلول أزرق وهذا لتشكل $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$.

في تجربة أخرى في محلول (AgNO_3) باستخدام ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) كمحفز ضوئي وعند $\text{pH} = 5.5$ وفي غياب (O_2)، لوحظ عدم تغير في المعدل الأولي لسرعة ترسيب Ag^+ وتشكل $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ الذي ظهر في حالة غياب أيونات (Ag^+) وهذا يدل على أن (O_2) لا يعيق ترسيب الفضة ولا يعيق تشكل $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ ، الشكل (III-4-) يوضح المعدل الأولي لتركيز الفضة المترسبة و $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ المتشكل بدلالة تركيز المحفز $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ في حالة وجود وعدم وجود شوارد الفضة.



الشكل (III-4-): المعدل الأولي لتركيز الفضة المترسبة و $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ المتشكل بدلالة تركيز المحفز $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ في حالة وجود وعدم وجود شوارد الفضة.

❖ نتائج الدراسة:

- عمل التحفيز الضوئي للبولى أوكسوميثالات فعال لترسيب الفضة بتحويلها من (Ag^+) إلى (Ag^0).

- وجود (O_2) أو عدم وجوده لا يؤثر في إرجاع أيونات الفضة (Ag^+) ولا يعيق تشكل $[SiW_{12}O_{40}]^{-5}$.

III-3-الخلاصة:

من خلال نتائج الدراسات السابقة تبين أن كفاءة ($POMs$) في عملية التحفيز الضوئي تختلف باختلاف عدة عوامل منها:

- درجة حموضة الوسط (pH): تعمل مركبات البولي أوكسوميثالات في الأوساط الحامضة مثل: الوسط الملائم لعمل ($H_3 P_{12} O_{40}$) هو $pH = 1$ ، الوسط الملائم لعمل ($H_4 SiW_{12} O_{40}$) هو $pH = 5.5$.
- درجة الحرارة: لاحظنا أن ($POMs$) تحتفظ بنفس الكفاءة في نطاق واسع من درجات الحرارة.
- الأشعة الضوئية: وجدنا أن ($POMs$) لا تتأثر بالأشعة المرئية ونشاطها يكون محصورا في المجال فوق البنفسجي فقط.
- تأثير تركيز الركيزة: تعتبر الركيزة عامل مهم في عملية التفكك الضوئي لـ ($POMs$) حيث أنها تعمل لتسريع عملية تفكيك الملوث وكمائح إلكترونات.
- المحفز ($H_3 PW_{12} O_{40}$) أفضل فعالية من البولي أوكسوميثالات الأخرى.
- TiO_2 أفضل فعالية من المحفزات ($POMs$) في إزالة الأصباغ.

عموما كانت نتائج كل البحوث متقاربة فيما بينها من حيث شروط عمل المحفز ومن حيث كفاءته.

قائمة المراجع

- [1] Dehghani, R., Aber, S., & Mahdizadeh, F. (2018). Polyoxometalates and their composites as photocatalysts for organic pollutants degradation in aqueous media—a review. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 46(12), 1800413.
- [2] Antonaraki, S., Triantis, T. M., Papaconstantinou, E., & Hiskia, A. (2010). Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: intermediates and mechanistic aspects. *Catalysis Today*, 151(1–2), 119–124.
- [3] Bae, E., Lee, J. W., Hwang, B. H., Yeo, J., Yoon, J., Cha, H. J., & Choi, W. (2008). Photocatalytic bacterial inactivation by polyoxometalates. *Chemosphere*, 72(2), 174–181.
- [4] Hori, H., Yamamoto, A., Koike, K., Kutsuna, S., Murayama, M., Yoshimoto, A., & Arakawa, R. (2008). Photocatalytic decomposition of a perfluoroether carboxylic acid by tungstic heteropolyacids in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(1–2), 58–66.
- [5] Gkika, E., Troupis, A., Hiskia, A., & Papaconstantinou, E. (2005). Photocatalytic reduction and recovery of mercury by polyoxometalates. *Environmental science & technology*, 39(11), 4242–4248.
- [6] Gkika, E., Troupis, A., Hiskia, A., & Papaconstantinou, E. (2006). Photocatalytic reduction of chromium and oxidation of organics by polyoxometalates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1–2), 28–34.
- [7] Hu, M., & Xu, Y. (2004). Photocatalytic degradation of textile dye X3B by heteropolyoxometalate acids. *Chemosphere*, 54(3), 431–434.
- [8] Troupis, A., Hiskia, A., & Papaconstantinou, E. (2003). Photocatalytic reduction—recovery of silver using polyoxometalates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(3), 305–315.

خلاصة عامة

من خلال دراسة فعالية الحفز الضوئي لمركبات البولي أوكسوميتالات *POMs* بإعتبارها محفزات ضوئية نشطة تتميز بإمتصاص قوي وسريع في المجال فوق البنفسجي بسبب العدد الكبير من المراكز المعدنية الموجودة في هيكلها الذي يجعلها قادرة على تفكيك الملوثات العضوية السامة. تم التوصل إلى النتائج التالية:

- ✓ أعلى نسبة تفكك تحققت في وجود *POMs* مقارنة بأكاسيد المعادن.
- ✓ *POMs* الأكثر نشاطا والأكثر استعمالا هي $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، $H_3PW_{12}O_{40}$.
- ✓ pH الوسط لها أثر واضح على نسبة التفكك الضوئي لـ *POMs*.
- ✓ pH المثالي لعمل المحفز الضوئي $H_3PW_{12}O_{40}$ هو $pH = 1$.
- ✓ pH المثالي لعمل المحفز الضوئي $H_4SiW_{12}O_{40}$ هو $pH = 5.5$.

مزايا مركبات *POMs* :

- *POMs* مركبات غير سامة ونشطة بأشكالها البلورية المختلفة.
- مركبات *POMs* تعمل في نطاق واسع من درجة الحرارة .
- كفاءة *POMs* جيدة جدا في تفكيك الملوثات .
- مركبات *POMs* فعالة حتى في التراكيز المنخفضة جدا من الملوثات.

عيوب مركبات *POMs* :

- ظروف العمل الحمضية حيث أن كفاءة مركبات *POMs* تقل كلما زادت قيمة pH الوسط.
- إرتفاع نسبي في تكلفة *POM*.
- صعوبة إسترداد *POMs* من الماء.

نأمل مستقبلا أن نتمكن من إتمام هذا البحث وذلك بتحقيق هذه الدراسة النظرية في الواقع العملي والمساهمة بشكل عملي في دراسة هذا النوع من المركبات وكذلك دراسة مختلف العوامل الأخرى التي تؤثر على عمل التحفيز الضوئي لمركبات البولي أكسوميثالات *POMs* حتى نتمكن من تحديد الشروط المثالية التي يتم فيها إزالة الملوثات العضوية الثابتة التي لازالت الى حد الساعة تؤرق الكثير من الباحثين والعلماء ، والتخلص من هذه الملوثات وإزالتها إزالة تامة ، وبذلك نكون قد ساهمنا في الحفاظ على البيئة والتخلص من الملوثات العضوية السامة.

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى المساهمة في دراسة فعالية التحفيز الضوئي الكيميائي لمركبات البولي أوكسوميتالات في تفكيك الملوثات، النتائج المتحصل عليها من خلال الدراسات والابحاث السابقة أظهرت ان مركبات البولي أوكسوميتالات لها فعالية جد عالية في إزالة الملوثات العضوية في الأوساط الحامضية.

الكلمات المفتاحية: فعالية التحفيز الضوئي، مركبات البولي أوكسوميتالات، ملوثات عضوية.

Abstract:

This work aims to contribute to the study of the effectiveness of photocatalysis of polyoxometal compounds in the photodegradation of pollutants, the results obtained through previous studies and research showed that polyoxometal compounds have a very high effectiveness in removing organic pollutants in acidie media.

Key words : effectiveness of photocatalysis , polyoxometal compounds, organic pollutants.

Resume:

Ce travail vise à contribuer à l'étude de l'activité photocatalytique de composés polyoxométalates dans la photodégradation des polluants organiques, les results obtenus grâce à des études et recherches antérieures ont montré que les polyoxométalates ont une très grande efficacité pour éliminer les polluants organiques en milieu acide.

Mots clés : l'activité photocatalytique, composés polyoxométalates, polluants organiques.