

التجزئة الضوئية المحتثة لبعض الملوثات العضوية (الفينول ، الكلوروفورم، الكريسول) في الماء بوساطة الأشعة فوق البنفسجية وبعض أكاسيد العناصر الانتقالية (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃)

عامر فاضل داود النعيمي، مازن كريم مصطفى ، نادية محمد جاسم
جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

الخلاصة

تم خلال البحث الحالي دراسة تأثير بعض الاكاسيد (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃) كمحفزات ضوئية في الأكسدة الضوئية لبعض الملوثات العضوية في الماء وهي (الفينول ، الكلوروفورم ، الكريسول) ودراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة في عملية الأكسدة الضوئية لإزالة الملوثات كدرجة الحرارة ، حامضية المحلول ، تركيز المواد الملوثة وتركيز المواد المحفزة . تمت الدراسة بتصميم منظومة لإزالة التلوث تعمل بنظام الدفعات (Batch mode) وأثبتت كفاءتها في إزالة 98% من الملوثات والتي تتضمن مصدر للأشعة فوق البنفسجية يعطي أطوال موجية بمدى (300- 400 nm) وبقدرة (125 W) . ومن النتائج المستحصلة وجد أن كفاءة المحفزات الضوئية بوجود الأوكسجين لإزالة الملوثات تتبع الترتيب الآتي
TiO₂ > ZnO > Fe₂O₃
أما سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة للملوثات العضوية فإنها تتبع الترتيب الآتي:
CH₃Cl > Phenol > Cresol
وأخيرا" تم تشخيص بعض نواتج الأكسدة الضوئية للملوثات.

1- المقدمة (Introduction)

إن ارتفاع نسبة الملوثات العضوية في مياه الأنهار ، كنتيجة لطرح مياه الفضلات الصحية والصناعية من المستشفيات والمنشآت الصناعية ومياه الصرف الصحي ، وبدون عمليات المعالجة إلى مياه الأنهار والمسطحات المائية ، دفع الكثير من العلماء والباحثين إلى معالجة تلك الظاهرة لخطورتها الكبيرة على الكائنات الحية بصورة عامة ، وعلى الصحة البشرية بصورة خاصة . استخدم الباحثون طرائق مختلفة في معالجة التلوث ومنها الاستفادة من الأشعة فوق بنفسجية (

UV) . وذلك بتعريض الماء الملوث بالمواد العضوية الملوثة إلى تلك الأشعة بوجود المحفزات الضوئية (Photo catalysts) والأوكسجين الجزيئي (O₂) لإحداث عملية الأكسدة الضوئية (Photo oxidation) لتلك المركبات ، لتتفكك إلى مركبات غير ضارة ، أو إلى ماء وغاز ثنائي اوكسيد الكربون (H₂O + CO₂) . وهذا هو محور البحث. تتبناه الباحثون إلى أهمية استخدام الموجة الكهرومغناطيسية في معالجة المياه الملوثة . فاستخدموا الضوء المرئي (Visible light) والأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة فوق البنفسجية (UV) في إزالة الملوثات العضوية في مياه الأنهار والمساحات المائية . واستخدموا المحفزات الضوئية (Photo catalysts) ؛ وهي مواد حساسة للضوء ، غالبيتها من العناصر الانتقالية (Transition Metals) تنقل الطاقة من المصدر إلى المركبات العضوية في المحلول (أي إلى نظام الأوكسجين - المادة الملوثة) فتساهم بفعالية في عملية الأكسدة الضوئية (Photo oxidation) لتلك المركبات [4 - 1] . كما اتجه الباحثون إلى دراسة آلية (Mechanism) تلك العملية وحر كياتها (Kinetics) والكثير من العوامل المؤثرة فيها [5 - 7] . لقد أثبتت الأشعة فوق بنفسجية فعاليتها في معالجة المياه الملوثة وخصوصا بوجود المحفزات الضوئية والأوكسجين الجزيئي ، وبالإمكان استعادة المواد الحساسة للضوء من المحاليل حيث أن الاستهلاك يشمل الطاقة الضوئية والأوكسجين فقط [8 - 11] . كذلك جرى وضع وصف رياضي لمعدل الأكسدة الضوئية المسجلة عمليا ، باستخدام المنتج الكمي (Quantum Yield) والذي يعرف بأنه النسبة بين عدد الجزيئات المتحولة أو المتفككة في الثانية الواحدة إلى عدد الفوتونات الممتصة (absorbed photons) من قبل الاوكسيد ، مع الأخذ بنظر الاعتبار مساحة المقطع العرضي (cross section area) للتفاعل الضوئي لكل ثانية [12 - 15] :

$$\Phi = (Co V (d\tau / dt) N) / FPS \dots\dots\dots (1)$$

حيث ان (Φ) هو معدل الناتج الكمي. و (Co) هو التركيز الابتدائي للمركبات العضوية . وان (V) حجم المحلول القياسي . (N) عدد افوكادرو . (F) هو الفيض (Flux) للفوتونات الممتصة لكل وحدة قدرة . و (P) قدرة الشعاع الساقط (Incident light power = 3.1 mW . cm⁻²) . و (S) مساحة المقطع العرضي للمفاعل (11.3 cm²) . اما (d τ / dt) فهو معدل التغير الزمني للتحويل الكلي للمركب العضوي .

وفي هذا البحث تم دراسة تأثير TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 كمحفزات ضوئية في إزالة بعض الملوثات العضوية (الفينول، الكلوروفورم، الكريسول) في المياه وباستخدام الأشعة فوق البنفسجية، إذ تم تصميم منظومة المعالجة المختبرية كما في الشكل (1)، ودراسة بعض المؤثرات المهمة على عملية المعالجة والإزالة، منها: درجة الحرارة، حامضية المحلول (PH)، تركيز المواد الملوثة وتركيز المحفزات الضوئية في المحاليل المائية القياسية

2- الجزء العملي

1-2- المواد الأولية (Materials)

1-1-2- المحفزات الضوئية (Photo catalysts) :

تم استخدام ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) و اوكسيد الزنك (ZnO) و اوكسيد الحديدك (Fe_2O_3)، وهي مواد شبه موصلة (Semiconductor Materials)، كمحفزات ضوئية لها القابلية على امتصاص الطاقة الضوئية ونقلها إلى المركبات العضوية في المحلول لتكسر الأواصر الهيدروجينية، وبوجود الأوكسجين الجزيئي تتحرر الجذور الهيدروكسيلية الحرة [16 – 18]. والجدول (1) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمحفزات المستخدمة في هذا البحث.

جدول (1) بعض الخواص الفيزيائية للمحفزات الضوئية المستخدمة في البحث

photo catalysts	Specific area (m ² g ⁻¹)	Molar mass g/ mol	Density (g/ cm ³)	Melting point (oC)	Origin
TiO ₂	50	79.86	4.23	1843	Merck
ZnO	3	81.40	5.606	1975	Merck
Fe ₂ O ₃	2.7	159.69	5.242	1566	Merck

2-1-2- الملوثات العضوية (Organic Pollutants) :

استخدمت ثلاثة مركبات عضوية كملوثات وهي؛ الفينول (C_6H_5OH) والكلوروفورم ($CHCl_3$) والكريسول (C_7H_8O) وعلى درجة عالية من النقاوة تصل إلى 100%. ويبين الجدول (2) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لتلك المركبات. اختيرت هذه المركبات بسبب وجودها في مياه نهر دجلة بنسب تتجاوز النسبة الآمنة القياسية (Standard)

(Safety Percentages) ولخطورتها بتلك النسب على الصحة والبيئة الإحيائية وتم استخدام تلك المواد دون تنقية إضافية. وحضرت المحاليل القياسية لها باستخدام الماء المقطر اللايوني و حددت حامضية المحاليل (PH) على ضوء احتياجات البحث باستخدام محاليل قياسية من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وحامض الهيدروكلوريك (HCl) .

جدول (2) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات العضوية المستخدمة في البحث

Substances	Chemical formula	Molar mass (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting point (oC)	Origin
phenol	C ₆ H ₅ OH	94.11	1.07	40.5	Merck
chloroform	CHCl ₃	119.38	1.48	- 63.5	Merck
cresol	C ₇ H ₈ O	108.14	1.05	29.8	Merck

2-2- الاجهزة (Instruments)

1- مفاعل الأكسدة الضوئية (Photo oxidization Reactor)

تم تصميم مفاعل زجاجي اسطواني من الكوارتز (Quartz) ذو التمديد المزدوج (double Jacket) لأجل السيطرة على درجة الحرارة . ويوضح الشكل (1) منظومة المعالجة المستخدمة في هذا البحث والتي تتألف من:

A- المصدر الضوئي (UV Light Source)

استخدم مصباح الزئبق (Mercury Lamp) كمصدر للأشعة فوق البنفسجية (UV) المجهز من شركة (Philips HPK) بقدرة (125 W) والضوء المنبعث بالطول الموجي بالمدى (300 – 400 nm) . والمثبت في أعلى

المفاعل بتقنية لحام زجاج معدن (Glass- to – metal sealing) .

B- منظومة السيطرة الحرارية (Thermal Control System)

تتكون المنظومة من متحسس حراري (Thermocouple) متصل بمفاعل الأكسدة الضوئية الزجاجي لقراءة درجة حرارته باستمرار . هذا المتحسس يتصل بجهاز القراءة الرقمي (Digital reader) لدرجة الحرارة . كما يحتوي المفاعل عدة فتحات وصمامات لدخول وخروج ماء التبريد والتسخين لغرض السيطرة على درجة حرارة المفاعل.

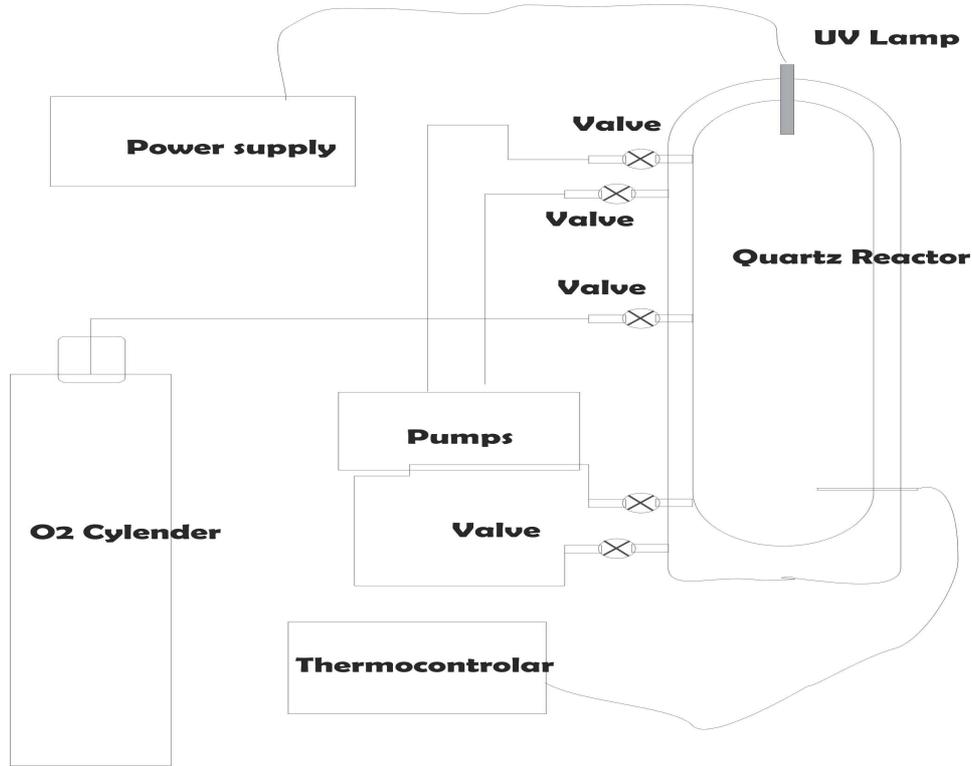


Figure (1): Photo oxidation system set up

C- وحدة الأوكسجين الجزيئي (Molecular Oxygen Unit)

تتضمن اسطوانة الأوكسجين بنقاوة (87%) ، ومضخة لضخ الأوكسجين إلى مفاعل الأكسدة . و جهاز لقياس

معدل الجريان لغاز الأوكسجين من الاسطوانة إلى المفاعل .

D- وحدة التدوير (Recycling Unit)

تتضمن مضخة متصلة باسطوانة الأوكسجين لضخه بمعدل جريان مناسب إلى مفاعل الأكسدة الضوئية . كما

تتضمن مضخة لتدوير المحاليل القياسية ، ومضخة لتدوير الماء من وإلى المفاعل .

2-2- مطياف الأشعة المرئية - فوق بنفسجية (UV-visible Spectrometer)

استخدم مطياف الأشعة المرئية - فوق بنفسجية من نوع (HCT37) انتاج شركة (Komatsu) في قياس

تراكيز المركبات العضوية في المحاليل القياسية وحسب فترات التشعيع الزمنية ضمن المدى ، لتحديد نسبة تفكك تلك المركبات

3- النتائج والمناقشة (Results and Discussion) :

3-1- التفاعل بغياب المحفزات وأشعة (UV)

أجريت عملية تدوير المحاليل القياسية للمركبات العضوية الثلاثة ، في منظومة الأكسدة المختبرية ، مرة بغياب

المحفزات الضوئية مع وجود أشعة (UV) والأوكسجين الجزئي. ومرة أخرى بوجود المحفزات الضوئية والأوكسجين الجزئي

ولكن بغياب أشعة (UV). وكانت عملية الأكسدة الضوئية ضعيفة في الحالتين كما مبين في الجدولين (3) و(4) على

التوالي . بينما لم نلاحظ أية مؤشرات على حدوث الأكسدة في حالتي (ZnO) والعامل المساعد الأخر (Fe₂O₃).

جدول (3) الأكسدة بوجود أشعة (UV) وغياب المحفزات الضوئية للمركبات العضوية

Molar Initial Concentration (Co)	Illumination Time (h)	Conversion %
5 x 10 ⁻² (Phenol)	3	0.6
5 x 10 ⁻³ (Phenol)	3	0.2
5 x 10 ⁻² (Chloroform)	3	0.73
5 x 10 ⁻³ (Chloroform)	3	0.33
5 x 10 ⁻² (Cresol)	3	---

جدول (4) : الأكسدة بوجود المحفز الضوئي TiO₂ وغياب أشعة (UV) للمركبات العضوية

Catalysts	Organic Compounds	Conversion%	Mean Quantum Yield
TiO ₂	Phenol	8	0.21
	Chloroform	17	0.34
	Cresol	5	0.1

3-2- التفاعل بوجود أشعة (UV) والمحفزات الضوئية

أضيفت المحفزات الضوئية الثلاثة ، كل محفز ضوئي على حده ، بتركيز مقداره (2.5mg / ml) إلى المحاليل القياسية واستخدم جهاز التحريك للحصول على محلول مستحلب متجانس . ثم جرى تشييع تلك المحاليل بالأشعة فوق البنفسجية وبوجود الأوكسجين الجزيئي للفترات الزمنية بالمدى (0.5 – 3 h) . تشير النتائج في جدول (5) إلى فعالية (TiO₂) في تفكك الكلوروفورم والتحول الكلي له (98 %) بعد الساعة الأولى من التشييع ، ثم وصل إلى (99.8 %) بعد ثلاث ساعات من التشييع . أما في حالة الفينول فبلغ التحول (98.6%) بعد ساعتين من التشييع ، وبلغ (99.3 %) بعد ثلاث ساعات . وبالنسبة إلى مركب الكريسول ، كان التحول له

(66.3 %) بعد ثلاث ساعات من التشييع . أما المحفز الضوئي (ZnO) فكان أقل فعالية من الأول (TiO₂) إذ بلغ تفكك الكلوروفورم بنسبة (54.8 %) . و الفينول (Phenol) بنسبة (43.6 %) ، والكريسول بنسبة (17.7 %) بعد مرور ثلاث ساعات من التشييع .

أما المحفز الضوئي الثالث (Fe₂O₃) فكان أقل المحفزات الثلاثة فعالية وكفاءة وكما يشير الجدول (5) حيث كانت نسبة التحول ضعيفة للمركبات العضوية الثلاثة إذ بلغت نسبة تحول الكلوروفورم (17.3 %) والفينول (11.6 %) والكريسول (7.2 %) بعد مرور ثلاث ساعات من التشييع .

ومن الجدير بالذكر أن ظروف التجارب كانت كما يلي :

Initial Concentration (Co) for the three organic compounds are (2x 10⁻² mol / ml)

Temperature = 30 oC

PH = 11 (Phenol) , PH = 10 (Cresol) , PH = 8 (Chloroform)

O₂ flow rate (10 cm³ / min)

يتضح من النتائج المدونة في الجدول(5) أن كفاءة المحفزات الضوئية في تفكك الملوثات العضوية تتبع الترتيب

الآتي : TiO₂ > ZnO > Fe₂O₃

3-3- تأثير عدد من العوامل على التفاعل المحفز بواسطة TiO₂ والأشعة فوق البنفسجية

جرى اختيار المحفز الضوئي (TiO₂) لامتلاكه فعالية تحفيز عالية في عملية الأكسدة الضوئية للمركبات العضوية الثلاثة حتى بغياب أشعة (UV) وان كانت النتائج ضعيفة كما موضح في الجدول (4) مقارنة بالنتائج الموضحة في جدول (5) بوجود أشعة UV. فنجد انه حقق نتائج فعالة في وجود أشعة (UV) والأوكسجين الجزيئي ، كما في الشكل (2) . قاربت التفكك التام لمركب الكلوروفورم حيث بلغت (98 %) في ساعة واحدة .

بينما في حالة اكسدة مركب الفينول بلغت (83.2 %) ، و (48 %) لمركب الكريسول .كانت استجابة الكلوروفورم لعملية الأكسدة الضوئية افضل من مركب الفينول . والفينول بدوره كان افضل استجابة من مركب الكريسول . وتم حساب معدل التفاعل الابتدائي (ro) في الدقائق العشرة الاولى من التفاعل ، وان (ro) تتغير كدالة للتركيز الابتدائي طبقا لنموذج المنحنى الايزوثيرمي لانكمير (Langmiur isotherm curve) كما موضح في الشكل (3) .بينما يشير الشكل (4) إلى أهمية الفترة الزمنية للتشعيع والتفاعل ، وتأثير ذلك على تفكك أو اصر المركبات العضوية وحصول عملية الأكسدة الضوئية . وأجريت عملية فحص التراكيز كل نصف ساعة من فترة التشعيع التفاعل و البالغة ثلاث ساعات.

جدول (5): نسبة التحول المئوية (Conversion %) للمركبات العضوية الثلاثة (الفينول والكلوروفورم والكريسول) بوجود اشعة

(UV) والمحفزات الضوئية الثلاثة (TiO_2 , ZnO and Fe_2O_3) كل على حدة ، كدالة لزمان التعريض الضوئي . علما

ان التركيز الابتدائي للمركبات العضوية في المحاليل القياسية مقداره ($Co = 20 \times 10^{-3} \text{ mol / l}$) .

Conversion %

Catalyst	Reaction Time (h)	Phenol	Chloroform	Cresol
TiO ₂	0.5	56	71	28
	1	83	98	48
	1.5	98	98.4	52.3
	2	98.6	99	58.4
	2.5	99.1	99.4	62.4
	3	99.3	99.8	66.3
ZnO	0.5	9.2	9.8	5.3
	1	17.7	21.3	8.2
	1.5	26.3	29.7	11.3
	2	32.3	35.8	14.8
	2.5	36.1	42.6	16.4
	3	43.6	54.8	17.7
Fe ₂ O ₃	0.5	5.6	8.3	3.6
	1	9.7	12.2	4.1
	1.5	11.2	14.6	4.6
	2	11.3	16.7	5.3
	2.5	11.5	17.1	6.6
	3	11.6	17.3	7.2

تأثير الأوكسجين الجزيئي

كان للأوكسجين الجزيئي الذي يضخ إلى مفاعل المحاليل القياسية بمعدل جريان (10 cm³ / min) تأثير كبير على فعالية المحفزات الضوئية [19 – 21] وتحسين قدرتها على نقل الطاقة إلى المركبات العضوية . ومعدل جريان الأوكسجين الجزيئي بالمقدار المذكور أعلاه يعادل حوالي (200) مرة اكبر من ذلك المقدار الضئيل من الأوكسجين المذاب الموجود في المحلول بالشكل الطبيعي [22 – 25] . في غياب الأوكسجين الجزيئي ، تقل فعالية المحفزات الضوئية وبالتالي يقل معدل التفاعل وتبطئ عملية الأكسدة الضوئية . حتى أن المحفز الضوئي (TiO₂) يتحول لونه إلى اللون الأزرق الرمادي الداكن تدريجيا [24 - 26] . وثبت عمليا إن عملية الأكسدة الضوئية بوجود المحفزات الضوئية وأشعة (UV) والأوكسجين الجزيئي تجري في فترة زمنية اقل (14) مرة من تلك التي تقتصر على أشعة (UV) والمحفزات الضوئية ، دون وجود الأوكسجين الجزيئي [27 , 28] .

تأثير درجة الحرارة (Temperature effect)

أن تأثير درجة الحرارة في عملية التفكك للمركبات العضوية موضحة بالشكل (5) العلاقة بين لوغاريتم السرعة ومقلوب درجة الحرارة والذي يدعى برسم ارهنييس (Arrhenius Plot) ومن ميل الخط المستقيم الذي يساوي (-E_a/2.303 R) تم حساب طاقة التنشيط للتفاعل فكانت (13 kJ / mol ، 9.2 kJ / mol , 14.8 kJ / mol) للفينول وللكلوروفورم وللكريسول على التوالي تحت نفس الظروف [29 , 30] . تم تغيير درجة الحرارة (10 – 60 oC) لملاحظة تأثير ذلك على الأكسدة الضوئية للمركبات العضوية وبظروف تفاعل متشابهة لكل مركب . ولوحظ أن أفضل درجة حرارة في ظروف هذا البحث للمركبات المستخدمة كانت (38 oC) . حيث يبدأ معدل التفاعل بالانخفاض بعد هذه الدرجة (40 oC) حتى يصل إلى ربع المعدل عند درجة حرارة (60 oC) . والجدول (6) يوضح ذلك .

تأثير الحمضية (PH)

يوضح الجدول (7) والشكل (6) تأثير الدالة الحمضية للمحلول على كفاءة عملية الأكسدة الضوئية بوجود المحفزات الضوئية وأشعة (UV) والأوكسجين الجزيئي . إن التناقص في مقدار التفاعل (degradation reaction) يمكن إن يستمر في مدى واسع من قيم (PH) . نلاحظ في الجدول (7) تغير واضح لقيم تحول الفينول عند تغير قيم الحمضية ففي المحاليل ذات التركيز الابتدائي ($Co = 2 \times 10^{-2} \text{ mol / l}$) كان التحول (73.5%) عند قيمة (PH) للمحلول = 2. وتبلغ (64.4%) عند (PH = 4) . هذه التفاعلات تجري في زمن تشيع (3 h) . وتزداد قيم التحول للفينول في الوسط القاعدي ، إذ تبلغ (83.2%) عندما (PH = 8) ، وتبلغ (98.3%) عندما (PH = 10) . إن زيادة الفعالية (activity) في التفاعل تعزى إلى زيادة تواجد ايونات الفينول والفينولات . إن استقرارية حالات الانتقال للفينول والفينولات والأوكسجين الأحادي ، تعتبر مؤشر مهم على معدل التفاعل لعملية الأكسدة الضوئية .

جدول (6) : يبين النسبة المئوية للتحول للمركبات العضوية الثلاثة (الفينول والكلوروفورم والكريسول) بوجود أشعة (UV) والمحفزات الضوئية الثلاثة (TiO_2, ZnO and Fe_2O_3) كل على حدة ، كدالة لدرجة الحرارة . خلال فترة تشيع (3 h) وتركيز ابتدائي للمركبات العضوية في المحاليل القياسية مقداره ($Co = 2 \times 10^{-2} \text{ mol / l}$) .

Catalyst	Temperature (oC)	Phenol Conversion%	Chloroform Conversion %	Cresol Conversion %
TiO ₂	10	87.4	88.8	49.4
	15	90.3	90.3	52.6
	20	92.8	93.2	57.2
	25	96.6	97.6	61.1
	30	98.3	99.2	64.6
	35	99.1	99.6	66.4
	40	98.2	98.4	65.3
	45	96.2	94.1	63.7
	50	92.6	90.3	59.2
	55	89.2	86.6	56.9

	60	83.4	81.4	52.1
ZnO	10	29.3	37.5	6.9
	15	32.6	41.2	9.6
	20	36.8	44.1	13.2
	25	38.2	47.6	14.1
	30	41.1	52.3	16.3
	35	43.4	54.9	17.2
	40	42.3	52.3	16.6
	45	39.6	49.2	15.4
	50	36.4	46.6	12.8
	55	33.8	43.7	9.2
	60	28.5	40.1	7.1
Fe ₂ O ₃	10	8.7	15.7	3.8
	15	9.1	16.2	4.6
	20	9.6	16.7	5.2
	25	10.2	16.9	5.8
	30	10.8	17.1	6.8
	35	11.2	17.5	7.3
	40	10.9	16.5	6.2
	45	10.2	15.6	5.6
	50	9.7	15.3	5.1
	55	9.6	14.8	4.2
	60	8.8	12.6	3.6

عامر فاضل داود النعيمي، مازن كريم مصطفى ، نادية محمد جاسم، " التجزئة الضوئية المحتثة لبعض الملوثات العضوية"

جدول (7): يوضح النسبة المئوية للتحويل للمركبات العضوية الثلاثة (الفينول والكلوروفورم والكريسول) بوجود أشعة (UV)

والمحفزات الضوئية الثلاثة (TiO_2 , ZnO and Fe_2O_3) كل على حدة ، كدالة لحامضية المحلول (PH) . . خلال فترة

تشعيع (3 h) وتركيز ابتدائي للمركبات العضوية في المحاليل القياسية مقداره

. ($Co = 2 \times 10^{-2} \text{ mol / l}$)

Catalyst	PH	Phenol Conv %	Chloroform Conv. %	Cresol Conv. %
TiO ₂	2	73.5	91.6	64.6
	4	64.4	93.2	65.2
	6	52.6	97.1	63.7
	8	83.2	98.3	61.2
	10	98.3	99.5	59.7
	12	96.6	97.2	58.2
ZnO	2	29.3	49.4	15.2
	4	26.7	51.3	16.9
	6	21.8	54.6	14.3
	8	33.4	55.2	12.2
	10	41.8	53.4	11.8
	12	40.7	51.2	10.9
Fe ₂ O ₃	2	6.9	15.1	6.8
	4	5.1	15.7	7.1
	6	3.2	16.3	6.2
	8	8.4	16.8	6.1
	10	10.6	17.5	5.6
	12	10.8	16.7	5.3

ألية الأكسدة الضوئية للفينول (Photo – Oxidation Mechanism)

يتكون عدد من المركبات الوسيطة (intermediates) والمركبات العرضية كنواتج في عملية الأكسدة الضوئية للفينول . وجرى تأكيد ذلك بفحص العينات أثناء عملية التشعيع وتحليلها بجهاز (HPLC) الذي حدد وجود عدة مركبات مثل ؛ حامض الفورميك (Formic acid) وحامض المالك (Maleic acid) والبنزوكينون (Benzoquinone) ، إضافة إلى الفينول طبعاً . وأكدت التحليلات بجهاز (HPLC) انخفاض تركيز الفينول بازدياد الزمن ، كما يؤكد حدوث الأكسدة الضوئية للفينول . والآلية المقترحة لتفكك الفينول خلال عملية الأكسدة الضوئية (33 - 38) هي أن الفينول يتفاعل مع الأوكسجين الأحادي بوجود الطاقة ويتأكسد مكوناً البنزوكينون (Benzoquinone) الذي لا يلبث أن يتحول إلى مركبات كاربوكسيلية ، مثل حامض الفورميك وحامض المالك. كما إن بعض البنزوكينون يتحول إلى غاز ثنائي اوكسيد الكربون والماء . والشكل (7) يوضح تلك الآلية .

الاستنتاجات (Conclusions)

- (1) اثبتت البحث فعالية أشعة (UV) ودورها المهم في تفكك المركبات العضوية الثلاثة (الفينول والكلورفورم والكريسول) وتخفيض نسبة وجودها في المحاليل المائية بوجود المحفزات الضوئية .
- (2) إن المحفز الضوئي (TiO_2) كان الأعلى فعالية وكفاءة في نقل الطاقة من مصدر الأشعة إلى المركبات العضوية في المحلول . فكان أكثر فعالية من (ZnO) . بينما أوضح البحث ضعف المحفز الضوئي (Fe_2O_3) .
- (3) إن المحفزات الضوئية يمكن عزلها من المحاليل بعد عملية الأكسدة والاستفادة منها في عملية أكسدة أخرى . إذ أنها أثبتت صلاحيتها في العمل لعدة مرات من الاستخدام دون إن تفقد فعاليتها .
- (4) لحدوث عملية الأكسدة الضوئية بشكل فعال لابد من تواجد الأشعة و المحفزات الضوئية و الأوكسجين الجزيئي مجتمعة وان فقدان احدها يؤدي إلى تناقص كبير في عملية الأكسدة الضوئية .
- (5) كانت درجة الحرارة المناسبة لعملية الأكسدة الضوئية ضمن المدى ($30 - 40$ oC) بالنسبة للمركبات العضوية المستخدمة في البحث وظروف التجارب . وبلغت أفضل النتائج في الأكسدة عند درجة حرارة (38 oC) .

(6) تتأثر الأكسدة الضوئية بشكل ملحوظ بحامضية المحلول (PH) ، خصوصا للمركبات العضوية المستخدمة والظروف

المسجلة في البحث . حيث إن كل مركب كان له القيمة المناسبة من درجة الحامضية (PH) التي أعطت النتائج الجيدة.

(7) تم تشخيص عدد من المركبات الوسيطة المتكونة (إثناء التفاعل) مثل حامض الفورميك والماليك والبنزوكينون .

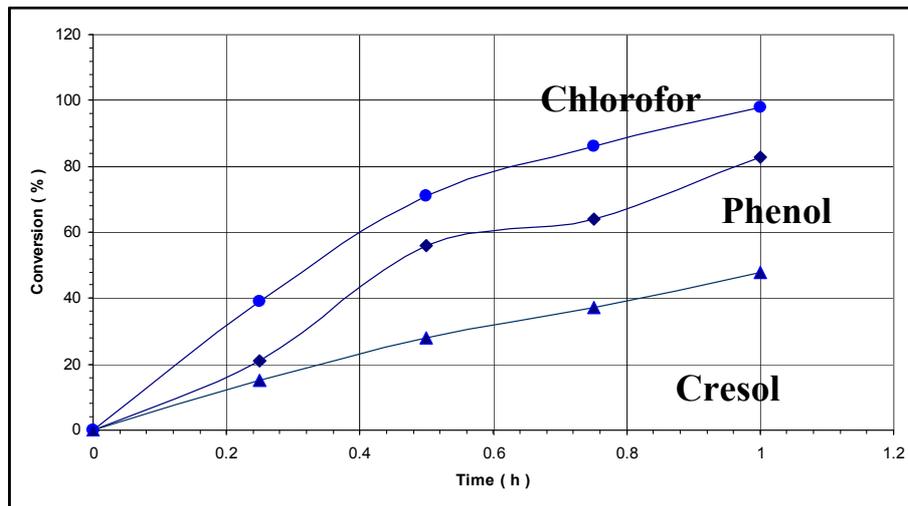


Fig (2) : Overall conversion % of the three organic compounds: (phenol , chloroform and cresol), with initial concentration ($C_0 = 5 \times 10^{-2}$ mol/l) over TiO_2 , as a function of the UV illumination time.

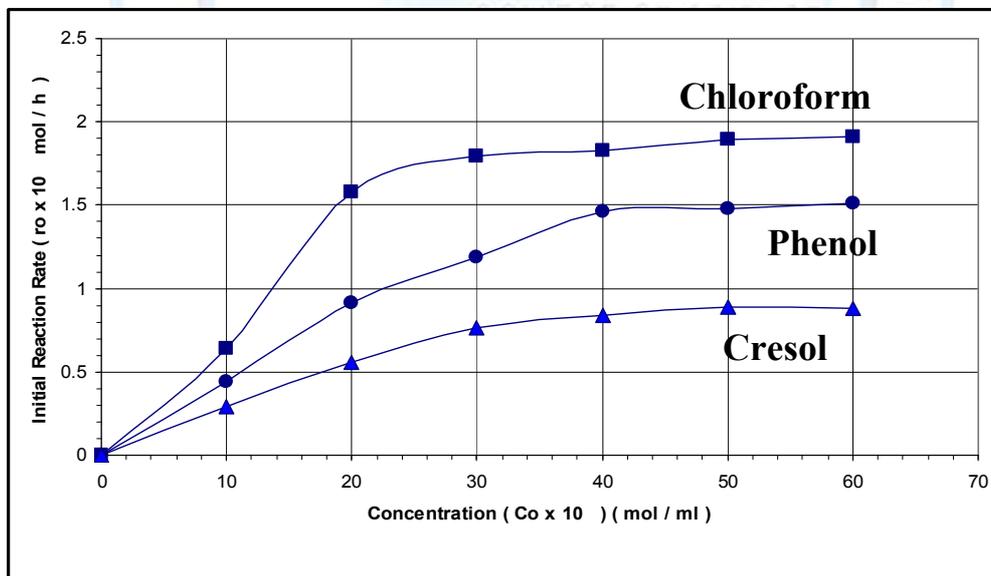


Fig. (3): Initial rate of the overall conversion of the three organic compounds: (phenol, chloroform and cresol, over TiO_2 , as a function of the initial concentration .

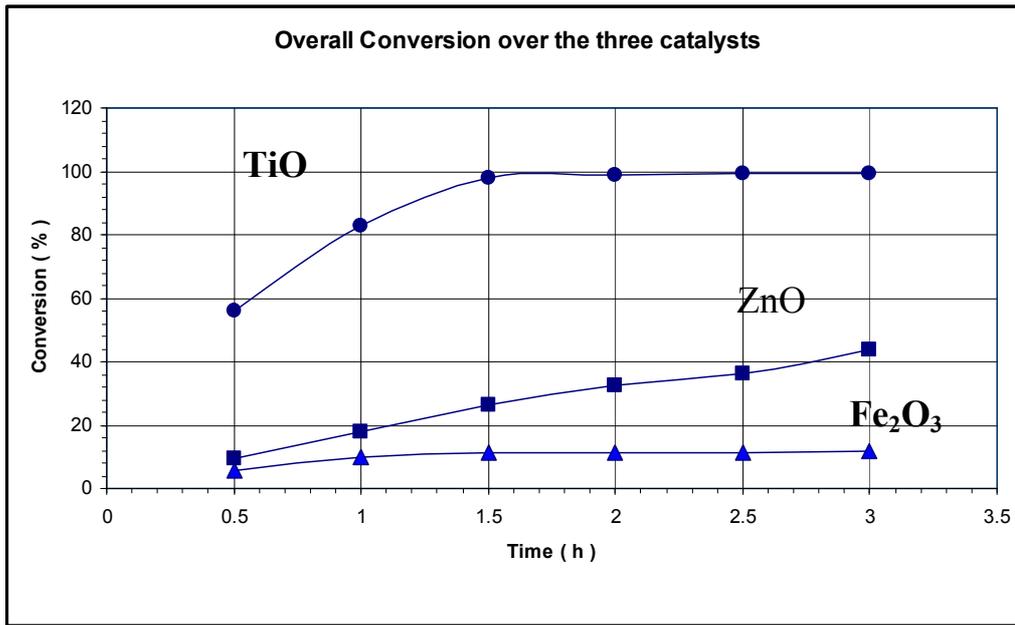


Figure (4): Overall Conversion % for phenol over the three catalysts (TiO₂ , ZnO , Fe₂O₃) as a function of the UV illumination time (h) . Initial Concentration of phenol (C₀ = 5 x 10⁻² mol / l) , T = 30 oC , PH = 8 , O₂ flow rate = 10 cm³ / min).

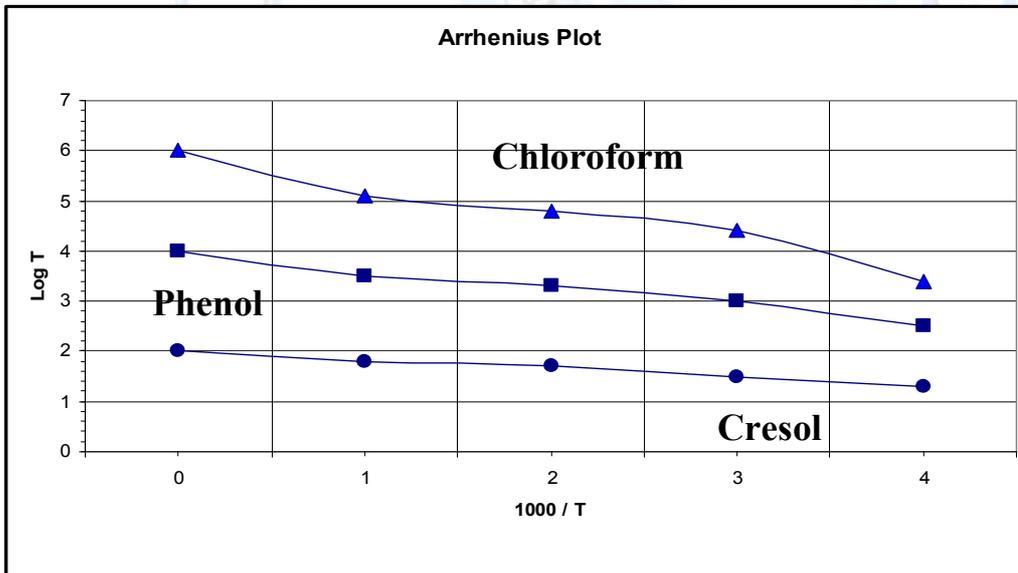


Fig. (5): Arrhenius plot of the overall conversion of the three organic compounds over TiO₂

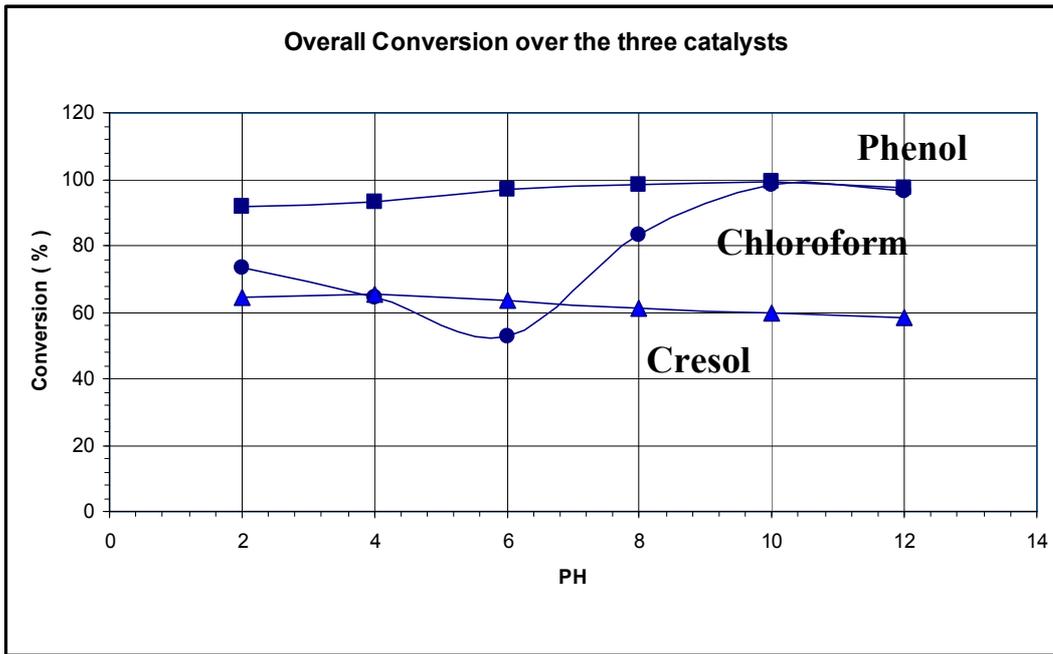


Fig (6) : PH effect of the overall conversion of the three organic compounds over TiO2

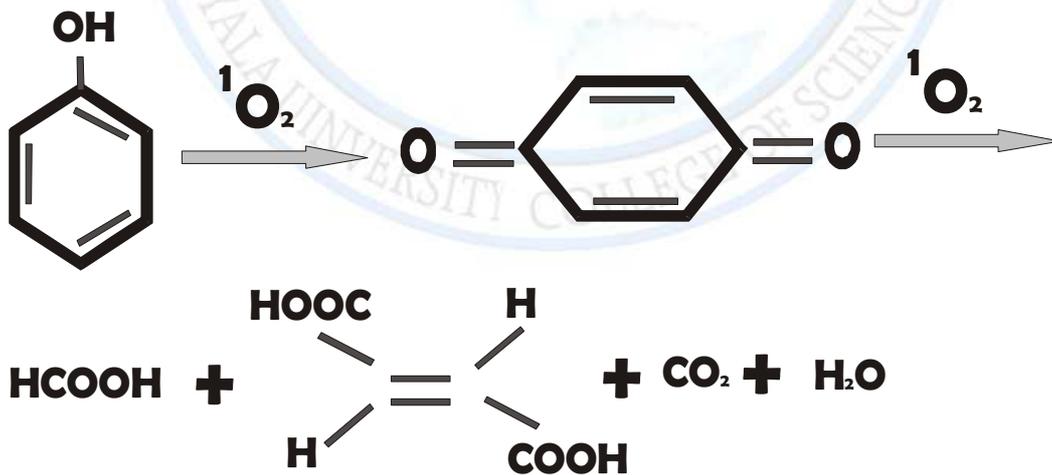


Fig. (7) Photo - Oxidation Mechanism of Phenol

References

1. Karapire, C., Kolancilar, H., Oyman, U. and Icli, S., Fluorescence emission and photooxidation studies with 5,6- and 6,7 benzocoumarins and a 5,6-benzochromone under direct and concentrated sunlight. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 153, 173–184.
2. Srinivasan, C., Oxygenation and deoxygenation of organic compounds on irradiated semiconductor catalyst, TiO₂. *Curr. Sci.*, 1999, 76, 534–539.
3. Nageswara Rao, N. and Natarajan, P., Particulate models in heterogeneous photocatalysis, *Curr. Sci.*, 1994, 66, 742–752.
4. Fox, M. A. and Dulay, M. T., Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 341.
5. Zakeeruddin, S. M. et al., Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films. *Langmuir*, 2002, 18, 952–954.
6. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Pirahov, L. and Petrov, L., Phthalocyanine modified TiO₂ or WO₃-catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, 159, 281–287.
7. Kamat, P. V., Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 267–300.
8. Santhanam, K. and Ramakrishnan, V., Photosensitized oxidation of aniline. *Indian J. Chem.*, 1968, 6, 88–90; A mechanistic study of the photosensitized oxidation of aniline. *Indian J. Chem.*, 1972, 10, 927–928.
9. Davidson, R. S., Lambeth, P. F. and Santhanam, M., The photoreactions of aromatic carbonyl compounds with amines. Part II. The reactions of triplet benzophenone and other ketones with primary and secondary aromatic amines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1972, 2351–2355.
10. Hema, M. A., Ramakrishnan, V. and Kuriacose, J. C., Photocatalysed oxidation of aniline by zinc oxide. *Indian J. Chem. B*, 1977, 15, 947–949.
11. Hema Kasturirangan, Ramakrishnan, V. and Kuriacose, J. C., Photosensitized reactions of toluidines on zinc oxide. *J. Catal.*, 1981, 69, 216–217; Oxidation of toluidines on illuminated zinc oxide surfaces. *Indian J. Technol.*, 1981, 19, 327–329.

12. Wenhua, L., Hong, L., Sao'an, C., Jianqing, Z. and Chunan, C., Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2000,131, 125–132.
13. Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, Jr. J. T., Photocatalysis onTiO₂ surfaces: Principles, mechanism, and selected results. *Chem.Rev.*, 1995, 95, 735–758.
14. Müller, B. R., Majoni, S., Memming, R. and Meissner, D., Particle size and surface chemistry in photoelectrochemical reactions at semiconductor particles. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2501–2507.
15. Iseda, K., Towata, A., Watanabe, E., Fukaya, M. and Taova, H., Relationship between the yields of products from ethanol over titanium dioxide and the quantity of light. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,1998, 71, 1249–1253.
16. Karunakaran, C., Senthilvelan, S., Karuthapandian, S. and Balaraman, K., Photooxidation of iodide ion on some semiconductor and non-semiconductor surfaces. *Catal. Commun.*, 2004, 5, 283–290.
17. Vincze, L. and Kemp, T. J., Light flux and light flux density dependence of the photomineralization rate of 2,4-dichlorophenol and chloroacetic acid in the presence of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1995, 87, 257–260.
18. Seviello (ed.), *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*, NATO ASI Series, C237, Kluwer AcademicPublishers, London (1987).
19. M. Grätzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*,(CRC Press, Boca Raton, 1989).
20. N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, (Academic Press, Nueva York, 1989).
21. K. Sayama, H. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 531.
22. A.J. Bard, M.A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 141.
23. A. Amouyal, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, 38 (1995) 249.
24. J.R. Bolton, *Solar Energy*, 57 (1996) 37.
25. M. Ashokkumar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 427.
26. K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumara, *J. Chem. Soc. Faraday.Trans.* 94 (1998) 3705.
27. A. Mills, S.-K. Lee, *Platinum Metal Rev.*, 47 (2003) 2, y las referencias all'ı citadas

28. H. Kato, A. Kudo, *Catal. Today*, 78 (2003) 561.
29. T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, *Catal.Today*, 44 (1998) 17.
30. A. Mills, S. Morris, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 70(1993) 183.
31. A. Mills, S. Morris, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 71(1993) 75.
32. A. Mills, A. Harriman, G. Porter, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1254.
33. G.R. Bamwenda, K. Sayama and H. Arakawa, *J. Photochem.Photobiol. A: Chem.* 122 (1999) 175.
34. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., (Interscience, New York, 1972).
35. Y. Tang, R.P. Thorn, R.L. Mauldin and P.H. Wine, *J. Photochem.Photobiol. A: Chem.* 44 (1988) 243.
36. G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama and H. Arakawa, *Applied Catal.*, 205 (2001) 117.
37. G.R. Bamwenda and H. Arakawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 161(2000) 105.
38. T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi and M. Mtasumura, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 118 (1998) 41.