

## تقدير المركبات الفينولية في المياه الملوثة وإمكانية معالجتها بطريقة التكسير الضوئي

### بواسطة $TiO_2$

حسن عباس حبيب

نبيل عبد الرضا

قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة القادسية

#### الخلاصة

يعتبر الفينول ومشتقاته من أهم الملوثات التي تُطلق إلى الأنهار الرئيسية وذلك بسبب استقرار بيته العالية وقابلية ذوبانه بالماء .

انتخبت ستة مواقع مهمة على طول نهر الديوانية في مقطعه المار في مدينة الديوانية وهي مواقع رمي مياه المجاري ومياه المستشفى العسكري ومخلفات مصنع الإطارات .  
وجدت بعض القيم المرتفعة لتتركيز الفينولات في بعض المواقع وهي 0.049 و 0.0612 ملغم/لتر كأعلى قيمة خلال شهر تشرين الأول لمياه الصرف الصحي و 0.051 ملغم/لتر لمياه أحد المستشفيات وكانت أقل القيم 0.01 ملغم/لتر في مياه النهر (المدخل) خلال شهر شباط ولغرض إيجاد طريقة للتخلص من الفينولات فسي مياه التصريف الصناعي والصحي فقد استخدمت طريقة التفسير الضوئي المحفز Photocatalytic degradation باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  والأشعة فوق البنفسجية في نظام غير متجانس وقد أثبتت الطريقة كفاءة جيدة بلغ معدل كفاءة الإزالة أكثر من 92 % بالمقارنة مع طرق الإزالة الأخرى .

كلوروفينول و 5,4,2 ثلاثي كلورفينول حيث تعد هذه المواد مسرطنة ومحرقة للجلد والعينين .  
وتعتبر المركبات الفينولية ذات إستقرارية عالية تجاه التفسير البيولوجي Biological Decomposition ذات مقاومة طبيعية للتأثير المايكروبيولوجي Microbiological activities.  
إن طرق التخلص من ملوثات الماء مثل الإمتزاز والأزونة Ozonation والتبادل الأيوني والترسيب تعد غير كفوءة إضافة إلى

#### المقدمة

إن تلوث مياه الأنهار بالفينول ومشتقاته يأتي بصورة أساسية من إلقاء المياه الصناعية غير المعالجة بصورة جيدة وتكون مصدرا لها الرئيسية معاملة الأوبية أو معاملة المبيدات بأنواعها ومعامل النسيج إضافة إلى مياه الصرف الصحي للمستشفيات (1) . ويعد الفينول ومشتقاته من أخطر الملوثات العضوية للماء وأن الخطورة البيئية لهذه المركبات تزداد إذا وجدت بشكل مركبات كلوروفينول مثل 4 - كلوروفينول و 2 -

## طرائق العمل

### 1- جمع النماذج

تم أخذ (6) عينات من (6) مواقع من مجرى نهر الديوانية لمقطع النهر المار بمدينة الديوانية ( الشكل رقم 1 ) وهي مواقع تصريف مياه الصرف الصحي (مياه المجاري ) ومياه المستشفى العسكري ومياه مصنع النسيج والمطاط في المدينة على امتداد النهر وبمعدل (2) لتر للعينة الواحدة حيث تم ترشح العينات باستخدام ورق ترشيح قياس  $0.45\mu\text{m}$  ثم حفظت العينات في حاويات مصنوعة من مادة البولي إثيلين التي تمت تهيئتها حسب ما مطلوب (13) ثم جلبت العينات إلى المختبر لإجراء قياس تركيز الفينولات حيث تم إزالة تأثير التداخلات وتحضير العينات للقياس خلال مدة لا تتجاوز 24 ساعة من وقت أخذ العينة (14). تم أخذ العينات لمرتين في شهر تشرين الأول من عام 2001 وشهر شباط من عام 2002.

### 2- المواد الكيميائية

تم استخدام الماء المقطر اللاأيوني في تحضير الكواشف والمحاليل القياسية المستخدمة في إجراء القياسات . تم تجهيز حمام الفسفوريك المركز وكبريتات النحاس المائية  $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$  وكوريد الحديدك من شركة Fluka وجهاز الكوروفورم وحامض الكبريتك المركز وكوريد الصوديوم من شركة BDH . وجهاز صبغة المثيل البرتقالية وكوريد الأمونيوم والأمونيا من شركة Aldrich وجهاز سيانيد البوتاسيوم الحديديك من شركة Riedel Dehaen وجهاز 4 - أمينو أنتي بايرن aminoantipyrine من شركة E.Merck وتم استخدام شبه الموصّل ثاني أو كسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  (P25) المجهر

كلقتها العالية لذا فقد تم تطوير طرق أكثر كفاءة وأقل كلفة ومن أهمها هي نظام التفسير الضوئي المحفز غير المتجانس Heterogeneous (HPCDS) باستخدام Photocatalytic Degradation System الأشعة فوق البنفسجية وأحد أشباه الموصلات مثل ثنائي أو كسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  حيث أن الضوء يحدث الإلكترونات في حزمة التوصيل لدقائق  $\text{TiO}_2$  المعالقة في المحلول لتقوم بإجراء الاختزال الضوئي ، في حين تستغل الثقوب الضوئية المتخلفة (Photoholes) في حزمة التكافؤ لإجراء عملية الأكسدة الضوئية . تم استخدام نظام HPCDS بصورة واسعة جداً لأجل التخلص من الملوثات الموجودة في المياه مثل مبيدات الأذغال والحشرات والفطريات (3) والملوثات النفطية (4) والمنظفات (5) وأصباغ الأزر المسرطنة (6) ، وكذلك استخدم هذا النظام لإزالة المعادن السامة من الماء مثل الكروم السداسي (7) والرصاص الثنائي (8) بالإضافة إلى استخدامه في التخلص من المركبات الفينولية (12,9) .

وقد دلت نتائج معظم هذه الدراسات إلى أن وجود  $\text{TiO}_2$  قد ساعد بصورة جيدة في إجراء عملية الأكسدة الضوئية بفعل التحفيز الضوئي بحيث أدى إلى الإزالة التامة لهذه الملوثات من المياه الطبيعية . تهدف الدراسة الحالية إلى تقدير مستوى المركبات الفينولية في عدة مواقع منتخبة في مجرى نهر الديوانية لجزء النهر المار في مدينة الديوانية ودراسة تأثير المنشآت الصناعية والصحية ومياه الصرف الصحي على هذه المستويات حيث تم استخدام نظام التفسير الضوئي غير المتجانس بوجود  $\text{TiO}_2$  والأشعة فوق البنفسجية وتم استخدام الطريقة اللونية عند الطول الموجي 510 نانومتر لغرض تقدير كمية الفينولات الذائبة في الماء .

الماء ، وتم وضع العالق في وعاء تفاعل ضوئي سعة 50 ملتر ذي فتحة تشعيع من الكوارتز بمساحة 2 سم<sup>2</sup> ، وتم تسليط أشعة صادرة من مصباح زئبقي متوسط الضغط Middle Pressure Mercury Lamp (MPML) الذي يبعث أشعة بطول موجي 253.7-579 نانومتر (الشكل 2). تم إجراء التشعيع في صندوق مغلق بقياس 1 م × 1 م مغلق من الداخل بشرائط من الألمنيوم ، وتم استخدام عدسات لامة لتتركيز الضوء الساقط فسي فتحة التشعيع ، تم الإستمرار بعملية التشعيع لمدة ثلاث ساعات مع التحريك المستمر وضخ الأوكسجين بسرعة 15 سم<sup>3</sup>/دقيقة عند درجة حرارة المختبر وبعد الإنتهاء من تشعيع كل عينة تم إجراء قياس لتتركيز الفينولات باستخدام الطريقة اللونية المذكورة في الفقرة أعلاه والشكل رقم 2 يوضح نظام التشعيع المستخدم.

### النتائج والمناقشة

تعد الفينولات أو الفينولات الكلورة المذابة في الماء م الملوثات الخطرة والسامة جدا وتؤدي إلى اكتساب الماء لون ورائحة كريهتين وطعما غير مقبول حيث أن وجود تركيز 0.01 ملغم/لتر من هذه المركبات يسبب رائحة وطعم غير مرغوبة للماء (14). إن المصادر الأساسية لوجود الفينولات في المياه الطبيعية يأتي من إلقاء أو تصريف الميبل الصناعية (مصانع الأدوية) أو مياه البزل الزراعي (مبيدات الحشرات والفطريات) وبأني أحيانا من تصريف المياه القذرة الصادرة من المستشفيات ومياه الصرف الصحي بما تحمله من مطهرات ومنظفات تحتوي في تركيبها على

من شركة Degussa ، حيث تم استخدام جميع المواد الكيميائية كما هي دون إجراء أي تقنية إضافية .

### 3- الأجهزة المستخدمة

تم إجراء قياس تركيز الفينولات اعتماداً على الطريقة اللونية عند الطول الموجي 510 نانومتر (14) باستخدام جهاز المطياف الضوئي-UV Shimadzu Spectrophotometer-visible 120 .

### 4- طريقة العمل

تم أولاً إجراء كشوفات نوعية للتأكد من وجود الفينولات في عينات الماء وذلك بواسطة الكاشف  $FeCl_3$  كذلك باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC حيث تأكد من وجود الفينولات في جميع العينات. إن طريقة العمل المعتمدة في هذه الدراسة تستند على أن التفاعل بين الفينولات و 4 - أمينوانترين عند  $PH= 10 \pm 0.2$  وعند وجود سيانيد البوتاسيوم الحديديكي يتكون مركب أصفر رائق من أنثي بايرن antipyrin . إذا كان التركيز المتوقع للمركبات الفينولية أكثر من ملغم/لتر فنقاس الامتصاصية للمحلول الملون عند الطول الموجي 510 نانومتر ، وإذا كان تركيز الفينولات المتوقع أقل من ملغم/لتر فيتم استخلاص الصبغة الملونة بالكروموفورم ثم يقاس امتصاصها عند الطول الموجي 460 نانومتر . وفي هذه الدراسة تم قياس تركيز الفينولات في جميع العينات غير المعالجة اعتماداً على هذه الطريقة (14).

### تكسير الفينولات

تم اعتماد طريقة التكسير الضوئي المحفز غير المتجانس بوجود  $TiO_2$  لغرض التخلص من الفينولات، حيث أضيف  $TiO_2$  بتركيز 1% إلى 50 ملتر من عينة

الفيول أو أحد مشتقاته وأن سبب وجود الفيولات بتركيز محسوسة في مياه الأنهار هو مقاومتها للتكسر البيولوجي بفعل البكتريا .

يبين من الجدول (1) والجدول (2) ارتفاع ملحوظ في قيمة الفيول في هذه المياه حيث بينت منظمة الصحة العالمية أن تركيز الفيول يجب أن لا يزيد في مياه الشرب عن (0.001) ملغم/لتر حيث أن الزيادة عن تركيز (0.01) ملغم/لتر تؤدي إلى ظهور رائحة وطعم غير مستساغ للماء ، في حين حددت المواصفات العراقية نسبة الفيول في الأنهار وروافدها ونفقاتها بـ (0.005) ملغم/لتر . أما مياه المجاري فتكون بحدود (10-5) ملغم/لتر .

إن جميع المواقع المختارة لجمع العينات تحتوي على كمية متوقعة من الفيول حيث أن ارتفاع هذه القيم كان متوقفاً نظراً لطبيعة هذه المياه حيث لوحظ أن قيمة الفيولات في مساء النهر (0.014) و (0.01) ( ملغم/لتر في شهري تشرين الأول وشباط على التوالي في حين كانت في مياه المجاري بحدود (0.042) - (0.045) ملغم/لتر في شهري شباط (0.0612) - (0.049) ملغم/لتر في تشرين الأول والمهم في هذه الدراسات أن طريقة التكسير الضوئي أثبتت كفاءة عالية في تخفيف



$$h\nu = 3.23 \text{ ev in TiO}_2 (\text{rutile})$$

Generation  
 $h\nu = 3.01 \text{ ev in TiO}_2 (\text{anatase})$



Separation



Recombination

نسبة الفيول في المياه حيث بلغ معدل نسبة كفاءة الإزالة حوالي أكثر من 92 % .

### دور $\text{TiO}_2$ في تطهير الفيولات

عند تشعيع عالق  $\text{TiO}_2$  فإن دقائق  $\text{TiO}_2$  ستمتص الضوء فوق البنفسجي الذي يؤدي إلى إثارة الإلكترونات من حزمة التكافؤ (Valence Band) إلى حزمة التوصيل (Conducting Band) حيث يترك الإلكترون المثار ( $e^-$ ) ما يدعى بالثقب الموجب ( $h^+$  Positive Hole) حيث أن كلاً من الإلكترون والثقب تعاني من حركة وتصادم وانحراف<sup>(16)</sup> وإذا لم يوجد ما يمسك الإلكترون لفترة فإنه يعاني تفاعل اتحاد رجوعي (Recombination) بسبب ميل الإلكترون للاتحاد مرة أخرى بالثقب . عموماً فإن وجود مواد قابلة للاختزال يمكن أن تتفاعل مع الإلكترون الضوئي أو وجود مواد ممطرة قابلة للأكسدة يمكن أن تتفاعل مع الثقب الموجب  $h^+$  وهذه المواد هي المركبات العضوية ومن ضمنها الفيولات ويمكن أن توضع ميكانيكية إنتاج  $e^-$  و  $h^+$  حسب المعادلات التالية<sup>(12)</sup> :

وإن وجود الماء والأوكسجين ضروري

لإحداث الأكسدة الضوئية حيث أن الأوكسجين يعاني أولاً امتزاز على سطح  $\text{TiO}_2$  بواسطة مسك الإلكترونات<sup>(17)</sup> .

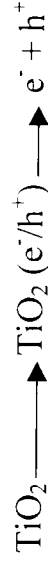


في حين أن دور الماء هو إنتاج جذور الهيدروكسيل التي ستتفاعل مع الثقب وفق

المعادلات التالية :



الخطوة الأولى في تفاعل التحفيز الضوئي باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم كعامل مساعد تتضمن توليد الإلكترونات والثقوب الضوئية ثم فصلها حسب المعادلة الآتية :



ثم تمسك الإلكترونات بواسطة غاز الأوكسجين المتواجد على السطح وكذلك تمسك الثقوب بواسطة مجاميع هيدروكسيل السطح كما يبرى Bickley و Stone وفق المعادلتين الآتيتين (21) :



حيث تدخل هذه الجذور في خطوات لاحقة

تتضمن نزع البروتونات من الفينول (20) :



ويقترح الباحثان Jayanty و Bickley الآتي (22) :



### المصادر

1- عبد الرضا طه سرحان ، نبيل عبد الرضا ، حسن عباس حبيب ، علي عبد رحيم ، ومحمود داود لفته ، المؤتمر القطري الأول

وربما يتكون البروكسيد أيضا حسب المعادلة الآتية (18) :



أو يتكون بواسطة التفاعل الآتي (19) :



وأن الإلكترون يفضل الانتقال إلى  $\text{H}_2\text{O}_2$  حسب

المعادلة الآتية :

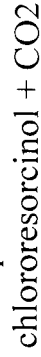
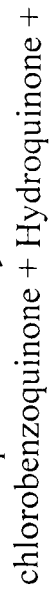


وتستهلك هذه الجذور مرة أخرى على سطح

العامل المساعد كما موضح في المعادلات السابقة .

عموما فإن الناتج النهائي المتوقع لتفاعل أكسدة

الفينولات بوجود  $\text{TiO}_2$  يعتمد على الفينول بحيث (20)



ولهذه النواتج نسب احتمالية مختلفة ، وقد تعاني

هذه النواتج تفاعلات إضافية تنتهي بتكسير الفينول .



حيث يمكن لجذور الأوكسجين أو جذور

الهيدروكسيل أن تتفاعل مع الفينولات لتحويلها إلى

شكل مؤكسد وأحيانا تحولها إلى  $\text{CO}_2$  (19) .

ميكانيكية التحطم الفوتوي المحفز على سطح

$\text{TiO}_2$

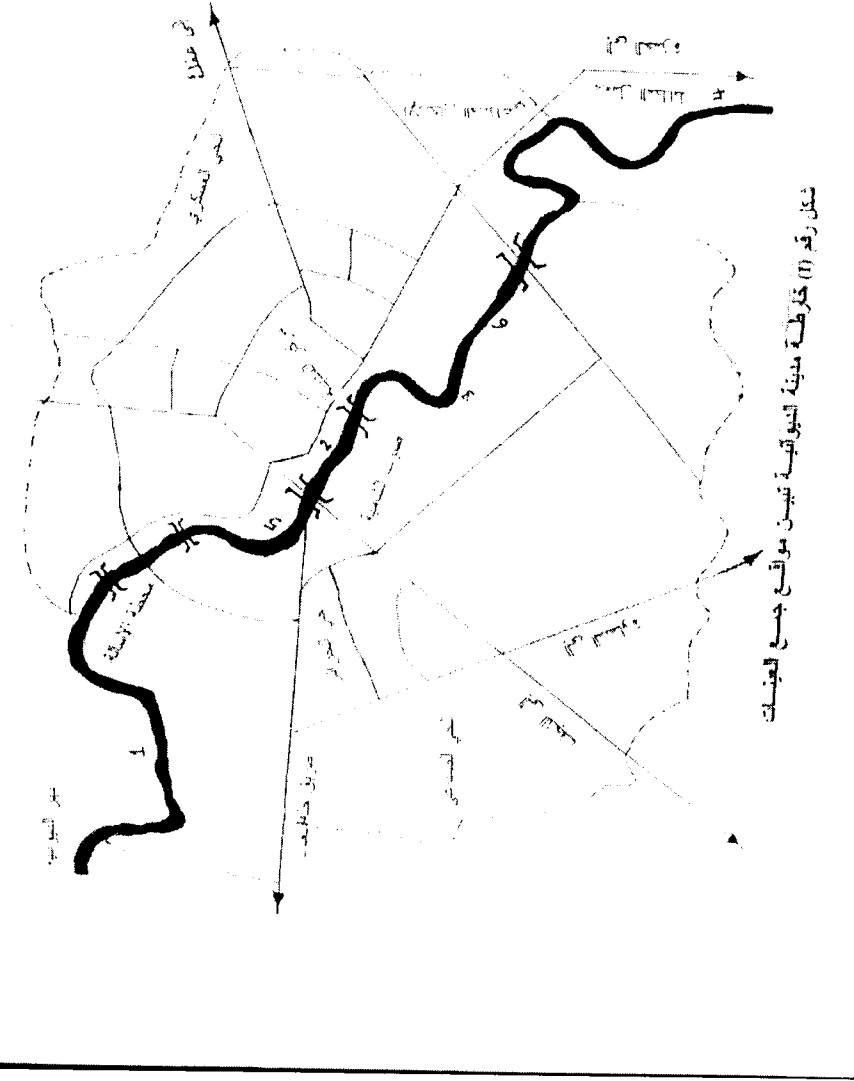
- Pelizzetti, and H. Hidaka, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1996, 94, 199.
- 13-H. Tahiri, N. Serpone, and R. Levanmao, J. Photochem. Photobiol.,A:Chem.,1996, 93, 199.
- 14-N. Serpone, EPA. Newsletter, 1997, 59, 54.
- 15-15-R.Wayne, Principles and applications of Photochemistry, Oxford Science Publication, 1989,p.156.
- 16-M. N. Rudder, and J. Wilson, Element of Solid State Physics; 2<sup>nd</sup> edition,John Wily and Sons, 1984, pp. 81.
- 17-A. A. Davydov, M. P. Komarova, V. F. Anufrienko, and N. G. Maksimov,Kinet. Catal., 1973,k1, 1342.
- 18-R. B. Cundall, R. Rudham, and M. Salim, J. Chem. Soc., Faraday Trans.I, 1979,72, 1642.
- 19-B. Kraeutler, and A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 4317.
- 20-A. Mills, S. Morris, and R. Davies, J. Photochem. Photobiol., A: Chem.1993,70,183.A: Chem., 1996, 94.
- 21-21-R.I. Bickley,G. Munuera, and F.S.Stone,J.Catal.,1973,31,398.
- 22-R. I. Bickley, and R. K. M. Jayanty. Discuss Faraday Soc. 1974, 85, 194.
- 2- سعاد عباوي ومحمد سليمان حسن ، الهندسة الثاني 2000 .  
 العملية لفحوصات الماء ، جامعة الموصل ، الطبعة الأولى ، ص 152-159 . 1990 .
- 3- R. Musa and, A. Elkarim , Dirasat, Pure suence, 1999, 26, 233.
- 4- N. Getoff, Water research, 1986, 20, 1261.
- 5- S.M. Aliwi, and S.S. Abdul Kadir. National Journal of Chemistry, 2001, 2, 272.
- 6- F.H. Hussein, F. J. AL.Emarah, Arabic Industry, 2001, 4, 30.
- 7- J. Zhao, H. Oata, H. Hidaka, E. Pelizzetti, and Serpone. J. Photochem., Photobiol.A. Chem, 1992, 69, 241.
- 8- K. Vinodgopal, I. Bedja, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, Langmuir, 1994, 10, 1767.
- 9- M. L. Garcia. Gonzalez, M. Martinez. Chaparro, and P. Salvador, J.Photochem.Photobiol.A.Chem.,1993,7 3,221.
- 10-D. Lawless, A. Res, R. Harris, N. Serpone, C. Mincro, E. Pelizzetti, and H. Hidaka, ChemIndus., 1990, 72, 139.
- 11-N. Serpone, P. Maru thamutha, P.Pichat, E. Pelizzetti, and H. Hidaka, J. Photochem. Photbiol. A: Chem., 1995, 85, 247.
- 12-N. Serpone, G. Sauve, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini ,P.

جدول رقم (1) يمثل قيمة تركيز الفينول قبل وبعد التشعيع لعينات شهر تشرين الأول.

تركيز الفينولات بعد المعالجة ملغم/لتر	تركيز الفينولات قبل المعالجة ملغم/لتر	أسم الموقع	ت
0.0018	0.014	مدخل المدينة	1
0.0037	0.039	مركز المدينة	2
0.0035	0.051	المستشفى العسكري	3
0.0028	0.039	معمل المطاط والنسيج	4
0.0036	0.0612	مياه الصرف الصحي (العروبة)	5
0.0025	0.049	مياه الصرف الصحي (حي رفعت)	6

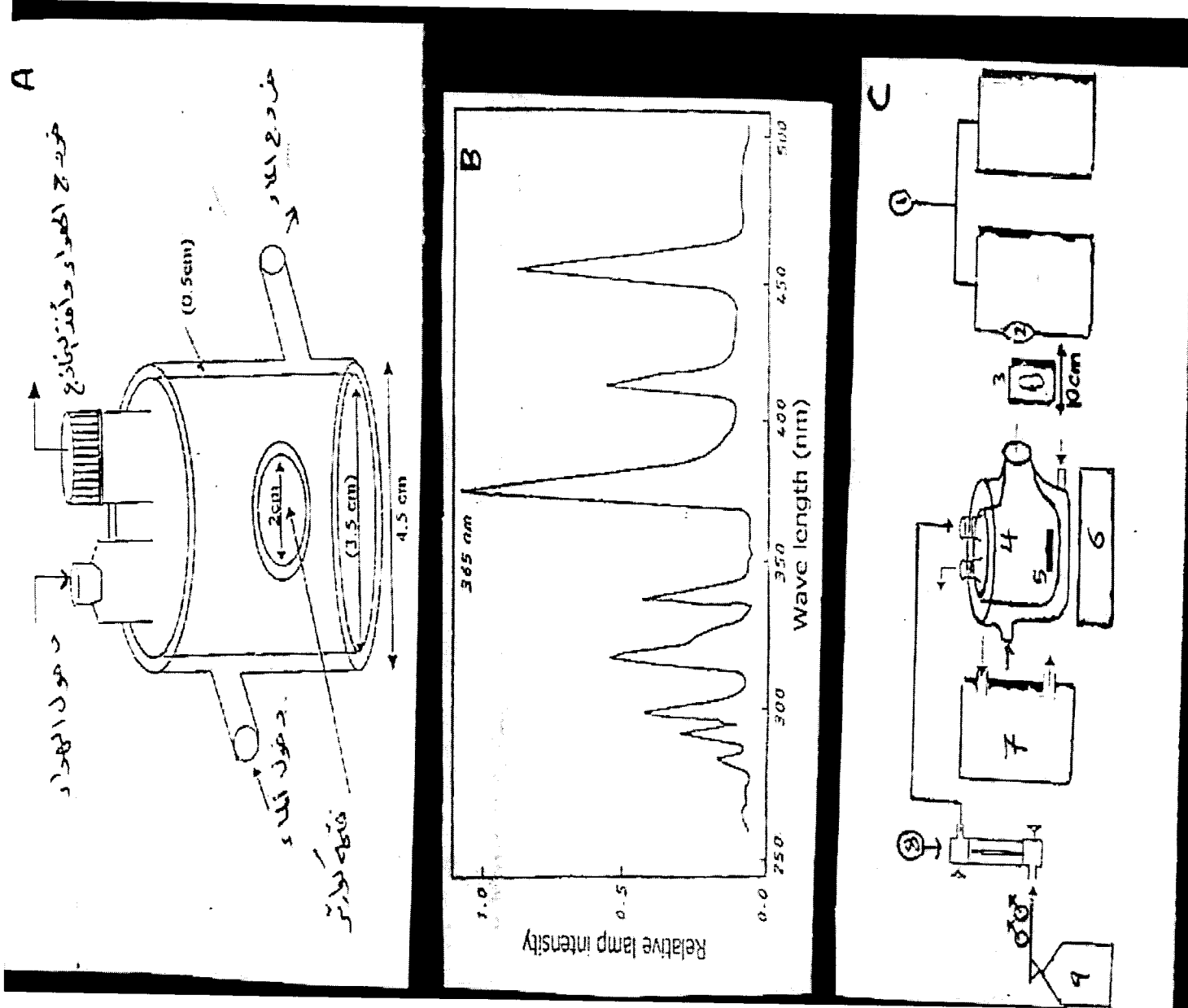
جدول رقم (2) يمثل قيمة تركيز الفينول قبل وبعد التشعيع لعينات شهر شباط .

تركيز الفينولات بعد المعالجة ملغم/لتر	تركيز الفينولات قبل المعالجة ملغم/لتر	أسم الموقع	ت
0.001	0.01	مدخل المدينة	1
0.0020	0.027	مركز المدينة	2
0.0025	0.036	المستشفى العسكري	3
0.0022	0.029	معمل المطاط والنسيج	4
0.0028	0.042	مياه الصرف الصحي (العروبة)	5
0.0033	0.045	مياه الصرف الصحي (حي رفعت)	6



شکل رقم (1) خارطة مدينة الديوانية تبين مواقع جمع النفايات





الشكل (2): يوضح مكونات نظام التشعيع، A، يوضح خلية التشعيع الضوئية، B، طيف المصباح الزئبقي متوسط الضغط (MPML) المستخدم في التشعيع، C منظومة التشعيع (1 مصدر أشعة UV، 2 عدسة لامة، 3 عدسة لامة إضافية، 4 خلية التفاعل، 5 قطعة مزاجية، 6 محرك مغناطيسي، 7 ترموستات، 8 مقياس سرعة الهواء، 9 مضخة هواء).

**DETERMINATION OF PHENOLIC COMPOUNDS IN AL-DIWANIYA RIVER  
AND DEGRADATION THESE COMPOUNDS VIA HETEROGENEOUS  
PHOTOCATALYTIC PROCESS USING  $TiO_2$  SUSPENSION.**

*N.A.Abed –Alrudha*

*H. A. Habeeb*

*Department of Chemistry*

*College of Education / University of Al-Qadisiya*

**ABSTRACT**

The Phenols and its derivatives consider a hazard pollutants that spoil in river waters. The hazard due to high stability of phenols compounds towards natural biological degradation.

Six stations were selected along the Al-Diwaniya River in section passing through the city. The station involves the pipes of wastewater of hospitals and factories.

The result showed the elevation of phenols concentration in some stations, so to mineralization of phenolic compounds, a photocatalytic degradation process was obtained by using heterogeneous system. Include the  $TiO_2$  suspension and UV – radiation which was an efficient comparison with other methods.