



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية العلوم - قسم الكيمياء
الدراسة الصباحية

معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بواسطة الاكسدة المحفزة

اعداد الطالب

حسين ياس خضير

مقدم الى مجلس قسم الكيمياء /كلية العلوم – جامعة القادسية كجزء
من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

اشراف الدكتور

فائق فتح الله كرم

2019 م

1440 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿مَنْ عَمِلَ صَالِحًا مِّنْ ذَكَرٍ أَوْ أُنْثِيَ وَهُوَ مُؤْمِنٌ فَلَنُحْيِيَنَّهٗ حَيَاةً

طَيِّبَةً ۖ وَلَنَجْزِيَنَّهُمْ أَجْرَهُمْ بِأَحْسَنِ مَا كَانُوا يَعْمَلُونَ﴾

صدق الله العلي العظيم

النحل: 97

الاهداء

- الى من علّمني القرآن والثبات على الحقرسولي
- الى من ألهمني العلم والصبر والايمنأميري
- الى العترة الأطهار سيوف الحق وكلمة الصدقأمتي
- الى الذي سكن روعي واهداني من عمرهأبي
- الى بحر الحب والعطاء وروضة الحنان الطاهرةامي
- الى من ضحو بدمائهم من اجلي ومن اجل الشعب وارضه.....
شهادتنا
- الى رمز التضحية والاخلاص..... استاذي المشرف
- الى من أستمد منهم الراحة والأمان..... اخوتي واخواتي
- الى كل من ارد الخير لي..... زملائي

اليكم جميعاً اهدي ما وفقتي اليه ربي اخلاصاً و عرفاناً

شكر وتقدير

الحمد لله الذي جعل الحمد مفتاحاً لذكره وخلق الاشياء ناطقة بحمده وشكره
والصلاة والسلام على نبيه محمد المشتق اسمه من اسمه المحمود وعلى اله
الطاهرين اول المكارم والجود. والحمد لله الذي وفقني واعانني على اتماي
البحث وفاء واعترافاً بالجميل اتقدم بالشكر الجزيل وامتناناً واحتراماً لأستاذي
المشرف الدكتور (فائق فتح الله كرم) وكافة اساتذتي في قسم الكيمياء لذلك
لا نملك الا ان نرفع ايدينا بالدعاء لهم بالصحة والموفقية . واخيرا اسال
الباري عز وجل ان يجازي الجميع بالخير والبركة ويمن عليهم بالصحة
والعافية

المقدمة

تلوث المياه

هو تلوث المسطحات المائية ، عادة نتيجة للأنشطة البشرية. وتشمل الأجسام المائية على سبيل المثال البحيرات والأنهار والمحيطات ومستودعات المياه الجوفية والمياه الجوفية. ينتج تلوث الماء عند إدخال الملوثات في البيئة الطبيعية. على سبيل المثال ، يمكن أن يؤدي الإفراج عن مياه الصرف المعالجة بطريقة غير ملائمة إلى المسطحات المائية الطبيعية إلى تدهور النظم الإيكولوجية المائية. وهذا بدوره يمكن أن يؤدي إلى مشاكل صحية عامة للأشخاص الذين يعيشون في اتجاه مجرى النهر. وقد يستخدمون نفس مياه الأنهار الملوثة للشرب أو الاستحمام أو الري. تلوث المياه هو السبب الرئيسي للوفاة والمرض على مستوى العالم ، على سبيل المثال. بسبب الأمراض التي تنقلها المياه. [1] [2]

يمكن تجميع تلوث المياه في تلوث المياه السطحية. التلوث البحري وتلوث المغذيات هي مجموعات فرعية من تلوث المياه. مصادر تلوث المياه هي إما مصادر نقطة ومصادر غير نقطة. وللمصادر النقطية سبب واحد محدد للتلوث ، مثل هجرة العاصفة ، أو محطة معالجة مياه الصرف الصحي أو التيار. المصادر غير المحددة هي أكثر انتشارًا ، مثل الجريان السطحي الزراعي. [3] التلوث هو نتيجة للتأثير التراكمي مع مرور الوقت. يمكن أن تتأثر جميع النباتات والكائنات الحية التي تعيش في أو تتعرض لأجسام مائية ملوثة. يمكن أن تؤثر التأثيرات على الأنواع الفردية وتؤثر على المجتمعات البيولوجية الطبيعية التي تشكل جزءًا منها.

وتشمل أسباب تلوث المياه مجموعة واسعة من المواد الكيميائية ومسببات الأمراض وكذلك المعلمات المادية. قد تشمل الملوثات المواد العضوية وغير العضوية. يمكن أن تؤدي درجات الحرارة المرتفعة أيضاً إلى تلوث المياه. أحد الأسباب الشائعة للتلوث الحراري هو استخدام الماء كمبرد عن طريق محطات الطاقة والمصانع الصناعية. تؤدي درجات حرارة المياه المرتفعة إلى انخفاض مستويات الأكسجين ، والتي يمكن أن تقتل الأسماك وتغير تركيبة السلسلة الغذائية ، وتقلل من التنوع البيولوجي للأنواع ، وتعزز غزوات الأنواع الجديدة المحبة للحرارة. [4] [5]

الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات (PAHs)

هي مركبات كيميائية تتكون من حلقات أروماتية مدموجة ثلاث حلقات أو أكثر من حلقات البنزين المنصهرة في ترتيبات خطية أو زاوية أو معقدة وتحتوي فقط على C و H.

والعديد من مركبات PAHs وإيبوكسيدات شديدة السمية ، مطفرة أو مسرطنة إلى الكائنات الحية الدقيقة وكذلك إلى أنظمة أعلى بما في ذلك البشر. على الرغم من ذلك وقد استخدمت طرق الفيزيوكيميائية المختلفة لإزالة هذه المركبات من بيئتنا . وتنتج من احتراق غير كامل للوقود المحتوي على كربون مثل الخشب ، الفحم ، الديزل ، الشحوم ، التبغ [6].

بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يتم تصنيعها. هذه الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات النقية تكون عادة مواد صلبة

عديمة اللون، أو بيضاء، أو خضراء باهتة تميل إلى الصفرة. معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لها قابلية منخفضة للذوبان في الماء ونتيجة لذلك سوف يتم ترسيبها في الرواسب. علاوة على ذلك ، تحتوي المركبات على تحلل ضوئي وتحلل بيولوجي منخفض جدا وتتراكم بتركيزات عالية لذلك استخدمت العديد من التقنيات لاستخراج هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات من عينات المياه [7]

ويمكن لهذه المركبات أن تصل إلى السلسلة الغذائية بطرق مختلفة حيث تم العثور على الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في المنتجات الغذائية المختلفة، مثل منتجات الألبان والخضار والفواكه والزيوت والقهوة والشاي والحبوب واللحوم المدخنة. ويمكن تلوث المواد الغذائية ومنتجاتها بالتربة والهواء الملوث والماء. ويمكن أن تتعرض بعض المنتجات الغذائية المائية، مثل الأسماك، إلى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الموجودة في المياه والرواسب. وم ناحية أخرى، توجد أيضا الهيدروكربونات العطرية

متعددة الحلقات في الأغذية نتيجة لطرق معينة لتجهيز الاغذية الصناعية مثل معالجة الدخان، وتحميصها، على الفحم الذي يسمح بالإتصال المباشر بين الغذاء ومنتجات الاحتراق وعلاوة على ذلك، تسهم المضافات الغذائية مثل المنتجات المنكهة للدخان ومواد التشحيم والمذيبات والوقود الدوائي ومواد التزجيج والطلاء الواقي في تلوث المواد الغذائية. وجد أن وجود الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الأغذية غير المطبوخة مثل الخضراوات والبذور والحبوب تتراكم على السطح الشمعي للعديد من الخضراوات والفواكه (8)

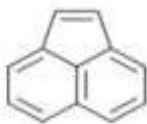
الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في قطران الفحم، والبتترول الخام، والكريوسوت، وقطران التسقيف •الهواء - السجائر والدخان السلبي وعوادم السيارات والانبعثات من الوقود الأحفوري وحرانق الغابات والبراكين، الطعام - اللحوم المشوية، المياه الملوثة بالانبعثات، النفط الصخري والعمليات الصناعية المختلفة (9). المخطط الاتي يوضح التركيب الكيميائي

لبعض PAHs



Fluorene

(C₁₃H₁₀)



Acenaphthylene

(C₁₂H₈)



Acenaphthalene

(C₁₂H₁₀)



Naphthalene

(C₁₀H₈)



Pyrene

(C₁₆H₁₀)



Anthracene

(C₁₄H₁₀)



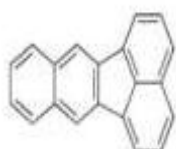
Fluoranthene

(C₁₆H₁₀)



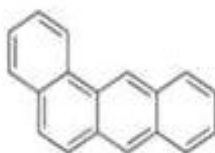
Phenanthrene

(C₁₄H₁₀)



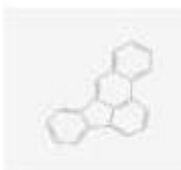
Benzo(k)fluoranthene

(C₂₀H₁₂)



Benzo(a)anthracene

(C₁₈H₁₂)



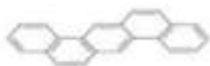
Benzo(b)fluoranthene

(C₂₀H₁₂)



Chrysene

(C₁₈H₁₂)



Dibenzo(a,h)anthracene

(C₂₂H₁₄)



Indo(1,2,3-cd)pyrene

(C₂₂H₁₂)



Benzo(ghi)pyrene

(C₂₂H₁₂)



Benzo(a)pyrene

(C₂₀H₁₂)

خصائص المركبات الهيدروكاربونية العطرية متعددة الحلقات

- المواد الصلبة ذات التقلبات المنخفضة في درجة حرارة الغرفة ،
- لديها أوزان جزيئية عالية نسبياً ،
- قابلة للذوبان في العديد من المذيبات العضوية ،
- غير قابلة للذوبان نسبياً في الماء ، ومعظمها يمكن أن يتأكسد ضوئياً ويتحلل إلى مواد أبسط. أين توجد الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات (PAHs)؟(10)

تدخل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) الجسم من خلال:

الابتلاع (البلع)

- تناول اللحوم المشوية أو المشوية أو المشوية بالفحم أو الأطعمة أو الأطعمة الملوثة ؛ شرب الماء الملوث أو الحليب

استنشاق (التنفس)

- تدخين السجائر؛ استنشاق السجائر أو التدخين السلبي أو عوادم السيارات أو الأبخرة من الأسفلت أو الانبعاثات من الوقود الأحفوري والحرائق والبراكين

اتصال الجلد

- لمس الطعام الذي يحتوي على الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات .
- قد يصبح الاطفال الرضع المولودون لامهات يعشن بالقرب من مواقع النفايات الخطيره سببا للتعرض للهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات عبر لبن الام (11)

الآثار الصحية والضارة لل PAHs

إن التأثير على صحة الإنسان يعتمد أساساً على مدى التعرض، والمبلغ الذي يتعرض له (أو التركيز)، والسمية الفطرية من الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات سواء حدث التعرض عن طريق الاستنشاق أو الابتلاع أو ملامسة الجلد. ويمكن أن يحدث تناول الهيدروكربون العطري متعدد الحلقات من التربة الملوثة عن طريق استنشاق أبخرة هيدروكربون عطرية متعددة الحلقات، أدى التعرض المهني لمستويات عالية من مخاليط الملوثات التي تحتوي على هيدروكربون عطري متعدد الحلقات إلى أعراض مثل تهيج العين، تقيؤ، تشنجات و غثيان. ومع ذلك، فإنه ليس من المعروف أي من مكونات الخليط كانت مسببة لهذه الآثار. ومن المعروف أن خليط من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أن يسبب آثار الجلد في الحيوانات والبشر مثل تهيج والالتهاب (11).

الآثار الصحية من التعرض الطويل الأمد للهيدروكربون العطري متعدد الحلقات قد تشمل تلف الكبد، مشكلة الكلى، إعتام عدسة العي واليرقان. الاتصال المتكرر مع الجلد قد تحز احمرار والتهاب الجلد. النفتالي، وهو هيدروكربون عطري متعدد الحلقات محددة يمكن أن يسبب انهيار خلايا الدم الحمراء إذا استنشاقه أو تناولها بكميات كبيرة. [12] وقد أظهرت الدراسات طويلة الأجل للعمال المعرضي لخليط من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وأماكن أخرى المواد الكيميائية زيادة خطر الإصابة بسرطان الجلد والرئة والمثانة وسرطان المعدة المعوية. كما أفادت الدراسات أن الربو مثل الأعراض، وظائف الرئة، تشوهات، التهاب الشعب الهوائية المزمن وانخفاض في وظيفة المناعة. وقد تبين أن بعض هذه المركبات لها آثار سمية للجينات في الجسم الحي في القوارض وفي المختبر في خلايا الثدييات (بما في ذلك الإنسان) والخلايا البدائية [13].

تعاني الفئران التي غذيت على نسب مرتفعة من نوع واحد من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات صعوبه في الكاثر والامر نفسهه ينطبق ع ذرياتهم كذلك كانت هناك احتمالات اكبر لاصابه هذا النسل بتشوهات خلقية وانخفاض في وزن الجسم كذلك ليس من المعروف على وجه الدقه ما اذا كانت هذه التأثيرات تظهر لدى البشر ام لا (14)

معالجة الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات

يمكن معالجة الهيدروكاربونات العطرية بعدة طرق

1. الترشيح البايولوجي
2. التحلل اللاهوائي
3. تشعيع الالكترن
4. التهويه بالتحليل الكهربائي
5. التحفيز الضوئي
6. الانحلال المايكروبي (15)

بعض انواع الهيدروكاربونات العطرية متعددة الحلقات المسرطنة

- Chrysene : وهو احد انواعها المسرطنه بدرجة ٣٣% ذو وزن جزيئي ٢٢٨.٢٩ ودرجة انصهار ٢٥٤ ودرجة غليان ٤٤٨
- Benzo(a)anthrasene : هو احد انواعها المسرطنه بدرجة ٣٣% وذو وزن جزيئي ٢٢٨.٣ ودرجة انصهار ١٥٨ ودرجة غليان ٤٠٠
- Benzo(k)fluoranthene وهو احد انواعها المسرطنه بدرجة اكثر من ٣٣% وذو وزن جزيئي ٢٥٢ ودرجة انصهار ٢١٧ ودرجة غليان ٤٨٠
- Indeno(1,2,3_cd)pyren وهو احد انواعها المسرطنه بدرجة ٣٣% ذو وزن جزيئي ٢٧٦ ودرجة انصهار ١٦١_١٦٣.٥

- Benzo(a)pyrene وهو احد انواعها المسرطنه بدرجة اكثر من ٣٣% ذو وزن جزيئي ٢٥٢.٣ ودرجة انصهار ١٧٩ ودرجة غليان ٤٩٥
 - Benzo(b)fluoranthene وهو احد انواعها المسرطنه بدرجه اكثر من ٣٣% ذو وزن جزيئي ٢٥٢.٣ ودرجة انصهار ١٦٨
- (16)

الأكسدة المحفزة

.هي عمليات تقوم بتأكسد المركبات باستخدام المحفزات بواسطة الأكسجين في الهواء. تتم مثل هذه العمليات على نطاق واسع لعلاج الملوثات ، وإنتاج المواد الكيميائية القيمة.

الأكسدة التحفيزية شائعة في علم الأحياء ، خاصة وأن الحياة الهوائية تعتمد على الطاقة التي يتم الحصول عليها عن طريق أكسدة المركبات العضوية عن طريق الهواء. وعلى النقيض من العمليات الصناعية ، التي تعد مثالية لإنتاج مركبات كيميائية ، فإن الأكسدة البيولوجية المنتجة للطاقة هي الأمثل لإنتاج الطاقة. (17)

تعتمد خلايا الوقود على أكسدة المركبات العضوية (أو الهيدروجين) باستخدام المحفزات. السخانات التحفيزية تولد حرارة لا تشوبها شائبة من إمداد الوقود القابل للاشتعال والأكسجين من الهواء كمؤكسد (18).

عمليات الأكسدة الضوئية

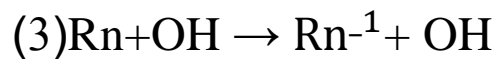
آلية الأكسدة الضوئية

اكتسبت عمليات الأكسدة المتقدمة الانتباه بسبب كفاءتها وقدرتها على علاج تقريبا جميع المكونات الصلبة في النفايات السائلة. أكسدة الضوء يمكن أن تحدث في أي درجة الحرارة وضغط ولا تنتج أي مكونات ثانوية (19).

الآلية الأساسية لعمليات الأكسدة المتقدمة تتضمن إنتاج أيونات الهيدروكسيل والتي هي مؤكسدات قوية قادرة على تدمير المكونات التي يصعب أن تكون مؤكسدة. تتولد جذور OH بواسطة مجموعات من بعض المواد المؤكسدة شائعة الاستخدام مثل

H_2O_2 ، الأشعة فوق البنفسجية ، O_3 ، TiO_2 ، $Fe_2 +$ ، تشعيع شعاع الإلكترون

تعتبر جذور OH (electrophiles) بسبب تفضيلها للإلكترونات وبالتالي تتفاعل بسرعة نحو المركبات العضوية الغنية بالإلكترون [20]. الجذور تم العثور على أن يكون لها قدرة الأكسدة 2.80 فولت وبالتالي وجدت أن أكسدة المواد بسرعة أكبر من المؤكسدات التقليدية [21]. المواد العضوية هي الأولى التي تهجم بواسطة جذور الهيدروكسيل المتولدة (معادله 1) يتبعه تجريد الهيدروجين (معادلة 2) ثم نقل الإلكترون (معادله 3) [22]



عمليات الأكسدة (AOPs) عمليات الأكسدة (AOPs)

أظهرت العديد من التحقيقات أن الأوزون كان فعالية عاليه في تحطيم الاواصر المستقيمة غير المشبعة فيها جزيئات الصبغ ، مما تسبب في تلون سريع للنسيج مياه الصرف. قدرة الأوزون في أكسدة مختلفة الملوثات عن طريق الهجوم المباشر على الاواصر المختلفة ، (C = C) والواصر

الحلقات الاروماتية ، ومما يعزز في وجود بيروكسيد الهيدروجين والأشعة فوق البنفسجية بسبب توليد فعالية عالية لجذور OH . تفكك بيروكسيد الهيدروجين الناتج في تشكيل أيون بيروكسيد الهيدروجين ، الذي يهاجم جزيء الأوزون مما أدى إلى تكوين جذور هيدروكسيل (23).

ينتج الأوزون المركبات التي قد تثير السمية أو طفرات ، ولكن معظم الباحثين وجدوا أقل سمية في عينات مياه الصرف الصحي المعالج بالأوزون و تحسين التحلل البيولوجي وخاصة في حالة أصباغ النسيج. من المهم تحسين جرعة الأوزون المطبقة ووقت الأوزون لتحقيق أقصى قدر من التحلل البيولوجي للملوثات المحددة التي قد تتناقص مع الأوزون الممتد (24)

التحفيز باستخدام TiO_2

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم عالميا الأكثر محفزات ضوئية مهمة بسبب انخفاض تكلفته حيث تكون تكلفته منخفضة للغاية وطاقة الفراغ بنطاق (3.2 فولت) [25].

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية أكثر كفاءة من مسحوق السائبة في مجال التحفيز الضوئي [26]. العديد من الأعمال السابقة المستخدمة لثاني أكسيد التيتانيوم كعامل مساعد لتحطيم ملوثات عضوية مختلفة (26) وقد استخدمت أشباه الموصلات لتحطيم الملوثات في الماء ليكون أقل المواد الضارة

العضوية. على حد سواء المواد الحفازة ثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك لها حفاز ضوئي الخصائص التي جعلت هذه المحفزات الأفضل ل التحلل الضوئي لملوثات المياه(27).

ركز في العقد الماضي على استخدام اكسيد التيتانيوم كعامل حفاز اكسيد التيتانيوم النانوي البلوري ضوئي لتحطيم الملوثات العضوية أشباه الموصلات لديه فجوة واسعة النطاق حوالي 3.2 فولت ، تتوافق مع الأشعة فوق البنفسجية المدى. تتكون في ثقب الإلكترون داخل والتي, اكسيد التيتانيوم

التوصيل و حزم التكافؤ من اكسيد التيتانيوم اشباه الموصلات بعد امتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. يمكن أن تتأكسد جزيئات الماء إلى جذر الهيدروكسيل من قبل ثقب إيجابي. الهيدروكسيل هو مؤكسد جذري ومتكرر وقوي . أكسدة الملوثات العضوية يبدو أن بوساطة سلسلة من التفاعلات التي بدأ بها جذر الهيدروكسيل على سطح TiO_2 . إعادة تكوين للحفرة المنتجة من النطاق القصير و فصل الإلكترون من النطاق الموصل يمكن أن تظهر أيضا في حجم أو على سطح جسيمات أشباه الموصلات يرافقه إطلاق الحرارة. تحقيقا لهذه الغاية ، كلا ضوء الأشعة فوق البنفسجية واكسيد التيتانيوم ضرورية لحدوث تفاعل الأكسدة الضوئية(28). التحلل الضوئي لمركبات PAHs في المياه باستخدام محفزات TiO_2 ذو كفاءة عالية , وعلاوة على ذلك تعامل العديد من الباحثين مع PAHs في الماء عن طريق تحلل ضوئي ل. TiO_2 [29] .

تحقيق الأكسدة ضوئياً باستخدام TiO_2 من 5 PAHs المحددة ، وهي النفثالين ، الأسيناقتيلين ، فينانثرين ، أنتراسين ، وبنزو [أ] أنتراسين. [30] .

درست تحطيم الفينانثرين على سطوح التربة ضوئياً مع إضافة جسيمات نانوية من TiO_2 تحت الأشعة فوق البنفسجية [31] .

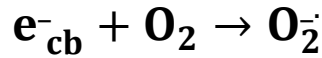
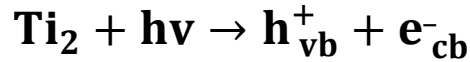
ناقش عمليات التحفيز الضوئي باستخدام مواد أشباه الموصلات

إزالة التركيزات المتبقية من PAHs من المياه الجوفية (TiO_2 و ZnO) [32].

ذكرت الآلية الميكانيكية لل حفاز ضوئي تحول النفثالين وأنثراسين نوعيا

في المعلقات المائية في ثاني أكسيد التيتانيوم . في الواقع حفاز TiO_2 يمكن أن يلعب دور حفاز ضوئي فعال في أكسدة PAHs وتحويله إلى مركبات أكثر أمانا خاصة مع أنثراسين ، فلورين ، ونفثالين بواسطة إضاءة مصطنعة أو ضوء الشمس [34].

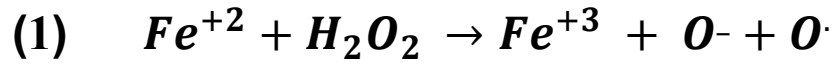
تحقيقا لهذه الغاية ، هدفنا في الوقت الحاضر هو دراسة تأثير تفاعلات التحفيز الضوئي على تدهور أنثراسين باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم تحت ظروف تجريبية مختلفة. تتم العملية كما يلي



عمليات فنتون Fenton's Prosses

تجدد اهتمام الباحثين بهذا الكلاسيكية ، نظام رد الفعل القديم ، اكتشفه فنتون في القرن الماضي (35) ، يتم التأكيد عليه اليوم بعدد كبير من التحقيقات المكرسة لتطبيقاته في علاج مياه الصرف الصحي لقد ثبت أن كاشف فنتون هو قادرة على تدمير المركبات السامة في مياه الصرف الصحي مثل الفينولات ومبيدات الأعشاب.

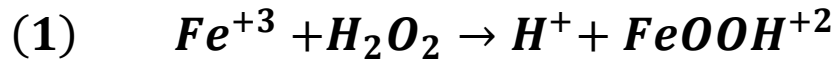
من خلال إنتاج الجذور OH بواسطة كاشف فنتون [12] يحدث عن طريق إضافة H_2O_2 إلى أملاح Fe^{+2}



هذه هي طريقة بسيطة للغاية لإنتاج الجذور OH لا تفاعلات خاصة ولا جهاز خاص يجري مطلوب.

هذا المتفاعل هو نظام مؤكسد جذاب لمعالجة المياه العادمة بسبب حقيقة أن الحديد وفير جدا وغير سامة و عنصر بيروكسيد الهيدروجين من السهل التعامل معه وأمنة بيئيا.

يجب التأكيد على أن سلوك النظام لا يمكن تفسيره بالكامل على أساس انه التفاعل الوحيد . في الواقع ، كما تمت الإشارة في العديد من الدراسات الحديثة [36] ، يمكن أن يؤدي اعتماد القيمة الصحيحة لقيمة الأس الهيدروجيني (2.7-2.8) إلى الحد من Fe^{+3} إلى Fe^{+2}



المضي قدما في معدل ملموس . في هذه الظروف ، يمكن اعتبار الحديد كعوامل حفازة حقيقية .

نظام الأوزون

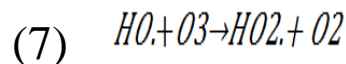
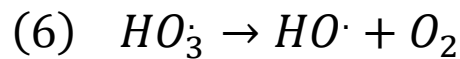
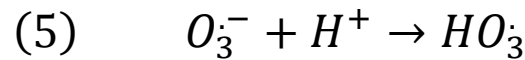
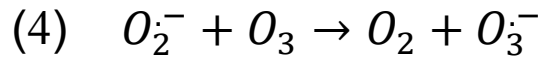
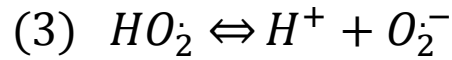
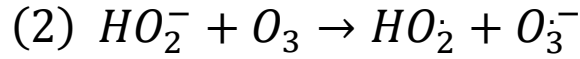
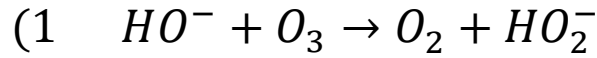
لتوضيح الكيمياء الأساسية التي عليها تستند عمليات O_3 / H_2O_2 و O_3 / UV ، كمرجع لكيمياء الأوزون في المحاليل القلوية المائية

مطلوب. هذه الحجة كانت على نطاق واسع و نجح في دراسة بواسطة
Hoigné وزملاؤه [37]

في محاولة لإعطاء تفسير كيميائي لفترة حياة قصيرة من الأوزون في
المحاليل القلوية. Hoigné أظهر أن تحلل الأوزون في محلول مائي

يتطور من خلال تشكيل الجذور $OH\cdot$

في آلية تفاعل OH^- ion لديه دور المبادر:



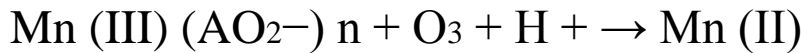
وضح الآلية أيضاً الدور الذي تمارسه H_2O_2 لأنه يتشكل أثناء تحلل الأوزون في محلول مائي. فمن الواضح أن إضافة بيروكسيد الهيدروجين إلى محلول الأوزون المائي تعزز التحلل O_3 مع تشكيل الجذور. OH تأثير درجة الحموضة واضح أيضاً ، لأنه في الأوزون آلية تحلل الأنواع النشطة هي قاعدة مترافق HO_2 الذي تركيزه بدقة يعتمد على درجة الحموضة. زيادة درجة الحموضة والإضافة من H_2O_2 إلى حل مائي O_3 وبالتالي

يؤدي إلى ارتفاع معدلات إنتاج الجذور OH وتحقيق أعلى تركيزات الحالة الثابتة لجذور OH في عملية تحلل السلسلة الجذرية (38).

يجب الإشارة إلى أن اعتماداً على عملية H_2O_2/O_3 لا تنطوي على تغييرات كبيرة إلى الجهاز المعتمد عند استخدام O_3 فقط ، منذ ذلك الحين من الضروري فقط إضافة نظام الجرعات H_2O_2 .

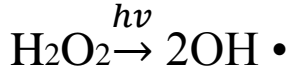
Mn^{+2} / حمض الأكساليك / الأوزون ، نظام Mn^{+2} / حمض الأكساليك يمكن أن يكون مريح حيث يستخدم لتعزيز تحلل الأوزون لإنتاج جذور ، HO التحفيز ب Mn^{+2} للأوزون و حمض الأكساليك أظهرت تطوير وفقاً لآلية جذرية في درجة الحموضة $< 4,0$ dioxalate- Mn^{+2}

يتم تشكيل المنغنيز (الثالث) -dioxalate . في هذه الظروف ، فإن عملية الأكسدة العائدات يفترض من خلال تشكيل الجذور OH

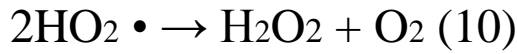
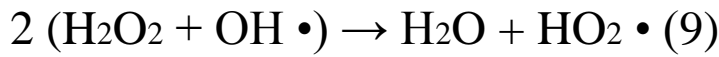


نتيجة لتفاعل بين مجموعات المنغنيز والأوزون [39]. وقد أثبت النظام ليكون فعالاً في الحد من الملوثات الحرارية مثل البيرازين والبيريدين [40].

6.2. H₂O₂ التحلل الضوئي تتم هذه العملية عن طريق تشعيع الملوث الذي يحتوي على H₂O₂ مع وجود ضوء الأشعة فوق البنفسجية بأطوال موجية أصغر من 280 نانومتر. هذا يسبب انقسام H₂O₂ (41)



في محلول مائي ، وتأثير الحجز من جزيئات الماء يخفض العدد الكمي الأولي إلى 0.5: حيث H₂O₂ نفسها تتعرض للهجوم من قبل جذر OH

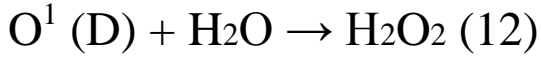
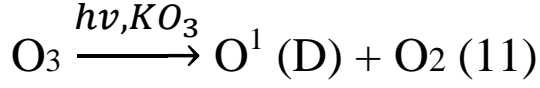


العدد الكمي الكلي يصبح واحدا. العيب الرئيسي لهذه العملية هو بسبب معامل الاخماد المولي صغير من H₂O₂ وهو فقط 18.6 م - 1 سم - 1 عند 254 نانومتر ، فقط صغير نسبيا لذلك يتم استغلال جزء من ضوء الساقط على وجه الخصوص في الحالات التي تعمل فيها الركائز العضوية كمرشحات داخلية. معدل التحلل الضوئي للمحلول المائي من H₂O₂ كان وجدت انها تعتمد على درجة الحموضة وزيادة في ظروف الالكالين المستخدمه . هذا يرجع في المقام الأول الى الزيادة في معامل الامتصاص المولي لبيروكسيد الهيدروجين وهو في 254 نانومتر هو 24 م - 1 سم - 1.

O₃ \ الأشعة فوق البنفسجية

عملية UV / O₃ هي معالجة متقدمة للمياه عن طريق الأكسدة والتدمير الفعال للمواد العضوية السامة والحرارية في الماء. في الأساس، تشعيع النظم المائية المشبعة بالأوزون مع ضوء الأشعة فوق البنفسجية من 254 نانومتر في مفاعل مناسب لهذه الوسائط غير المتجانسة. معامل الاخماد من O₃ في 254 نانومتر هو 3600 م - 1 سم - 1 أعلى بكثير من H₂O₂. عملية الأكسدة UV / O₃ أكثر تعقيدا من البعض الآخر ، حيث يتم إنتاج الجذور

OH من خلال مسارات تفاعلات مختلفة. هناك اتفاق عام حول تفاعلات
المعنية (42)



من الواضح أنه في ظل هذه الظروف يكون النظام لديه السلوك الكيميائي لكل
من $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ و $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$

من وجهة نظر الكيمائية الضوئية ، والامتصاص طيف الأوزون يوفر
امتصاص أعلى بكثير المقطع العرضي من H_2O_2 ، وتأثير مرشحات
التداخل

- 1- West, Larry (2006-03-26). "World Water Day: A Billion People Worldwide Lack Safe Drinking Water". About.com.
- 2- Pink, Daniel H. (April 19, 2006). "Investing in Tomorrow's Liquid Gold". Yahoo. Archived from the original on April 23, 2006.
- 3- Moss, Brian (2008). "Water Pollution by Agriculture" (PDF). *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* 363: 659–666. doi:10.1098/rstb.2007.2176. PMC 2610176.
- 4- Goel, P.K. (2006). *Water Pollution - Causes, Effects and Control*. New Delhi: New Age International. p. 179. ISBN 978-81-224-1839-2.
- 5- Laws, Edward A. (2018). *Aquatic Pollution: An Introductory Text* (4th ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. ISBN 9781119304500.
- 6- [^] Langston, W. J. ؛O'Hara, S. ؛Pope, N. D. ؛Davey, M. ؛Shortridge, E. ؛Imamura, M. ؛Harino, H. ؛Kim, A. ؛Vane, C. H. (2011). "Bioaccumulation surveillance in Milford Haven Waterway". *Environmental Monitoring and Assessment*. **184** (1): 289–311. [ISSN 0167-6369](#). doi:10.1007/s10661-011-1968-z.
- 7- Dipple, A. (1985). "[Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis](#)". *Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis*. ACS Symposium Series. **283**. American Chemical Society. صفحات 17–1. ISBN 0-8412-0924-3.
- 8- S. Baran, P. Oleszczuk, A. Lesiuk and E. Baranoska, Polish J. Environ.Studies, 11, 299 (2002)
- 9- Registry Disease and Substances Toxic for Agency polycyclic for profile Toxicological. 1995). ATSDR(of Department. S.U:

- GA, Atlanta. hydrocarbons aromatic .Service Health Public, Services Human and H
- 10- Maree ,R.M . and Borrull ,F. , 2000 , J. of Chromatography A,P.273-885 Novotny ,M. , Michigan 1974 , "Bonded Stationary Phases in Chromatography" , (E.Grush k,ed) P.199 .
 - 11- Walters ,R.W. and Luthy ,R.G. , 1984 , Environ, Sci. Technol. Vol. 18 , No. 6-395.Registry Disease and Substances Toxic for Agency polycyclic for profile Toxicological. 1995). ATSDR(of Department. S.U: GA, Atlanta. hydrocarbons aromatic.Service Health Public, Services Human and
 - 12- 7.Bishop, J. M. (2003). History and current checklist of Kuwait's ichthyofauna. Journal of Arid Environment, 54: 237-256
 - 13- Bordajandi, L.R.; Gomez, G.;Abad, E.; Rivera, J.; del MarFernandez-Baston,M.; Blasco, J. and Gonzalez, M.J. (2004).Survey of persistent organochlorine contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and arsenic in food samples from Huelva Spain:levels and health implications. JAgric Food Chem., 52: 992-1001
 - 14- Walters ,R.W. and Luthy ,R.G. , 1984 , Environ, Sci. Technol. Vol. 18 , No. 6-395.
 - 15- Gerhard Franz, [Roger A. Sheldon](#) "Oxidation" in Ulanmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry ,Wiley-VCH , Weinheim ,2000 [doi : 10.1002 / 14356007.a18_261](#)
 - 16- - Mario G. Clerici ,Marco Ricci and Giorgio Strukul "Formation of C – O Bonds by Oxidation" in Metal-catalysis

- in Industrial Organic Processes Gian Paolo Chiusoli ,Peter M Maitlis ,Eds. 2006 ,RSC. [ردمك 978-0-85404-862-5](https://doi.org/10.1039/9780854048625) .
- 17- Plaza Bolahos P. Frenich AG Vidal, 2001 polycyclic aromatic hydrocabous in food and beverges. Analytical methods and trends of chromatogr 1217: 6303-6326.
 - 18- Miller L (1997). PAHs in foods and human exposure through the diet. J.of Food Protection, pp. 53-65
 - 19- Lant I, Ternite R, Wilkens J, Hoenicke K, Guenther H, Vander stogen GHD studies on acrylamide levels in roasting storage and brewing of coffee. Mol nutr food kes 2006; 50 :1039-1046.
 - 20- D. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification of Water and Air, Elsevier, New York, 1993.
 - 21- Y. Zhang, J.C. Crittenden, D.W. Hand, Chem. Ind. 19 (1994) 715.
 - 22- K. Rajeshwar, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 1067.
 - 23- J. Hoigné, Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes, in: J. Hrubec (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 5, part C, Quality and Treatment of Drinking Water, PartII, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.

 - 24- W.H. Glaze, J.W. Kang, Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, Ind. Eng. Chem. Res.(1989) 1573.
 - 25- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, M.G.D'Amore, The kinetic of Mn(II) catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, Water Res. 26(7) (1992) 917.
 - 26- R. Andreozzi, V. Caprio, M.G. D'Amore, A. Insola, Manganese catalysis in water pollutants abatement by ozone, Environ. Technol. 16(1995) 885.

- 27- J.H. Baxendale, J.A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 344.
- 28- G.R. Peyton, W.H. Glaze, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Part Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonation, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 761.
- 29- J. Prado, J. Arantegui, E. Chamarro, S. Esplugas, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozone and light, *Ozone Sci. Eng.* 16 (1994) 235.
- 30- C.A. Martìn, M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Photochemical decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in aqueous solution. Part II. Reactor modeling and verification, in: A. Vogelpohl (Ed.), *Int. Conf. on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, Goslar, Germany, May 12–15, 1996.
- 31- Chemviron Carbon, *Advanced Oxidation Technologies*, Boulevard de la Woluwe, 60, B. 7, Technical Brochure, B-1200 Brussels, 1997.
- 32- Wedeco, *Environmental Technologies*, UnWelttechnologie GmbH, Technical Brochure, Boschstrabe 4D-32051 Herford, Germany, 1998.
- 33- J.M. Symmons, H.W. Prengle, D. Belhateche, *Proc. Ann. Conf. Am. Water Works Assoc.*, Part 1, 1989, 1403.
- 34- J.M. Symmons, H.W. Prengle, D. Belhateche, *Proc. Ann. Conf. Am. Water Works Assoc.*, Part 2, 1990, 895.
- 35- S. Bhattacharjee, Y.T. Shah, Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds, *Rev. Chem. Eng.* 14(1) (1998) 1.
- 36- D.F. Ollis, in: D.W. Tedder, F.G. Pohland (Eds.), *Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes*, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, Chap. 2, ACS Symposium Series 518, Washington DC, 1993.

- 37- J.C. Charpentier, Mass transfer rates in gas–liquid absorbers and reactors, in: *Advances in Chemical Engineering*, vol. 11, Academic Press, New York, 1981, p. 2.
- 38- R.G. Rice, A. Netzer, *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers, Butterworths, UK, 1982, p. 227.
- 39- J.A. Roth, *Design of Completely Mixed Ozonation Reactors*, *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*, Vol. 1, Technomic Publishing Company, Inc., 1991, 114.
- 40- J.R. Bolton, S.R. Cater, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water, in: G.R. Helz, R.G. Zeep, D.G. Crosby (Eds.), *An Introduction, Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 1994, 467.
- 41- 40- J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation processes, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1(1)(1996) 13.
- 42- Y. Zhang, J.C. Crittenden, D.W. Hand, *Chem. Ind.* 19 (1994) 715.
- 43- K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, San Diego.
- 44- S.B. Garland, An evaluation of the use of a combination of ozone, ultraviolet radiation and hydrogen peroxide to remove chlorinated hydrocarbons from groundwater at the department of Energy, Kansa City Plant, *Natl. Tech. Inform. Ser.*, US Dept. of Commerce, DE89-011567, 1989.
- 45- A. Hirvonen, T. Tuhkanen, M. Ettala, S. Korhonen, P.Kalliokoski, Evaluation of a field-scale UV/H₂O₂-Oxidationsystem for the purification of groundwater contaminated with PCE, *Environ. Technol.* 19 (1998) 821.