

دراسة تفكك نماذج من الأصبغة باستخدام تقانة الفنتون

«الجزء الرابع*»

خولة شحرور و محمد شهير هاشم و فرانسوا قره بيت

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – سورية

مركز الاختبارات والأبحاث الصناعية

تاريخ الإيداع 2007/10/17

قبل للنشر في 2008/03/17

الملخص

استخدمت عدة أصبغة ذات أنواع مختلفة بغية دراسة تفككها باستخدام تفاعل الفنتون منها: Coomassie Brilliant Blue G 250, Methyl Orange, Calcon, Tartrazine Azo carmine B أصبغة حمضية. Black 5 صباغ فعال كيميائياً. Methylene Blue, Bismarck Brown أصبغة قاعدية. اختبر الصباغ الحمضي Azocarmine B بتركيز ابتدائي $10^{-4}M$ كنموذج من أجل تحديد الشروط المثلى لتفاعل الفنتون. وقد بينت التجارب أن أفضل الشروط هي: $pH=3$, $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$, $[H_2O_2]=3 \times 10^{-3}M$, $t=60^\circ C$. أدى تطبيق هذه الشروط إلى إزالة لون الصباغ بنسبة 96.46%، وخفض قيمة الـ TOC بنسبة 31.2%، وقيمة الـ COD بنسبة 41.1% بعد 50min من التفاعل. أظهرت التجارب أن تفاعل الفنتون يجري عبر مرحلتين، الأولى: ويتم فيها تفكك معظم الصباغ خلال 0.5-5 min، وتدعى مرحلة (Fe^{2+}/H_2O_2) ، وتتبع حركية التفاعل المرتبة الأولى الكاذبة. أما المرحلة الثانية فتكون أبطأ من الأولى، وتدعى مرحلة (Fe^{3+}/H_2O_2) ويكون التفاعل فيها من المرتبة الأولى بالنسبة للصباغ.

الكلمات المفتاحية: أصبغة، إزالة الصباغ، إزالة اللون، فنتون، ماء أكسجيني، الصناعة النسيجية، معالجة المياه العادمة.

*الجزء الأول: هاشم و زملاؤه (2001) 49,117-125 Dyes and pigment
الجزء الثاني: هاشم و زملاؤه. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية مجلد 20 عدد أول 2004.
الجزء الثالث: هاشم و زملاؤه. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية مجلد 20 عدد ثاني 2004.

Degradation of Dyestuff Materials by Fenton Oxidation «Part 4*»

Shahrour.KH and Hachem.Ch, Karabet. F

Chemistry Department-Faculty of sciences-Damascus University-Syria

Received 17/10/2007

Accepted 17/03/2008

ABSTRACT

The oxidative degradation of various kinds of dyes (Azo carmine B, Tartrazine, Calcon, Methylene Orange, and Coomassie Brilliant Blue G 250, Methylene Blue, Bismark Brown Y(G) and Black 5) have been studied using Fenton's reagent (Fe^{2+} and H_2O_2). Many experiments were carried out on Azo carmine B as a model with initial concentration of 10^{-4}M to investigate the process's optimal conditions, pH, H_2O_2 dosage, Fe^{2+} dosage, temperature. The optimal conditions found were: pH=3, $[\text{H}_2\text{O}_2]=3 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, $t =60^\circ\text{C}$. Under these conditions it was observed that Azo carmine B can be degraded at high extent (96.46%) after 50min, however, the mineralization reached only (31.2%) in term of TOC and (41.1%) in term of COD. Results show that dyes are decomposed in two-stage reaction. In the first stage ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dyes decomposes rapidly within 0.5-5min and the reaction obeys the pseudo-first-order. In the second stage ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) the dye decomposition is somewhat less rapidly, and the reaction follows the first order rate kinetic with respect to the dye concentration.

Keywords: Dyes, Decolorization, Mineralization, Fenton, Hydrogen peroxide, Textile industry, Wastewater treatment.

*Part 1: Hashem. C, et al. Dyes and pigment 49. 117-125 (2001).

Part 2: Hashem. C, et al. Damascus University Journal for Basic sciences. 20-1-2004.

Part 3: Hashem. C, et al. Damascus University Journal for Basic sciences. 20-2-2004.

المقدمة

تستهلك الصناعات النسيجية كمية كبيرة من المياه ($21-377\text{m}^3/\text{tons of textile}$) وتنتج حجماً كبيراً من المياه العادمة، وذلك عبر خطوات متعددة من عمليات الصباغة [Sahunin *et al*; 2006]. تتميز مياه الصرف الناتجة عن عمليات الصباغة باللون الشديد، واحتوائها على كمية كبيرة من الأملاح والمواد المعلقة (SS)، وبعض الإضافات، والمواد المساعدة، وآثار معدنية. [Hachem *et al*; 2001]

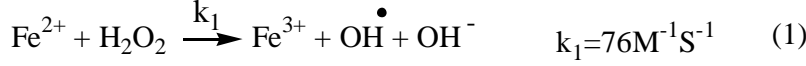
إن هذا التركيب المعقد لمياه الصرف الناتجة عن الصناعات النسيجية وعمليات الصباغة واحتوائها العديد من المركبات العضوية وأنواعاً مختلفة من الأصبغة يجعل من الصعب معالجتها خلال مرحلة واحدة بطرائق المعالجات التقليدية [Chu and Ma;1998].

بينت الدراسات السابقة أن المعالجات التقليدية مثل الترشيح الغشائي، والامتزاز على الفحم الفعال، والتخثير الكيميائي، والمعالجة الحيوية، يمكن أن تزيل بعض أنواع الأصبغة حتى 90% [Poon and Vittimberga; 1981]. وعلى الرغم من تعدد التقنيات إلا أن أياً منها لم يعط نتيجة مرضية. فمن المعروف أن الأصبغة تستعصي على المعالجة الحيوية [Chen *et al.*; 2005]، وتكون الطرائق الأخرى مثل التخثير والامتزاز على الفحم الفعال وغيرها غير فعالة لأنها تنقل الملوثات من شكل إلى آخر (من الشكل المنحل في الماء إلى الشكل الممتز على الفحم أو راسب مع خثارة سلفات الألمنيوم) دون إيجاد حل جذري للمشكلة.

أعطى استخدام تقانات الأكسدة المتقدمة (AOPs) نتائج واعدة في مجال معالجة الملوثات العضوية. تقوم هذه التقانات على استخدام مواد مؤكسدة قوية مثل الأوزون، والماء الأكسجيني، وكاشف الفنتون، بوجود أشعة الـ UV أو بغيابها، تكون هذه المؤكسدة قادرة على توليد جذور هيدروكسيل وتتمتع بقوة مؤكسدة كبيرة (بحدود 2.80V عند $\text{pH}=3$)، وتتميز بعدم انتقائيتها وقدرتها على مهاجمة شريحة واسعة من الملوثات العضوية و المركبات الوسطية الناتجة عن عملية التفكك [Munter; 2001].

تتميز تقانة الفنتون من بين تقانات الأكسدة المتقدمة بالاقتصادية وسهولة التطبيق وعدم الحاجة إلى تجهيزات خاصة. أجري تفاعل الفنتون أول مرة من قبل العالم H.G.H.Fenton عام 1894 لأكسدة حمض المالنك باستخدام مزيج من الماء الأكسجيني وأملاح الحديد (كاشف الفنتون). [Fenton;1894]، ومع ذلك فإن التطبيق العملي لتفاعل الفنتون في المجال البيئي لم يتم إلا في الآونة الأخيرة.

يقوم تفاعل الفنتون على توليد جذور الهيدروكسيل بواسطة التفكك الحفزي للماء الأكسجيني بوجود معدن انتقالي، غالباً شوارد الحديد الثنائي. المعادلة (1):



تمثل المعادلة (1) التفاعل الأساس الذي يتم بواسطته توليد جذور الهيدروكسيل، والتي تبدأ بعد توليدها مباشرة سلسلة من التفاعلات غير الانتقائية لتفكيك المركبات العضوية عبر حذف هيدروجين أو إضافة أكسجين أو جذر هيدروكسيل إلى الحلقة العطرية. [Burbano *et al*; 2005].

تعطي المعادلة (1) فكرة بدائية عن تفاعل الفنتون، ولكن في الواقع يحصل تنافس كبير بين الأصناف الموجودة في الوسط، وتتضمن Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 ، جذور الهيدروكسيل، وجذور البيروهيدروكسيل، والجذور المشتقة من الركازة العضوية.

اقترح هاير- فايس أول آلية لتفاعل الفنتون بعد 40 عاماً من اكتشافه [Haber, Weiss; 1934] ومنذ ذلك الحين تم شرحها بشكل أفضل من قبل آخرين [Barb *et al*; 1951] [Symons and Guttridge;1998].

فضلاً عن التفاعل (1) تتضمن الآلية التفاعلات الآتية:



تعتمد مشاركة كل من المعادلات السابقة في الآلية على ثابت سرعة التفاعل وتراكيز المركبات الموجودة.

يتم في المعادلتين (3)،(2) استهلاك جذور الهيدروكسيل من قبل H_2O_2 , Fe^{2+} وتتولد جذور البيروكسيد HO_2^\bullet من المعادلة (2) والتي يمكن أن تتحول إلى شاردة السوبر أوكسيد الجذري $\text{O}_2^{\bullet-}$ حسب المعادلة (4)، ولكن باعتبار أن pKa لهذا التفاعل يساوي 4.8 فهو مفضل فقط في الوسط القلوي، وينزاح التوازن نحو HO_2^\bullet في الوسط الحمضي. [Chen and Pignatello; 1997]

ينتج الأوكسجين كما في المعادلتين (6)، (5) من تفاعل إما $\text{O}_2^{\bullet-}$ أو HO_2^\bullet مع Fe^{2+} و Fe^{3+} وذلك اعتماداً على pH الوسط. يتشكل أيضاً الأوكسجين حسب المعادلة (9) والتي يتم فيها إعادة تشكيل الماء الأوكسجيني. تتم كذلك إعادة تشكيل الماء الأوكسجيني حسب المعادلة (8) نتيجة اتحاد جذري هيدروكسيل، ولكن بالرغم من ارتفاع قيمة ثابت السرعة لهذا التفاعل إلا أن التفاعلية الكبيرة لجذور الهيدروكسيل و كبر تراكيز المواد العضوية التي تتفاعل معها يجعله غير ملاحظ بشكل واضح.

تعيد التفاعلات (14)،(7)،(6) تشكيل Fe^{2+} وهذا يجعل التفاعل (1) ممكناً من جديد، ومن ثم تزويد الوسط بجذور هيدروكسيل إضافية، ولكن في هذه المرحلة يتم استهلاك كل من Fe^{2+} و OH^\bullet من قبل المركبات الأخرى، ولهذا يكون تركيز جذور الهيدروكسيل في هذه المرحلة أخفض منه عند بداية العملية، عندما توجد في الوسط فقط الركيزة العضوية، Fe^{2+} , H_2O_2 . كما أن جذور الهيدروكسيل لا تهاجم فقط الركيزة العضوية وإنما أيضاً المركبات المتوسطة الناتجة عن عملية التفكيك. وهذا يفسر انخفاض سرعة تفكك الركيزة العضوية بمرور الزمن.

نتيجة حصول هذه التفاعلات بشكل متواز في الوسط فإن تراكيز الماء الأوكسجيني و الحديد الثنائي لا تستنزف بشكل كامل، وتصل بعد فترة معينة من التفاعل تعتمد على نوع الركيزة العضوية و pH الوسط وثوابت سرعة التفاعل للمركبات المشاركة إلى حالة مستقرة كاذبة يتم فيها تفكيك الملوثات بسرعة منخفضة جداً.

مواد البحث و طرائقه

استخدمت عدة أصبغة للدراسة دون تنقية مسبقة بغية دراسة تفاعل الفنتون (الشكل 1).

أصبغة حمضية: Azo carmine B, Calcon, Comassie Brilliant Blue G 250,
Tartrazin Methyl Orange,

أصبغة قاعدية: Methylene Blue, Bismarck Brown

جميعها من شركة Merck.

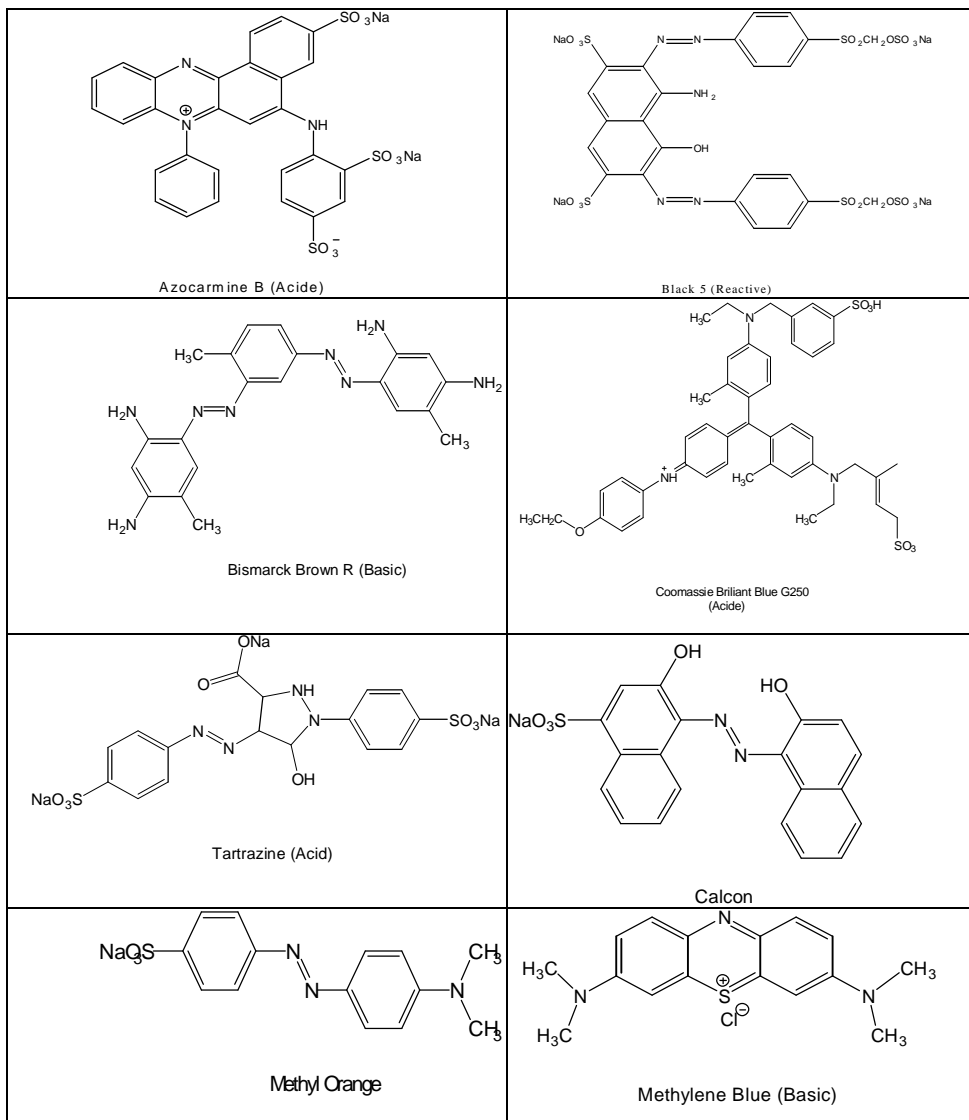
صباغ فعال كيميائياً: Black 5 من الشركة العامة للنسيج.

كبريتات الحديد الثنائي ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، الماء الأكسجيني (30%)، حمض كلور الماء، حمض الكبريت من شركة Merck. برمغنات البوتاسيوم، تيوسلفات البوتاسيوم من شركة Riedel de Haen. يضبط تركيز الماء الأكسجيني بطريقة برمغنات البوتاسيوم في وسط من حمض الكبريت.

طريقة العمل

تضاف الكمية المطلوبة من كبريتات الحديد الثنائي إلى محلول الصباغ ويتم الحجم إلى (500ml)، ثم ينقل المحلول إلى بيشر زجاجي سعة (1000ml) ويحرك بمحرك مغناطيسي مزود بنظام تسخين وحساس حراري. يستخدم حمض كلور الماء لضبط pH الوسط. يضاف بعد ذلك مقدار معلوم من الماء الأكسجيني، وتعد لحظة إضافة الماء الأكسجيني لحظة بداية التفاعل. تؤخذ عينات خلال فترات معينة من التفاعل وتوضع في أريينات سعة 20 ml تحتوي محلول تيوسلفات البوتاسيوم لتنشيط الكمية المتبقية من الماء الأكسجيني وضمان إيقاف التفاعل.

تحلل العينات باستخدام جهاز الامتصاص الضوئي المرئي وفوق البنفسجي من نوع JASCO طراز (V-530). ويحدد محتوى الكربون العضوي (Total Organic Carbon) باستخدام جهاز من طراز Elementar. ويحدد الـ COD (Chemical Oxygen Demand) بطريقة ثاني كرومات البوتاسيوم باستخدام جهاز من نوع Lovibond.



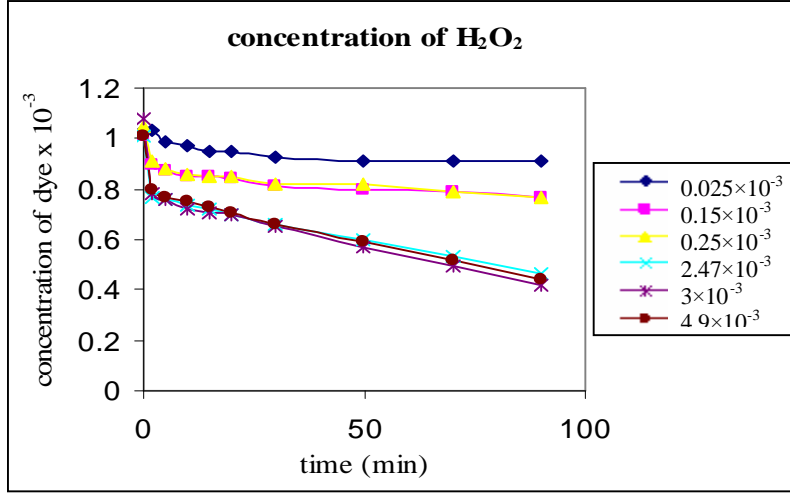
الشكل (1) الصبغ الكيميائية للأصبغة المستخدمة.

النتائج والمناقشة

اختير الصباغ الحمضي Azo carmine B كنموذج للوصول إلى الشروط المثلى لتفاعل الفنتون ثم تطبيقها على بقية الأصبغة.

تأثير تركيز الماء الأكسجيني

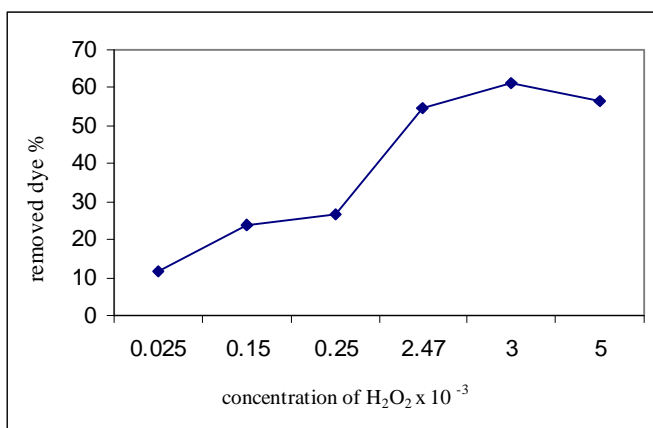
يغير التركيز الابتدائي للماء الأكسجيني بين $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ و $0.025 \times 10^{-3} \text{ M}$ ويثبت تركيز المحلول الصباغي عند 10^{-4} M وتركيز شوارد الحديد الثنائي عند 10^{-4} M ودرجة الحرارة عند 20°C . يبين الشكل (2) تأثير التركيز الابتدائي للماء الأكسجيني في تفكك الصباغ.



الشكل (2) تأثير تركيز الماء الأكسجيني في تفكك الصباغ

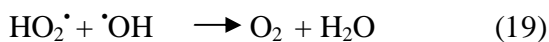
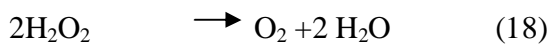
نلاحظ من الشكل (3) ازدياد نسبة تفكك الصباغ من 11.65% إلى 61.11% بازدياد تركيز الماء الأكسجيني من $0.025 \times 10^{-3} \text{ M}$ إلى $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ، ينبع ذلك تناقص نسبة التفكك بازدياد تركيز الماء الأكسجيني.

تتوافق هذه النتيجة مع ما حصل عليه كل من [Marco and Jose;2006] و [Rodrigues;2003].



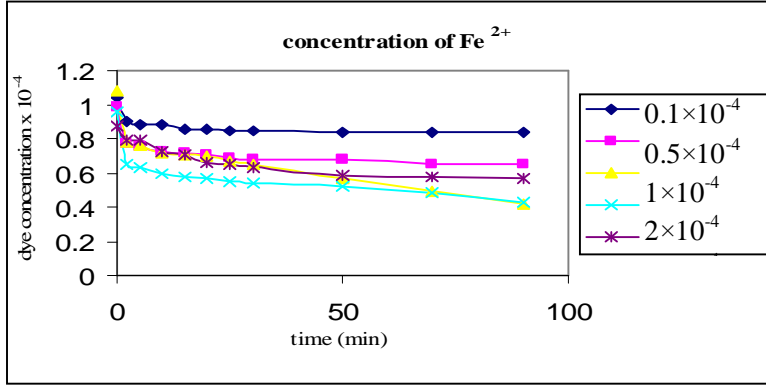
الشكل (3) النسبة المئوية لتفكك الصباغ بدلالة تغير تركيز H₂O₂

ويمكن تفسير ذلك أنه بازدياد تركيز الماء الأوكسجيني يزداد إنتاج جذور الهيدروكسيل المسؤولة بشكل رئيسي عن تفكك المركب، إلا أن الزيادة الكبيرة في تركيز الماء الأوكسجيني تؤدي إلى التفكك الذاتي للماء الأوكسجيني إلى O₂ و H₂O، أو أنه سوف ينافس جزيء الصباغ على جذور الهيدروكسيل كما توضح المعادلات:



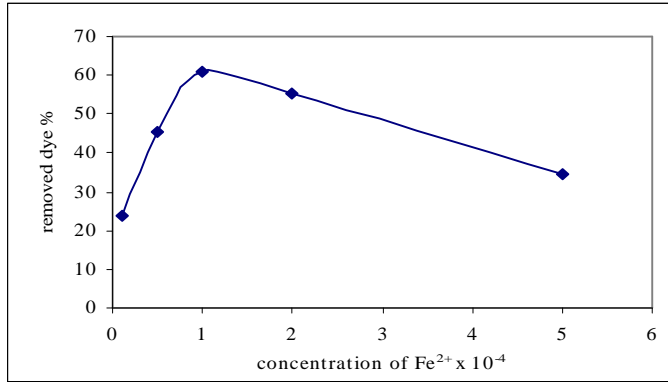
تأثير التركيز الابتدائي لشوارد الحديد الثنائي

أجريت عدة تجارب بغية تحديد تركيز شوارد الحديد الثنائي الأمثل لإجراء تفاعل الفنتون تم فيها تغيير التركيز الابتدائي لشوارد الحديد الثنائي ضمن المجال $(0.1-5) \times 10^{-4}$ M وثبت تركيز الماء الأوكسجيني عند 3×10^{-3} M و pH=3 ودرجة الحرارة عند 20°C وبين الشكل (4) أن تركيز شوارد الحديد الثنائي في تفكك الصباغ.



الشكل (4) تأثير التركيز الابتدائي لشوارد الحديد الثنائي في تفكك الصباغ.

نلاحظ من الشكل (4) زيادة في النسبة المئوية لتفكك الصباغ بزيادة التركيز الابتدائي لشوارد الحديد الثنائي، ولكن هذه الزيادة تصبح طفيفة عند التراكيز الأعلى من شوارد الحديد بحيث يمكن الاستعاضة عن زيادة تركيز شوارد الحديد بزيادة زمن التفاعل، وهذا يزيد اقتصادية العملية لأنه يخفف الحاجة للمعالجات اللاحقة بغية التخلص من الفائض من شوارد الحديد الثنائي.

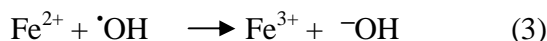


الشكل (5) النسبة المئوية لتفكك الصباغ بدلالة تركيز شوارد الحديد الثنائي

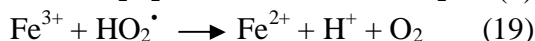
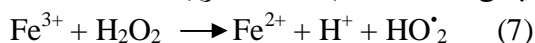
لوحظ انخفاض في نسبة تفكك الصباغ عند إضافة شوارد الحديد الثنائي بتركيز ابتدائي $M(5 \times 10^{-4})$ ويمكن أن يعزى ذلك للأسباب الآتية: [Rodrigues;2003]

1- تشكل راسب في المحلول مما يعيق تفاعل الفنتون.

2- حصول تنافس بين الزيادة من شارد الحديد الثنائي و المركب العضوي على جذور الهيدروكسيل حسب المعادلة:



3- تؤدي الكمية الكبيرة المتشكلة من شوارد الحديد الثلاثي إلى تفكيك الماء الأكسجيني بسرعة كبيرة جداً بحيث لا يمكن الاستفادة منه بالشكل المطلوب:

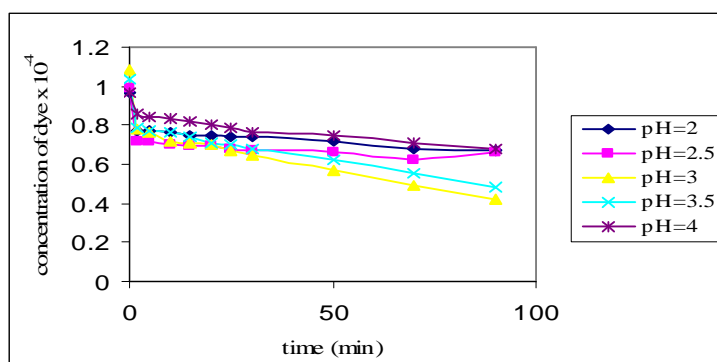


تأثير pH الوسط

أجريت سلسلة من التجارب بهدف دراسة تأثير تغير الـ pH في تفاعل الفنتون، تم فيها تغيير pH الوسط ضمن المجال (2 – 4)، وتثبيت بقية المتغيرات كما يأتي:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{dye}] = 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad t = 20^\circ \pm 2^\circ \text{ C}$$

يعتمد تفاعل الفنتون بشكل كبير على pH الوسط، ويبدو ذلك واضحاً من الشكل (6) الذي يبين تأثير تغير الـ pH في تفاعل الفنتون.



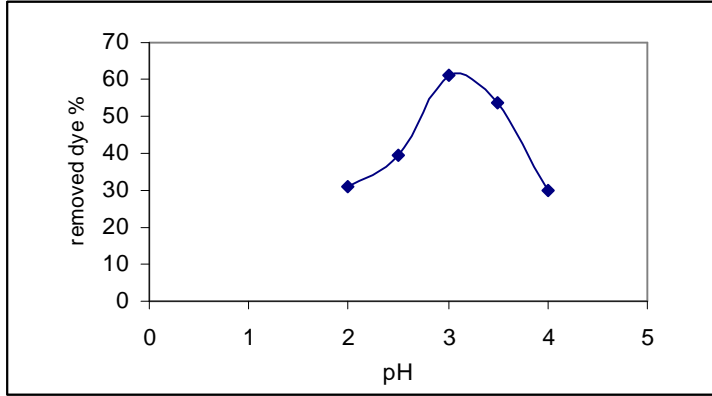
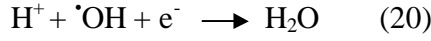
الشكل (6) تأثير الـ pH في تفاعل الفنتون

يوضح الشكل (7) أن الـ pH الأمثل لإجراء تفاعل الفنتون بحدود 3 و يعود ذلك إلى أنه بحدود pH=3 يكون الشكل المسيطر لمعقدات الحديد هو $Fe(OH)^{2+} \cdot (H_2O)_5$ ، والذي يتمتع بأعلى معامل امتصاص للضوء، وأعلى مردود لإنتاج جذور الهيدروكسيل – المسؤولة بشكل رئيسي عن حدوث تفاعل الأكسدة – ضمن المجال 280-370 nm وذلك من بين معقدات الحديد الأخرى. كما يبين الجدول -1-: [Katsumata, *et al.*; 2003]

الجدول (1) مجالات الـ pH التي تسيطر فيها معقدات الحديد المختلفة ضمن المحلول.

Fe specie	pH
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	1-2
$Fe(OH)^{2+} \cdot (H_2O)_5$	2-3
$Fe(OH)_2^+ \cdot (H_2O)_4$	3-4

من جهة أخرى يترسب $Fe(OH)_3$ في الأوساط ذات الـ pH المرتفع، أما في الأوساط ذات الـ pH المنخفض فإن شوارد H^+ تؤدي إلى كبح التفاعل نتيجة تفاعلها مع جذور الهيدروكسيل كما يبدو من المعادلة: [Perez, *et al.*; 2001].

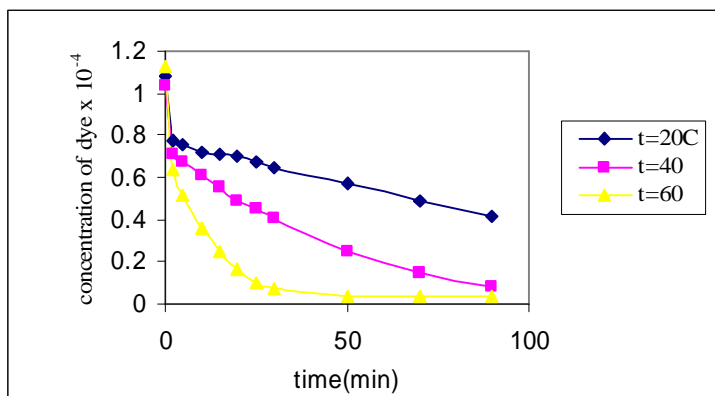


الشكل (7) النسبة المئوية المنوية للصبغ المتفكك بدلالة pH الوسط

تأثير درجة الحرارة

تجرى تفاعلات الفنتون عادة في درجة حرارة الغرفة، ولكن باعتبار أن المياه العادمة الناتجة عن المصانع تكون ذات درجة حرارة بين $60-90^{\circ}\text{C}$ فإنه من الضروري دراسة تأثير درجة الحرارة في تفكيك الصباغ.

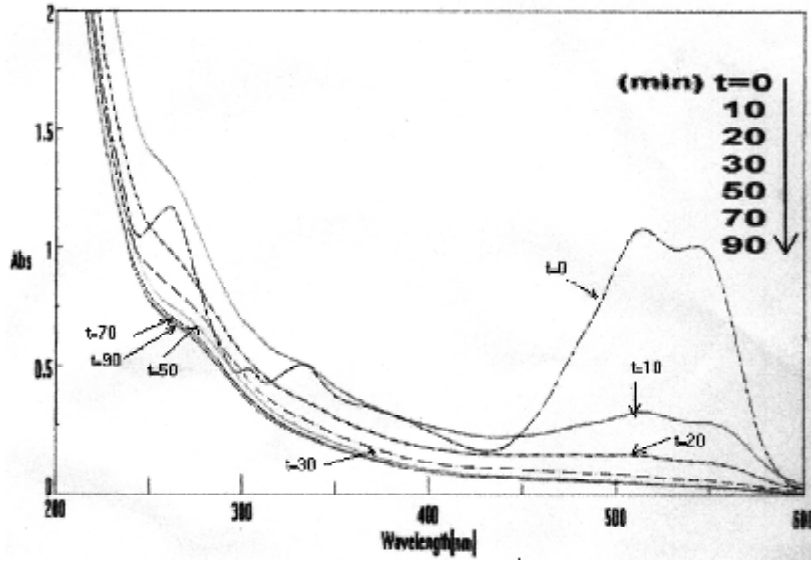
درس تفاعل الفنتون عند درجات الحرارة $(20-40-60^{\circ}\text{C}) \pm 2$ مع تثبيت بقية المتغيرات كما يأتي: $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}^{2+}]=1 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=3 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{dye}]=10^{-4}\text{M}$. يظهر الشكل (8) أن لزيادة درجة الحرارة أثراً كبيراً في زيادة كل من سرعة ونسبة تفكيك الصباغ.



الشكل (8) تأثير درجة الحرارة في تفاعل الفنتون.

دراسة تفكك الصباغ

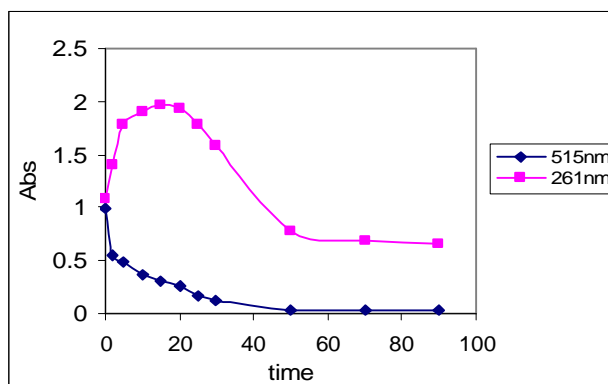
يتألف طيف الـ UV-VIS العائد لصباغ Azo carmine B قبل المعالجة من قمتين أساسيتين، الأولى في منطقة الـ UV (261 nm) والثانية في منطقة الطيف المرئي (515 nm)، وتعود إلى الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ في جزيء الصباغ [Galindo et al.; 2000]. ويبين الشكل (9) أطياف الـ UV-VIS للصباغ في أثناء تفاعل الفنتون بعد تطبيق الشروط المثالية: $t = 60^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=3 \times 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$.



الشكل (9) أطياف الـ UV-VIS لصبغ Azo carmine B خلال تفاعل الفنتون عند الشروط المثالية.

عندما يخضع الصبغ إلى تفاعل الفنتون نلاحظ انخفاضاً سريعاً في شدة امتصاص القمة الموجودة في منطقة الطيف المرئي، في حين تختفي القمة الموجودة في المجال فوق البنفسجي بنسبة أقل وخلال زمن أطول.

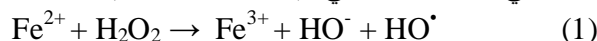
بهدف مقارنة نسبة إزالة اللون (Decolorization) وتفكك الشظايا العطرية (Mineralization)، تم قياس شدة الامتصاص لمحلول صباغي تركيزه $1 \times 10^{-4} M$ عند كل من طولي الموجة 261, 515 nm، عند أزمنة مختلفة خلال تفاعل الفنتون. نلاحظ من الشكل (10) نقطتين أساسيتين:



الشكل (10) الامتصاص بدلالة الزمن خلال تفاعل الفنتون.

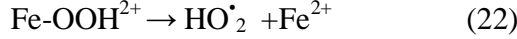
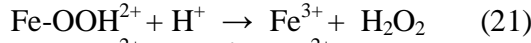
1- إن سرعة ونسبة انخفاض الامتصاص عند طول الموجة 515nm أكبر من تلك العائدة إلى الطول الموجي 261nm. ويمكن تفسير ذلك بأن رابطة -NH- تخضع أولاً لهجوم جذور الهيدروكسيل- المسؤولة بشكل رئيسي عن تفاعل الفنتون- لأنها أسهل تحطيماً من الشطايا العطرية، وينتج عن ذلك تخريب لمنظومة الروابط π المترافقة، ومن ثم زوال اللون، وبعد ذلك يتم تحطيم الحلقات العطرية التي تحتاج إلى وقت أطول [Hachem *et al.*; 2001],[Marco. S, *et al.*; 2006].

2- إن سرعة زوال اللون تكون كبيرة في بداية التفاعل ثم تعاني انخفاضاً بعد بضع ثوانٍ. ويمكن أن يعود ذلك إلى أن تفاعل الفنتون يجري على مرحلتين. افترض [Malik PK, *et al.*; 03] أن تفاعل الفنتون يمكن أن يقسم من الناحية النظرية إلى مرحلتين، تدعى الأولى مرحلة Fe^{2+} / H_2O_2 ، حيث تتشكل جذور الهيدروكسيل في هذه المرحلة من تفاعل شوارد الحديد الثنائي والماء الأكسجيني. ($k = 76 M^{-1}S^{-1}$)



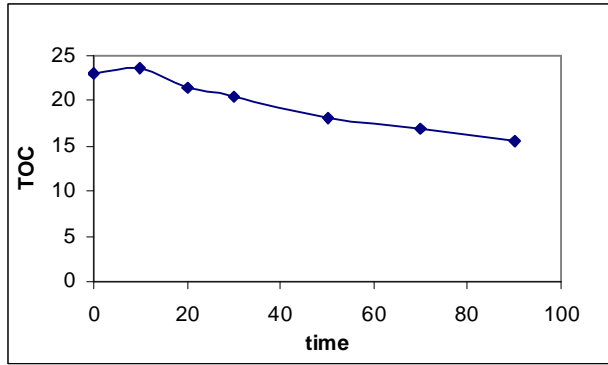
تقوم جذور الهيدروكسيل هذه ذات الفعالية العالية بتحطيم روابط -NH- بسرعة كبيرة مسببة زوال اللون وانخفاض الامتصاص عند 515nm.

تتفاعل شوارد الحديد الثلاثي الناتجة عن المرحلة الأولى مع الماء الأكسجيني معطية جذور البيروهيدروكسيل وشوارد الحديد الثنائي من جديد ($k = 0.01-0.02 M^{-1}S^{-1}$)، وتدعى هذه المرحلة Fe^{3+} / H_2O_2 .



تعاود شوارد الحديد الثنائي الناتجة من المرحلة الثانية التفاعل مع الماء الأكسجيني لإنتاج جذور الهيدروكسيل. تقوم جذور الهيدروكسيل وجذور البيروهيدوكسيل الناتجة من المرحلة الثانية بمهاجمة الصباغ ومتابعة تفاعل الفنتون. تكون سرعة إزالة اللون في هذه المرحلة أبطأ من سرعة إزالة اللون في المرحلة الأولى بسبب بطء إنتاج Fe^{2+} من Fe^{3+} . في حين تكون نسبة تفكك الشظايا العطرية في هذه المرحلة أكبر من المرحلة الأولى.

تدعم دراسة الـ COD و TOC الفكرة السابقة، فقد أظهرت الدراسة أنه بعد 50min تكون النسبة المئوية لإزالة اللون 96.46%، في حين تكون النسبة المئوية لانخفاض الـ TOC بحود 31.2 % والنسبة المئوية لانخفاض الـ COD هي 41.1 % فقط.



الشكل (11) تغير الـ TOC (mg/lit) بدلالة الزمن.

يعبر حركياً عن معادلة سرعة تفكك الصباغ بواسطة تفاعل الفنتون بالشكل الآتي

$$-d[\text{Dye}]/dt = k[\text{Dye}][\text{OH}^\bullet] \quad [\text{Malic and saha}; 2003]$$

تدل المعادلة على تفاعل من المرتبة الثانية، ولكن يكون تركيز جذور الهيدروكسيل في المرحلة الأولى من التفاعل ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) كبيراً، بحيث يمكن اعتبار التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة [Galindo et al.; 2000]، وتكتب معادلة السرعة على النحو:

$$-d[\text{Dye}]/dt = k'[\text{Dye}]$$

تكون هذه المرحلة، كما ذكرنا سابقاً، سريعة ويحصل فيها إزالة نسبة كبيرة من الصباغ خلال فترة وجيزة. أما في المرحلة الثانية (Fe^{3+}/H_2O_2) فيكون التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للصباغ، وتكون هذه المرحلة هي الأبطأ.

دراسة تفكك نماذج من الأصبغة

طبقت الشروط المثلى التي توصلنا إليها نتيجة إخضاع صباغ Azocarmine B لتفاعل الفنتون على الأصبغة المذكورة في الشكل 1- ووجد أن النسب المئوية لإزالة لون الأصبغة تتبع الترتيب الآتي:

Black 5 > Methyl Orange > Tartrazine > Methylene Blue > Azocarmine B > Calcon > Bismarck Brown > Coomassie Brilliant Blue

أما الزمن المستهلك لتفكيك الصباغ فلا يتبع الترتيب نفسه، حيث تحتاج بعض الأصبغة إلى قرابة 50min للحصول على نسبة تفكيك جيدة، في حين يتحطم بعضها الآخر في أقل من 10 min، وذلك على النحو:

Black 5 < Tartrazine < Calcon < Methylene Blue < Azocarmine B = Methyl Orange Bismarck Brown < Coomassie Brilliant Blue.

الجدول (2) النسب المئوية للتخفيف وإزالة اللون للأصبغة المدروسة.

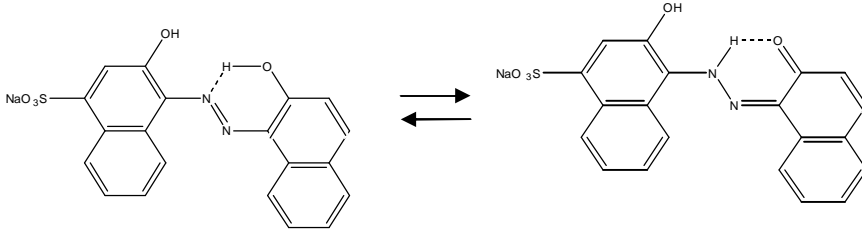
الصباغ	حمضي					قاعدي		فعال
	Azo carmine B	Methyl Orange	Tartrazine	Calcon	Coomassie Brilliant Blue G250	Bismarck Brown Y(G)	Methylene Blue	Black 5
النوع	Azo	Azo	Azo	Azo	Triphenyl	Diazo	Thiazine	Diazo
فهرس اللون	50090	13025	19140	15705	42655	21010	52030	20505
النسبة المئوية لإزالة اللون %	96.46	99	98.2	96	63.63	74.07	97.78	99.99
TOC removal %	31.2	37.56	37.48	36.46	3.97	20.96	36.1	15.85
الزمن* (min)	50	50	15	30	90	50	30	20

- تمت إطالة زمن التفاعل أكثر من الزمن اللازم لإزالة اللون من أجل زيادة النسبة المئوية لتفكيك الصباغ (خفض الـ TOC).

تكون زمر -NH- و -N=N- أكثر المواقع عرضة لحدوث التفكك، حيث تكون الكثافة الإلكترونية عالية فوق ذرة الأزوت، كما أن الكترونات π العائدة للرابطة -N=N- ضعيفة الارتباط بذرة الأزوت وأكثر انتشاراً على طول الجزيء وهذا يجعلها عرضة للهجوم الإلكتروني [Chu, et al., 1998].

يتميز صباغ Black 5 بسرعة تفكك عالية بفضل وجود زمرة أزو قادرة على تشكيل متماكبات توتومترية ينتج عنها تشكل مجموعات -NH، فضلاً عن قدرة مجموعات السلفون على تثبيت الشكل الأميني، وزيادة انحلالية الصباغ وهذا يؤثر كثيراً في فعالية تفاعل الفنتون [هاشم وآخرون، 2005].

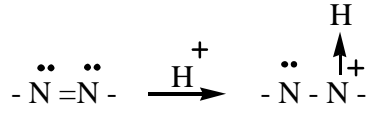
ينطبق الأمر نفسه على صباغ Calcon حيث يتم تحطيم الصباغ عند زمرة -NH التي تتشكل نتيجة تشكل متماكبين توتوميريين كما يظهر في الشكل (12):



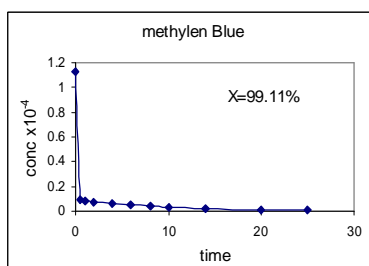
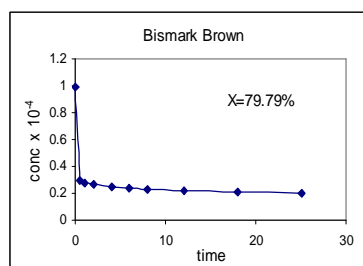
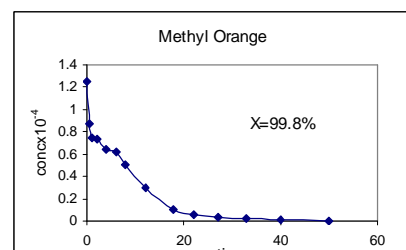
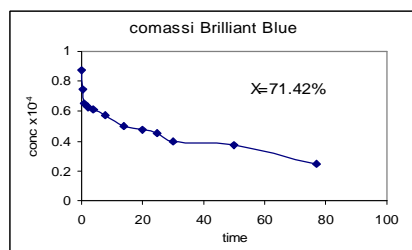
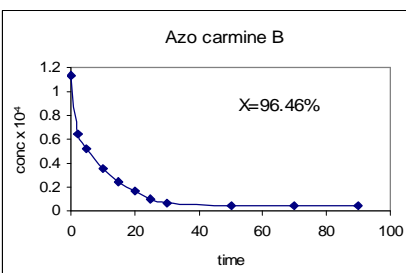
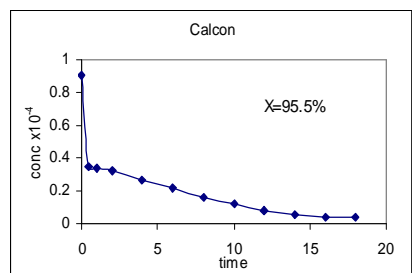
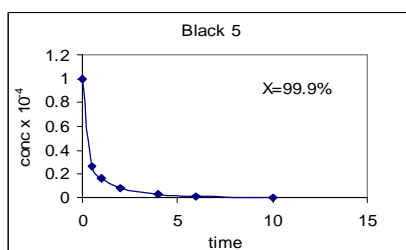
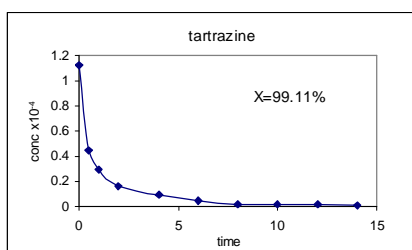
الشكل (12) تشكل مماكبي Calcon

يحتوي صباغ Azocarmine B بالأساس زمرة -NH- ولذلك تكون نسبة تفككه مرتفعة، ولكن سرعة تفككه منخفضة، وقد يعود ذلك إلى بنية الهيكل الكربوني ووجود أكثر من حلقتين عطريتين متكافئتين مرتبطة بحلقة غير متجانسة شرجية.

تعدُّ نسبة تفكك صباغ Bismark Brown منخفضة بالمقارنة مع بقية الأصبغة المدروسة، وذلك لأنه عند قيم pH منخفضة قد تؤثر شوارد الهيدروجين في المنظومة المترافقة لأصبغة البولي أزو بتشكيل أمينات ذات شحنة موجبة، وهذا يقلل الكثافة الإلكترونية لزمرة الأزو مما ينعكس على قدرتها على الدخول في التفاعلات الإلكتروفيلية التي تتضمن جذوراً حرة [Chu, et al.; 1998].

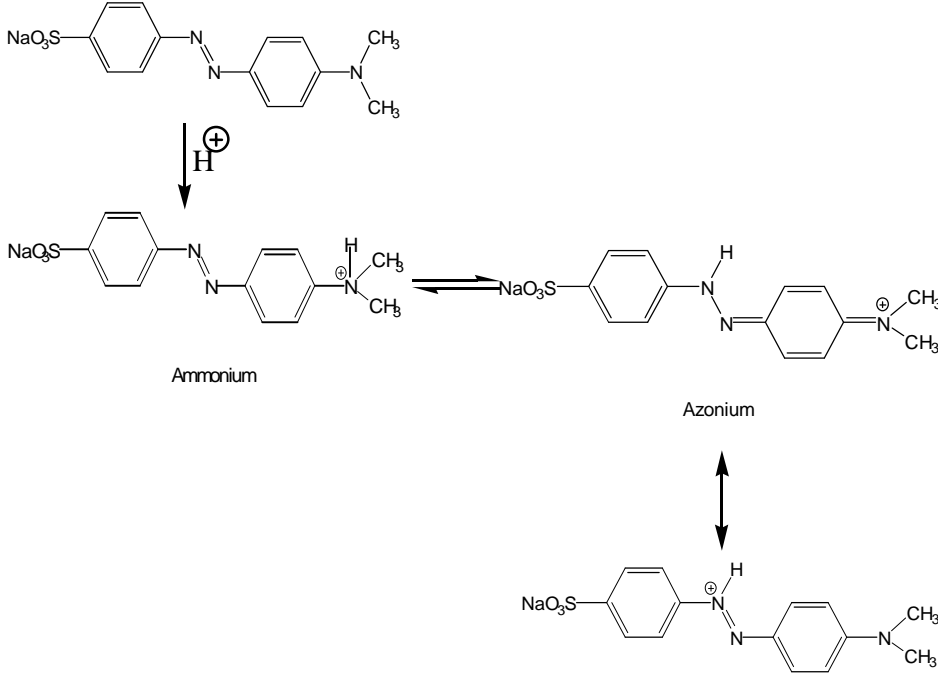


فضلاً عن انحلالية صباغ Bismark Brown ليست عالية و هذا ينعكس سلباً على فعالية تفاعل الفنتون.



الشكل (13) نتائج تفكك الأصبغة المدروسة. X = Decolorization %

تكون نسبة تفكك صباغ Methyl Orange مرتفعة في حين سرعة تفككه منخفضة، ويمكن توضيح ذلك بتغير بنية المركب في الوسط الحمضي، حيث تحصل برتية يتشكل بنتيجتها مماكبين أمونيوم – آزونيوم و يكون الشكل الأخير أكثر ثباتاً بواسطة الطنين [Galindo and Kalt. 1998]:



الشكل (14) مماكبي أمونيوم – آزونيوم لصباغ Methyl Orange

مقارنة نسبة إزالة لون الأصبغة المدروسة باستخدام تقانة الفنتون والأكسدة الضوئية

المحفزة بوجود أكسيد التيتانيوم

تتشارك تقانات الأكسدة المتقدمة (AOPs) في اعتمادها على جذور الهيدروكسيل كمؤكسد قوي لتفكيك الملوثات العضوية، ولكنها تختلف في طرائق توليد جذور الهيدروكسيل. تجري

بعض هذه الطرائق في وسط متجانس، ومنها تقانة الفنتون ($Fe^{2+} + H_2O_2$) والتي تعد من أقدم التقانات، ويتم بعضها الآخر في وسط غير متجانس، مثل الأكسدة الضوئية المتقدمة بوجود أكسيد التيتانيوم (يمكن أن يكون معلق أو محملاً على دعامة صلبة) وأشعة الـ UV-A ($300 < \lambda < 400$)، مما يمكن من الاستفادة من الأشعة الشمسية.

الجدول (3) مقارنة تقائتي الفنتون و (UV/TiO_2)

الصباغ		حمضي					قاعدي		فعال
		Azo carmine B	Methyl Orange	Tartrazine	Calcon	Coomassie Brilliant Blue G250	Bismarck Brown Y(G)	Methylene Blue	Black 5
تقانة الفنتون	إزالة اللون %	96.46	99	98.2	96	63.63	74.78	97.78	99.99
	الزمن (min)	50	50	15	30	90	50	30	20
$(TiO_2/UV)^*$	إزالة اللون %	46.88	23.38	12.65	24.04	36.01	76.65	66.04	63.23
	الزمن (hour)	6	6	6	6	6	6	6	6

* [هاشم و آخرون، 2004]

نلاحظ من الجدول (3) أن تقانة الفنتون تتفوق على تقانة (UV/TiO_2) في نسبة إزالة اللون (dechlorization)، وفي اختصار الزمن اللازم للتفاعل. ويعود ذلك إلى أن نسبة إزالة اللون في تقانة (UV/TiO_2) تعتمد على مدى امتزاز الصباغ على سطح أكسيد التيتانيوم، وتزداد بازديادها. تتوقف قدرة الصباغ على الامتزاز على بنيته الكيميائية مما يفسر تباين نسب إزالة اللون للأصبغة المختلفة وانخفاضها مقارنة مع تفاعل الفنتون.

تكون مرحلة امتزاز الصباغ على سطح أكسيد التيتانيوم هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل بوصفها المرحلة الأبطأ. كما أن إنتاج جذور الهيدروكسيل يمر عبر عدة مراحل ليتولد أخيراً من أكسدة جزيئات الماء الممتزة على سطح أكسيد التيتانيوم بواسطة الثقوب الموجبة h^+ الناتجة عن تحفيز سطح نصف الناقل بأشعة الـ UV-A، والتي تكون نفاذيتها محدودة خلال المحلول بسبب وجود الأصبغة المدروسة، ولهذا تكون تقانة (UV/TiO_2) أبطأ من تقانة الفنتون حيث تتولد جذور الهيدروكسيل مباشرة من تفاعل H_2O_2 و Fe^{2+} ، مما يؤدي إلى أكسدة سريعة للأصبغة [Arslan and Balcioglu;2001].

الاستنتاجات

- أثبت تفاعل الفنتون كفاية عالية في إزالة لون محاليل الأصبغة (Decolorization), $[Dye]=10^{-4}M$ خلال زمن قصير نسبياً، وذلك بعد تطبيق الشروط المثلى: $[Fe^{2+}]=10^{-4}M, [H_2O_2]=3*10^{-3}M, pH=3, t=60^{\circ}C$.
- يمر تفاعل الفنتون بمرحلتين: الأولى (Fe^{2+}/H_2O_2) وهي المرحلة الأسرع، ويتبع التفاعل فيها المرتبة الأولى الكاذبة، والثانية مرحلة (Fe^{3+}/H_2O_2) وتكون أبطأ من المرحلة الأولى ويتبع التفاعل المرتبة الأولى بالنسبة للصبغ.
- يتم تحطيم الأصبغة (Mineralization) بشكل جزئي باستخدام تفاعل الفنتون، حيث لوحظ انخفاض قيمة الـ TOC بنسب تتراوح بين 15.8-37.5% من أجل محاليل الأصبغة المدروسة. وبهدف زيادة هذه النسبة نقوم حالياً بدراسة تفاعل الفوتو- فنتون فقد لوحظ أن تشعيع تفاعل الفنتون يزيد نسبة تحطيم الأصبغة، بسبب توليد المزيد من جذور الهيدروكسيل، والإرجاع الضوئي لشوارد الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي.

المراجع REFERENCES

- Arslan, I and Balcioglu, I. A. (2001). "Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media" *color. Technol.* 117
- Barb, W. G., Baxendal, J. H., George, P. and Hargave, K. R. (1951). "Reaction of ferrous and ferric ion with hydrogen peroxide" (Parts I-II). *Trans. Faraday soc.* 47, 462-500, 591-616.
- Burnardo, A. A., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T. and Richardson, T. L. (2005). "Oxidation kinetic and effect of pH on degradation of MTBE with Fenton reagent" *Water Research* 39, 107-118.
- Chen, R. and Pignatello, J. J. (1997). "Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds" *Environ. Sci. Technol* 31, 2399-2406.
- Chen, X., Shen, Z., Zhu, X., Fan, Y. and Wang, W. (2005). "Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration". *Water SA Vol.13 No. 1 January.*
- Chu, W. and Ma, C. W. (1998). "Reaction Kinetics of UV-Decolourization for Dye Materials" *Chemosphere*, Vol. 37, No. 5, pp. 961-974, 1998.
- Fenton, H. J. (1884). "Oxidation properties of the system H₂O₂ / Fe²⁺ and its application". *J. Chem, Soc* 65, 899.
- Galindo, C., Jacques, P. and Kalt, A. (2000). "Photodegradation of aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigation. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 130, 35-47.
- Galindo, C. and Kalt, A. (1998). " UV-Oxidation of Monoazo Dye in Aqueous Media: A Kinetic Study". *J. Dye and Pigments.* 40, 27-35.
- Haber, F. and Weiss, J. (1894) "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferrous salts" *Proc. Roy. Soc. London. Ser.A.* 147(861), 899-910.
- Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O. and Bouchy, M. (2001). "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process." *Dye and Pigments* 49, 117-125.
- Herenda, J. B., Torregrosa, J., Dominguez, J. R. and Peres, J. R. (2001). "Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton reagent" *Chemospher* 45, 85-90.

- Katsumata, H., kawabe, S., Kaneco, S., Suzuki, T. and Ohta, K. (2004). "Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction", *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 162, 297-305.
- Malik, Pk., Saha, Sk. (2003). "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst". *Separation and Purification Technology*. 31, 241-50.
- Marco, S. ucas and Jose, A. Peres. (2006). "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation" *Dyes and Pigments* 71, 236-244.
- Mishara, G. and Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatments for textile effluent" *Colourage* 10, 35-38.
- Murter, R. (2001). "Advanced Oxidation Processes- current status and prospects". *Proc.Estorian. Acad. Sci. Chem* 50. 2, 59-80.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J. (2001). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents" *Water Research* 36, 2703-2710.
- Poon, C. and Vittimberga, B. M. (1981). "UV photo-decomposition of color in dyeing wastewater, industrial waste" *Preceding of 13 th Mid-Atlantic Conference* 427-433.
- Rodriguez, M. (2003). "Fenton and UV-VIS based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation mineralization and biodegradability enhancement". Ph.D thesis, University of Barcelona.
- Sahunin, C., Kaewboran, J. and Hunson, M. (2006). "Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ reagent" *ScienceAsia* 32, 181-186.
- Symons, M. C. R. and Gutteridge, .J. M. C. (1998). "Free radical and ion: chemistry, biology and medicen" *Oxford Science Publications, London*.
- هاشم، المنجد، قره بيت، عيسى. (2004). "التخلص من الأصبغة الملوثة للمياه الصناعية بواسطة إزالتها بالحفز الضوئي لثنائي أكسيد التيتانيوم في محلول معلق" *مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 20 العدد الأول*.