دراسة تفكيك بعض الحموض الفينولية في مياه صرف معاصر الزيتون بأشعة UV بتحفيز TiO_2

«الجزء الثالث»*

عامر حفي ومحمد شهير هاشم و محمد علي المنجد
وفرانسوا قره بيت

قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق

تاريـخ الإيداع 2003/10/25
قبل للنشـر في 2004/02/08

الملخص

تحتوي مياه الصرف الناتجة عن الصناعات الغذائية مثل صناعة استخراج زيت الزيتون على تراكيـز عالية من المركبات الفينولية المقاومة للمعالجة الحيوية ولذلك اقترح استخدام تقانات الأكـسدة المتقدمـة لحل هذه المشكلة.

أجريت تجارب التحطيم الضوئي الحفزي على الحموض الفينولية:

(*p*-Hydroxybenzoic acid, Dihydroxybenzoic acid, gallic acid, vanillic acid, syringic acid)

وذلك بوجود TiO_2 المنضد على صفيحة زجاجية. درست الخواص الامتزازية والحركية الكيميائيـة للتفاعل ووجد أنه من المرتبة الأولى الكاذبة من أجل جميع المركبات، كما قورن بين قابليـة المركبـات للتحطيم وبين بناها الكيميائية ووجد أن المركبات تخضع للترتيب Di-HBA < GA < p-HBA ≈ SA ≈ VA من حيث سرعة تفاعلها.

درس تأثير كل من pH الوسط وتغير التركيز الابتدائي في سرعة تحطيم مركب p-HBA ووجـد أن سرعة التفاعل تعتمد على pH الوسط وعلى التركيز الابتدائي للمركب المدروس. كما أن إضـافة المـاء الأكسجيني أو الأكسجين الجزيئي يزيد من نسبة التحطيم.

الكلمات المفتاح: الفينولات، التحطيم، الحفز الضوئي، حركية، ماء أكسجيني، معالجة المياه.

---

* الجزء الأول: شهير محمد هاشم وآخرون، Dyes and Pigment,49 ,125-117 (2001)
الجزء الثاني: شهير محمد هاشم وآخرون، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية (قيد النشر)

Photocatalytic degradation of phenolic acids In olive mills wastewater

«Part3»*

A. Hakki., C.Hashem, A.Monajed, F.Karabet,

Chemistry Department-Faculty of sciences-Damascus university

Received 25/10/2003
Accepted 08/02/2004

ABSTRACT

Phenolic compounds are known to be present in high concentration in various of agro industrial wastes such as olive mill wastewater. As they are highly biorecalcitrant a possible treatment by Advanced Oxidation Processes has to be investigated.

The photocatalytic degradation of the phenolic acids *p*-Hydroxybenzoic acid, Dihydroxybenzoic acid, gallic acid, vanillic acid, syringic acid) in the presence of TiO_2 deposit on a glass plate has been reported. A comparison for the adsorption properties and the kinetics of reaction have been studied. The kinetics were found to be first order for all compounds and were compared with the compounds' structures. The reaction rate for the compounds was found as the order Di-HBA < GA < p-HBA ≈ SA ≈ VA.

The influence on the photdegradation rate of various parameters as pH, and substrate's concentration was studied for *p*-Hydroxybenzoic acid only. It was found that the reaction is pH and substrate's concentration dependence.

A removal efficiency (50-70%) was determined after 5hr using UV-lamp (15W- λ=360nm) and it increased up to 95% when H_2O_2 was added.

Key words: Phenolic compounds, Degradation, Photocatalytic, Kinetics, Hydrogen peroxide, Wastewater treatment

Part1 : Hashem, C .*et al*., Dyes and Pigments 49, 117-125 (2001).*
Part2 : Hashem, C .*et al*., Damascus university Journal for the Basic sciences. (under publishing)

المقـدمـة

تعد صناعة استخراج زيت الزيتون من الصناعات الشائعة في بلدان حوض البحر المتوسط، ومع تزايد الوعي الصحي ازداد الطلب العـالمي علـى زيـت الزيتون ومن ثم على صناعة استخراج هذا الزيت، فقد تزايد الاستهلاك العالمي له من 1508 ألف طن في عام 1970 حتى 1777 ألف طن عام 1995 وهـو في نمو متسارع حتى اليوم [1].

وعلى الرغم من الأهمية الاقتصادية لهذه الصناعة إلا أنها تسبب مشكلة بيئية حقيقية بسبب احتواء المياه الناتجة عنها والمسماة مياه الجفتة على حمل عضوي عالٍ وبالأخص من المركبات الفينولية [2]. ومع أن سمية المركبـات الفينوليـة ليست شديدة الخطورة بالمقارنة مع المبيدات أو المعادن الثقيلة، إلا أن وجودهـا بتراكيز عالية يعيق المعالجة الحيوية الاعتيادية للمخلفات المائية[3,4].

تستخدم عادة الطرائق الكيميائية والفيزيائية التقليدية مثل ترسيب الملوثـات العضوية، أو امتزازها على الفحم الفعال أو غيره من المواد المازة، إلا أن ذلك سوف ينتقل بالمشكلة من شكل إلى آخر يتمثل في صعوبة التخلص من الراسب الناتج أو تجديد المادة المازة [5,6]، أضف إلى ذلك إمكانية تشكيل مركبات أكثر خطورة من المركبات الأصلية مثـل مـشتقات البنـزن الكلوريـة المـسببة للسرطانات إذا ما استخدمنا الكلور كعامل مؤكسد للتخلص من هذه الملوثات [7]
.

تعد تقانات الأكسدة المتقدمـة (Advanced Oxidation Processes AOPs) والتي تلقى اهتماماً واسعاً في هذه الأيام، إحدى الطرائق المرشحة لحل مثل هذه المشكلة [8]. فقد بينت الدراسات أن لها فعالية كبيرة في التخلص من العديد من الملوثات العضوية مثل الأصبغة والمبيدات والمركبات العطرية عامـة [9,10]. تعتمد جميع تقانات الأكسدة المتقدمة على توليـد جـذور الهيدروكـسيل $OH^{\bullet}$ [11,12]، تملك هذه الجذور كمون أكسدة 2.8V+ يجعلها كمؤكسد أقوى حتـى من الأوزون الذي يملك كمون أكسدة2.07V + [13].

ويلخص الجدول (1) الآتي هذه التقانات:

الجدول (1) تقانات الأكسدة المتقدمة

التفاعلات	الكاشف المستخدم
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$	كاشف فنتون / H_2O_2
$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2$	أوزون / H_2O_2 أو هيدروكسيد
$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2$	أوزون / UV
$H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet}$	UV / H_2O_2
$TiO_2(h^+) + H_2O + h\nu \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet} + H^+$	حفاز ضوئي / TiO2 / UV

$$TiO_2(h^+)+OH^-+h\nu \rightarrow TiO_2 + HO^\bullet$$

تتميز كل من طريقتي:

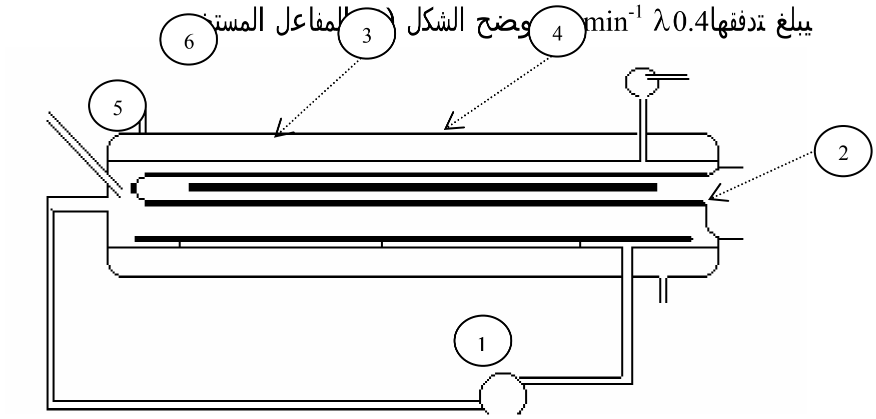
1 ـ الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة بوجود أنصاف النواقل

2 ـ الأكسدة الضوئية المتجانسة بواسطة تفاعل الفوتو ـ فينتون

بقابلية أكثر للتطبيق من الناحية العملية وذلك لأن أشعة الشمس قادرة على تزويدهما بالطاقة اللازمة [3]. إلا أن من مساوئ طريقة الفوتو-فينتون تشكل مركبات وسطية مثل الحموض الكربوكسيلية التي تتفاوت في قابلية استمرار تحطيمها [14] لذلك وقع اختيارنا على تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة بوجود أنصاف النواقل، ونظراً لما يتمتع به TiO_2 من ثباتية عالية وعدم سمية فهو أفضل أنصاف النواقل لهذه العملية .[15]

مواد البحث وطرائقه

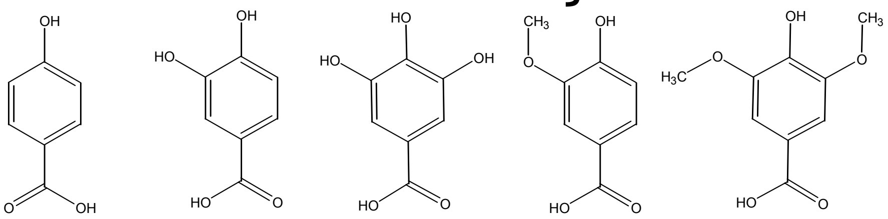
صممنا لهذا البحث مفاعلاً زجاجياً (Pyrex)، سعة 1000 ml أسطواني الشكل مزوداً بجدار زجاجي مزدوج للحفاظ على درجة حرارة ثابتة في أثناء التفاعل، يزود بالأشعة اللازمة من مصباح (λ=360nm Hitachi 15W) يوضع داخل المفاعل بشكل محوري بواسطة كُم زجاجي شفاف لطول الموجة المطلوب. وتوضع أسفل منه صفيحة زجاجية $48 \times 3.8\ cm^2$ منضداً على سطحها (0.375g) من TiO_2 (Degussa P25). يشبع جو المفاعل بالهواء الجوي بعد تخليصه من غاز CO_2 وذلك بإمراره على حبيبات KOH بواسطة مضخة هوائية وتضبط درجة الحرارة عند (25 ± 1°C) باستخدام ترموستات. يدور 0.6ℓ من محلول المركب الفينولي داخل الجهاز باستمرار بواسطة مضخة يبلغ تدفقها $0.4\lambda\ min^{-1}$ ويوضح الشكل (1) المفاعل المست



الشكل (1) مفاعل التحطيم الضوئي الحفزي
1 مضخة مائية، 2 الصفيحة الزجاجية، 3 المصباح، 4 الكم الزجاجي،
5 مدخل للهواء القادم من مضخة هوائية، 6 مدخل ماء التبريد

يشغّل المفاعل لمدة سبع ساعات تتضمن في البدء ساعتين دون تشعيع لضمان حدوث الامتزاز. يؤخذ كل 30 min عينة مقدارها 3 ml وتمدد حتى 25 ml بالماء المقطر، ثم تقاس شدة الامتصاص عند طول الموجة الأعظمي باستخدام جهاز امتصاص ضوئي مرئي وفوق بنفسجي من نوع Jasco، ويحسب التركيز بالإسقاط على منحني معياري [16].

المواد المستخدمة



p-hydroxybenzoic acid — p-HBA; 3,4-dihydroxybenzoic acid — Di-HBA; Gallic acid — GA; Vanillic acid — VA; Syringic acid — SA

SA, VA, Di-HBA من شركة Merck

GA من شركة BDH

p-HBA من شركة Riedel

الماء الأكسجيني (35% W/W) من شركة Fluka. يضبط pH الوسط باستخدام (HCl 0.1N) أو NaOH (0.1N) بواسطة جهاز Orian A420. ويستخدم جهاز HAMILTON لتقطير الماء المستخدم في تحضير المحاليل.

استعملنا ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium Dioxide P25 Degussa والحاوي على 70% من الشكل anatase وفقاً للشركة الصانعة [17]، تأخذ الجسيمات البدائية في المسحوق الجاف تقريبا شكلاً كروياً يبلغ قياسها 20nm، وأجرينا قياساً لمساحة السطح النوعي بواسطة امتزاز N_2 عند الدرجة 77 K على جهاز Gemini 2375 V5 Instrument ID 1476 وبلغت المساحة m^2g^{-1} 48.3.

طريقة تحضير الصفيحة: تعالج الصفيحة الزجاجية قبل ترسيب المحلول المعلق عليها بالرمل للحصول على سطح خشن مما يزيد من التصاق الحفاز على سطحها بالإضافة إلى زيادة سطح التماس مع المحلول، ثم تغسل بالماء المقطر وتعالج ثانية بمحلول قلوي من NaOH وذلك بهدف زيادة مجموعات OH الحرة على سطح الصفيحة الزجاجية. يحضر

محلول معلق من ثنائي أكسيد التيتانيوم في الماء المقطر بتركيز (7.5g/L)، وتعدل قيمة الحموضة لهذا المحلول إلى قرابة pH= 3، يترك المحلول المعلق في تحريك مستمر باستخدام جهاز تحريك بالأمواج فوق الصوتية، يصب حجم محدد بدقة (50 ml) من المحلول المعلق (أي ما يعادل 0.375 g من TiO_2) على الصفيحة الزجاجية، ثم تترك لتجف عند درجة حرارة الغرفة، ثم تُدخل إلى فرن مبرمج للتجفيف عند الدرجة 100 C^o لمدة ساعة والتسخين عند الدرجة 475 C^o لمدة أربع ساعات. يحدث خلال التسخين تفاعل ما بين مجموعة OH من طبقة الحفاز السطحية والداعم الزجاجي ينتج عنه خسارة جزيء ماء. وتتشكل جسور أكسجينية، وهكذا تزداد درجة التصاق الحفاز على الصفيحة الزجاجية [18].

التفاعلات الحاصلة وفقاً للمراجع:

عند تشعيع سطح حفاز TiO_2 بإشعاع يتمتع بطاقة تساوي (3.2 eV) أو أكبر منها، تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل مكونة ثنائية (إلكترون – ثقب) على هذا السطح [19] حسب المعادلة:

$$TiO_2 + h\nu(UV) \rightarrow TiO_2(e^-,h^+) \qquad (1)$$

يتبع هذا التشكل انتشار سريع لحاملات الشحنة على سطح حبيبات الحفاز. تشارك كل من الإلكترونات والثقوب بتفاعلات أكسدة-إرجاع ينتج عنها تحطم كامل للمركبات العضوية وفقاً لما يأتي [20]:

- عند حزمة التكافؤ:

تحدث تفاعلات أكسدة ناتجة عن انتقال إلكترون من RX (الملوث العضوي) وجزيئات الماء H_2O وشوارد الهيدروكسيل OH^-:

$$TiO_2(h^+) + RX_{ads} \rightarrow TiO_2 + RX^{\bullet+}_{ads} \rightarrow \text{oxidation of RX} \qquad (2)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + H^+ + HO^{\bullet}_{ads} \qquad (3)$$

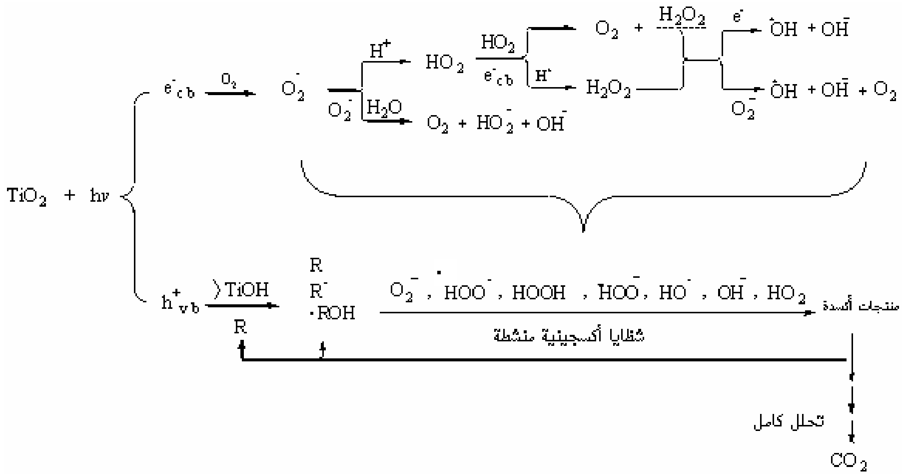
$$TiO_2(h^+) + HO^-_{ads} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ads} \qquad (4)$$

- عند حزمة التوصيل:

يشارك الأكسجين الجزيئي بتفاعلات انتقال إلكترون من حزمة التوصيل للحفاز وفق التفاعل:

$$O_2 + TiO_2(e^-) \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet-} \qquad (5)$$

يمكن لأنيون السوبر أكسيد الجذري المتشكل أن يدخل بتفاعلات عدة مشكلاً العديد من الجذور الفعالة [21] كما هو موضح في الشكل (2):



الشكل (2) التفاعلات الجارية على سطح أكسيد التيتانيوم

تعد جذور الهيدروكسيل مؤكسدات قوية للمركبات العطرية حيـث تـشير الأدبيـات [20,22] إلى أن الخطوة الأولى في التفكك الضوئي المحفز للعطريات هي تشكيل مشتقات ضم الهيدروكسيل.

بينت العديد من الدراسات [23,24] أن تغطية سطح TiO2 تعتمد اعتماداً كبيراً علـى pH الوسط. وهذا يعني تأثيراً كبيراً لـ pH المحلول فـي سـرعة التفاعـل، حيـث إن حركية تفاعل التحطيم للمركبات العضوية تخضع لقانون لانغومير-هنشلوود Langmuir-Hinshelwood الذي تدخل فيه التغطية السطحية في عبارة السرعة:

$$r = k\,\theta_{OH}\,\theta_{p\text{-}HBA} \qquad (6)$$

حيث: k: ثابت السرعة.

θ_{OH}: التغطية السطحية بجذور الهيدروكسيل.

$\theta_{p\text{-}HBA}$: التغطية السطحية بالمركب الفينولي.

ويمكن التعبير عن التغطية السطحية بالعلاقة الآتية، لأن الأكـسجين الممتـز يعطـي بالكامل جذور الهيدروكسيل:

$$\theta_{OH} = K_{O2}P_{O2}/(1+ K_{O2}P_{O2}) \qquad (7)$$

$$\theta_{p\text{-}HBA} = KC/(1+KC+\sum_i K_i[I_i]) \qquad (8)$$

حيث: P_{O2}: الضغط الجزئي للأكسجين.

C: تركيز المركب المدروس

K: ثابت توازن امتزاز المركب المدروس

K_i: ثابت توازن امتزاز المركبات الوسطية

K_{O2}: ثابت توازن امتزاز الأكسجين.

$[I_i]$: تركيز المنتجات الوسطية

ونظراً لأن KC_i تساوي: (9) $KC_i = KC + \sum_i K_i[I_i]$

يصبح لدينا: (10) $r = k\,[K_{O2}P_{O2}/(1+ K_{O2}P_{O2})]\,[KC/(1+KC_i)]$

حيث: C_i: التركيز الابتدائي للمركب المدروس.

ونظراً لأن الضغط الجزئي للأكسجين يبقى ثابتاً في أثناء التجربة تصبح العلاقة بالشكل:

$$r = \grave{k}\,[KC/(1+KC_i)] = k_{obs}C \qquad (11)$$

حيث:

$$\grave{k}\ k\,[K_{O2}P_{O2}/(1+ K_{O2}P_{O2})] \qquad (12)$$

k_{obs} : ثابت السرعة الظاهري.

وعند التراكيز المنخفضة تصبح $KC_i \ll 1$ ومن ثم تهمل لصغرها أمام الواحد من عبارة السرعة، وهذا يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة [13,19].

النتائج والمناقشة

1- دراسة تأثير الـ pH:

درس تأثير pH الوسط بإجراء عدة تجارب على مركب p-HBA الذي اختير كنموذج، أُخذ فيها التركيز الابتدائي للمركب الفينولي مساوياً ($2\ \times10^{-4}M$)، وثبتت درجة الحرارة عند ($25\pm1°C$)، رسمت عند كل قيمة pH ثلاثة خطوط بيانية وفق العلاقات:

$$C_o - C = k.t \qquad (13)$$

$$C_o/C = k.t \qquad (14)$$

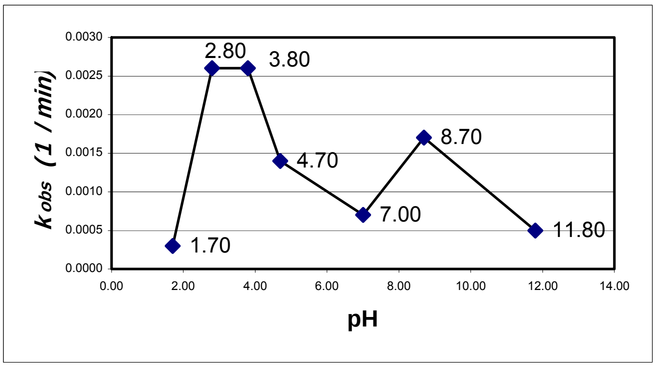
$$\ln(C_o/C) = k.t \qquad (15)$$

حيث: C: تركيز p-HBA في الزمن t

C_o: التركيز التوازني لـ p-HBA عند بلوغ توازن الامتزاز (في غياب التشعيع)، والذي يعد التركيز الابتدائي لمرحلة التشعيع اللاحقة.

ونظراً لأن النتائج حققت المعادلة الأخيرة، نجد أن النتائج التجريبية تتوافق بشكل جيد مع تفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة وهذا يتفق والمنشور في الأدبيات [13,21].

يلاحظ من الشكل (3) الذي يوضح العلاقة بين ثوابت السرعة المستنتجة وقـيم الـ ـ pH، أن ثابت السرعة الظاهري k_{obs} يأخذ أعلى قيمـة ضـمن مجـال الـ ـ pH بـين (2.8-3.8) .



الشكل (3) العلاقة بين ثابت السرعة و pH الوسط

ومن الجدير بالذكر أن الاختلاف في قيم ثابت السرعة k_{obs} يتفق تماماً مع الاخـتلاف في قيم نسبة التكسير المحسوبة من العلاقة:

$$X_{300}\% = [(C_o - C_{300})/C_o]x100 \qquad (16)$$

حيث C_{300} تشير إلى التركيز بعد زمن تشعيع مقداره ($t = 300min$). وهذا مبين فـي الجدول الآتي:

الجدول (2) مقارنة نسبة التفكيك بثابت السرعة

$X_{300}\%$	k_{obs} (1/min)	PH	رقم التجربة
7.50	0.0003	1.70	1
54.36	0.0026	2.80	2
58.20	0.0026	3.80	3
33.54	0.0014	4.70	4
15.70	0.0007	7.00	5
36.43	0.0017	8.70	6
17.88	0.0005	11.80	7

يمكن تفسير النتائج السابقة بأن تغير قيمة الـ pH يؤدي إلى تغير في شـحنة سـطح TiO_2، حيث يكتسب هذا السطح شحنة موجبة في الأوساط الحامضية ($pH<6.8$) حـسب المعادلة:

$$(OH^-)_{ad} \overset{H^+}{=} (H_2O)_{ad} \overset{H^+}{=} (H_3O^+)_{ad} \qquad (17)$$

$$(MO^-) \overset{H^+}{=} MOH \overset{H^+}{=} MOH_2^+ \qquad (18)$$

مما يؤدي إلى جذب جزيئات p-HBA الغنية بالإلكترونات نحو سطح الحفاز لتـدخل في تفاعلات التفكك الموضحة في المعادلات (1-5).

أما الأوساط الحامضية الشديدة فيزداد فيها تركيز شوارد الهيدرونيوم $[H3O^+]$ مما يزيح توازن تفاعل تشارد p-HBA نحو الشكل الحمضي غير المتشارد، ومن ثـم يوجـد المركب كاملاً بشكله الحمضي والذي سيترسب على سطح الحفاز شاغلا جميع المراكـز الفعالة عليه، وبناء عليه يمنع امتزاز جزيئات الماء أو شوارد الهيدروكسيل والـضروربن لتشكيل جذور الهيدروكسيل الفعالة [18].

وبالمقابل فإن سطح الحفاز سوف يكتسب شحنة سالبة لـدى وجـوده فـي الأوسـاط القلوية (pH>6.8)، ومن ثم ستتناقص كمية المادة الممتزة على سطح الحفاز نتيجة للتنافر الكهربائي بينها وبين السطح مما يؤثر سلباً في عملية التفكك اللاحق [25].

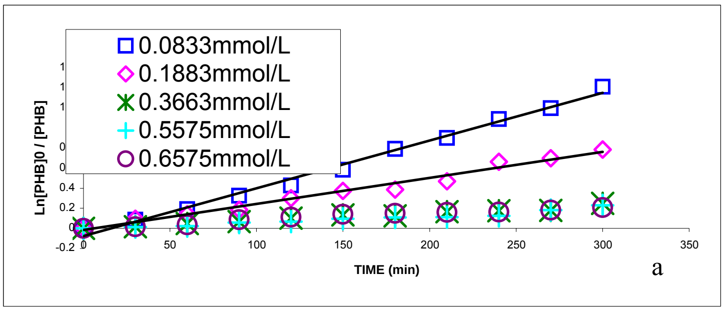
2- تأثير التركيز الابتدائي:

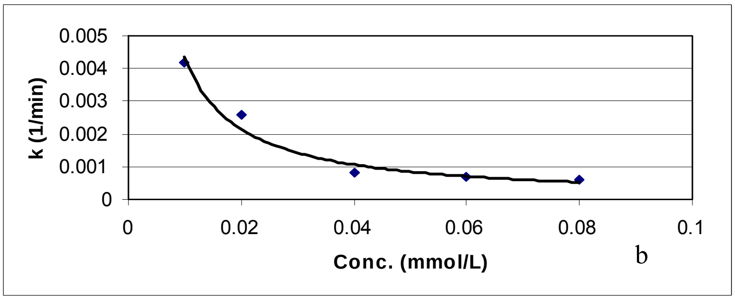
درس تأثير التركيز الابتدائي لـ p-HBA بإجراء مجموعة تجارب تـراوح التركيـز فيهـا بـين $\{(66-8)\ x10^{-2}mmol/L\}$ وذلـك عنـد (pH=2.8) و ((t=25°C))، الـشكل (4a). ويبين الشكل (4b) العلاقة بين ثابت السرعة من المرتبة الأولى الكاذبة والتركيز الابتدائي للمركب، والذي يلاحظ فيه التأثير السلبي الواضح للتراكيز العاليـة فـي ثابـت سـرعة التفاعل. وقد عزا Heredia [13] هذا التأثير إلى انخفاض نسبة المراكز الفعالة الموجودة على سطح الحفاز بسبب احتلالها من قبل جزيئات المادة العضوية.

يمكن حساب كل من ثابت السرعة الحقيقي $\grave{k}$ وثابت توازن الامتزاز K من خلال التعبير عن العلاقة بين k_{obs} و C_i بالمعادلة الآتية:

$$1/ k_{obs} = (1/\grave{k}\ K) +(C_i/ \grave{k}) \qquad (19)$$

التي نحصل عليها باختصار التركيز C من طرفي المعادلـة $\grave{k}\ [KC/(1+KC_i)] = k_{obs}\ C$ ثم قلب الكسرين في طرفيها.

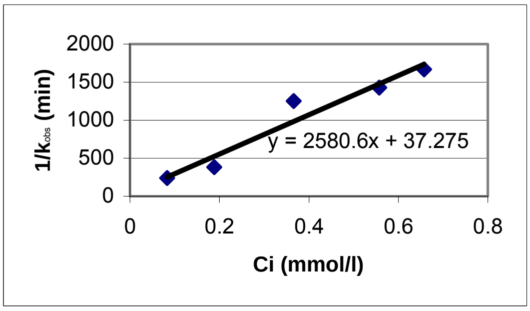




الشكل (4)

ويوضح الشكل (5) العلاقة الخطية بين $1/\ k_{obs}$ و C_i والذي نستطيع من خلاله حساب قيمة كل من:

$K = 69.2\ \ell\ mmol^{-1}$ و $\grave{k} = 3.8x10^{-4}\ mmol\ \ell^{-1}min^{-1}$



الشكل (5)

4- دراسة تأثير الأكسجين الجزيئي:

أدت قرقرة غاز أكسجين نقي بدلاً من الهواء الجوي إلى ارتفاع في قيمة كل من ثابت السرعة (من $0.0026\ min^{-1}$ إلى $0.0039\ min^{-1}$) ونسبة التحطيم (من 54.63 % إلى 70.60 %) وذلك عند الشروط التجريبية الأخرى نفسها، وهذا يؤكد مشاركة فعالة للأكسجين الجزيئي في عملية التحطيم حسب المعادلة (5).

تؤدي إضافة الأكسجين الجزيئي إلى زيادة سرعة التفاعل بتشكيل جذور حرة من فوق أكسيد $O_2^{\cdot-}$ [26]، بينما أشار Dijkstra [27] إلى أن إضافة الأكسجين لا تزيد سرعة التفاعل بسبب مشاركته كلاقط للالكترونات فحسب وإنما أيضاً بسبب زيادة الكتلة المنتقلة (Mass transfer) في المفاعل ثنائي الطور، ويؤدي العامل الأخير الدور الأهم بين العوامل السابقة.

مقارنة بين البنى الكيميائية للمركبات والامتزاز على سطح الحفاز وعلاقتها بسرعة التحطيم:

يعد الامتزاز على سطح الحفاز أحد أهم العوامل المؤثرة في تفاعلات التحطيم الضوئي الحفزي، حيث يؤدي دوراً مهماً في زيادة سرعة هذا التفاعل أو إنقاصه [23].

بعد تحديد الشروط المثلى (من pH وتركيز ابتدائي) لدراسة المركب p-HBA، استخدمت هذه الشروط لدراسة المركبات الفينولية الأخرى .

وجد نتيجة الدراسة أن التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة محقق من أجل جميع المركبات كما هو موضح في الشكل (6) الذي يبين العلاقة بين $\ln(C_o/C)$ والزمن t. ويوضح الجدول (3) مقارنة بين ثوابت السرعة والسرع الابتدائية من أجل هذه المركبات.تبين مقارنة نسب الامتزاز للمركبات الخمسة المدروسة الجدول (3)، أنها تتمتع بخواص امتزازية مختلفة حيث يعبر عن النسبة المئوية للامتزاز بالعلاقة:

$$A= [(C_i-C_o)/C_i]x100 \qquad (20)$$

حيث: C_i: التركيز الابتدائي للمركب الفينولي.

C_o: التركيز التوازني للمركب الفينولي (بعد بلوغ توازن الامتزاز).

الجدول (3)

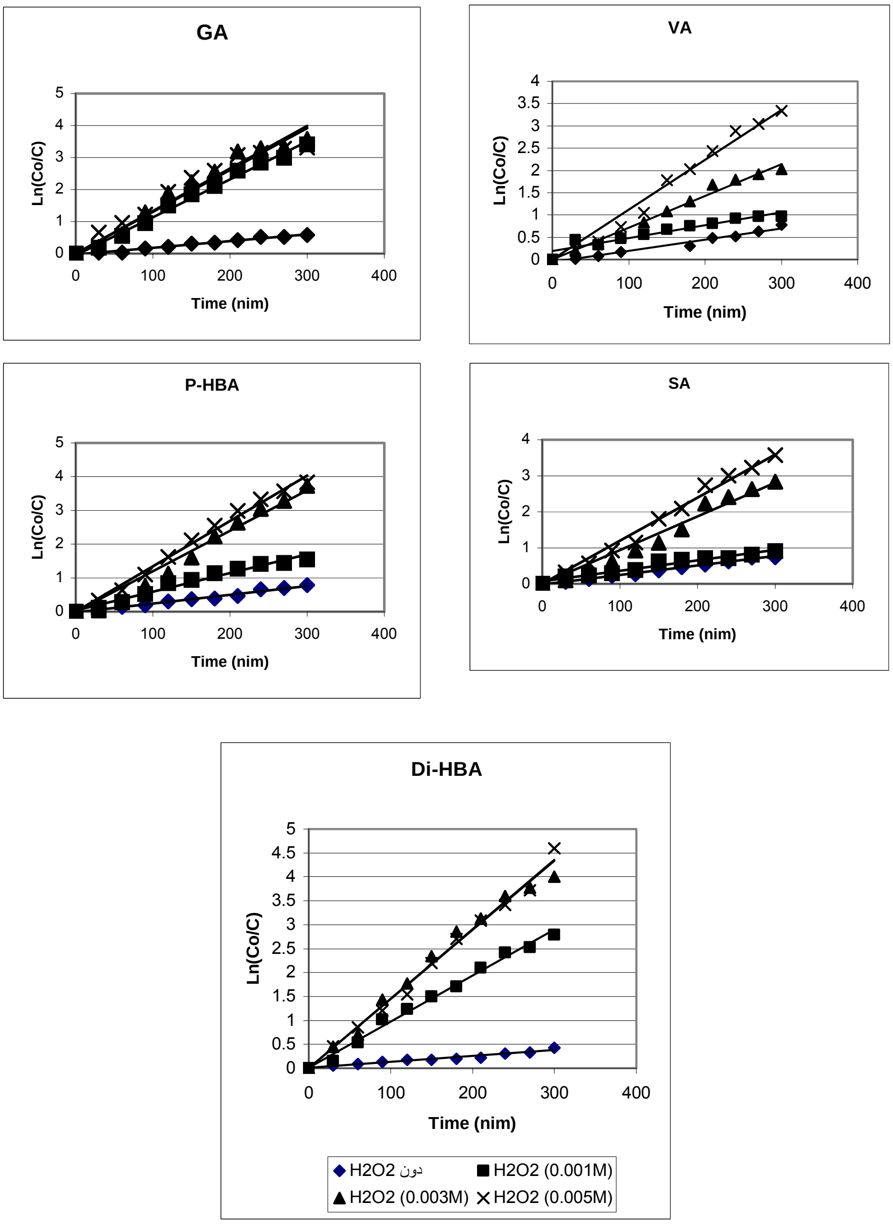
syringic acid	vanillic acid	gallic acid	Dihydroxybenzoic acid	*p*-Hydroxybenzoic acid	المركب
266	255.5	263.5	254	249.5	λ max (nm)
19.92	21.42	18.25	20.58	18.83	C_i(mol/l)x10^4
19.33	20.75	16.17	20.33	18.25	C_o(mol/l)x10^4
1	1	1	1	1	مرتبة التفاعل
2.96	3.13	11.40	1.21	3.08	A
1	8	10	10	7	k_{ads} (min^{-1}) x10^4
0.0020	0.0171	0.0183	0.0206	0.0132	r^o_{ads} (mmol.ℓ^{-1}.min^{-1})
52.15	53.83	43.85	34.83	54.36	X_{300}%
26	25	21	12	26	k_{deg} (min^{-1})x10^4
0.0502	0.0519	0.0340	0.0244	0.0475	r^o_{deg} (mmol.ℓ^{-1}.min^{-1})
25.1	3.04	1.86	1.18	3.60	r^o_{deg}/ r^o_{ads}

حيث نلاحظ امتزازاً مرتفعاً للمركب GA بالمقارنة مع بقية المركبات نظـراً لغنـاه بزمر الهيدروكسيل التي تمنح المركب كثافة إلكترونية تجعل منه أكثر ألفـة مـع سـطح الحفاز الموجب.

في حين نجد أن Di-HBA أقل هذه المركبات امتزازاً على سطح الحفاز رغم امتلاكه زمرتي هيدروكسيل، ويعتقد أن عوامل بنيوية فراغية تؤدي دوراً في هذا السلوك.

يرافق هذا الاختلاف في الخواص الامتزازية اختلافاً في قابليـة التحطـيم الـضوئي الحفزي، حيث نلاحظ من الجدول السابق تقارباً كبيراً في سرعة ونسبة تحطيم كـل مـن p-HBA وVA وSA والتي تتماثل تقريباً فـي خواصـها الامتزازيـة، فـي حـين أن Di-HBA أضعف هذه المركبات امتزازاً هو أقلها قابلية لتفاعل التحطيم.

أما بالنسبة لـ GA، فعلى الرغم من امتزازه المرتفع نسبياً، إلا أن تحطيمه كان أقـل من المركبات الأربعة الأخرى ويعود السبب في ذلك إلى أن امتزازه العالي كـان علـى حساب امتزاز الأنواع الأخرى كالماء وشوارد الهيدروكسيل، حيـث احتلـت جزيئـات المركب معظم المراكز الفعالة على سطح الحفاز مقللاً عدد هذه المراكز المتاحة لغيره من الجزيئات [18]، الأمر الذي أدى إلى إنقاص جذور الهيدروكـسيل المتولـدة والمـسؤولة بشكل رئيس عن تحطيم الحلقات العطرية [28،29].

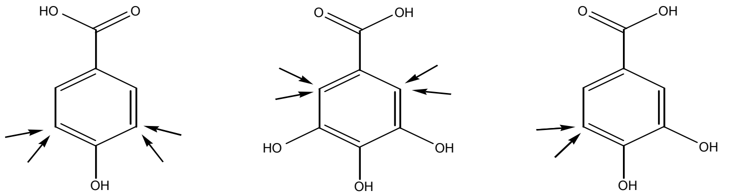

GA
VA
P-HBA
SA
Di-HBA
Ln(Co/C)
Time (nim)
H2O2 دون
H2O2 (0.001M)
H2O2 (0.003M)
H2O2 (0.005M)

الشكل (6)

يبدو لنا من خلال مقارنة السرع الابتدائية الجدول (3)، أن لا تأثير يذكر لمجموعـة الميتوكسي الموجودة في كل من VA وSA في سرعة التفاعل بالمقارنة مع p-HBA، في حين أننا نلاحظ أن سرع تفاعل المركبات المتبقية تأخذ الترتيب الآتي:

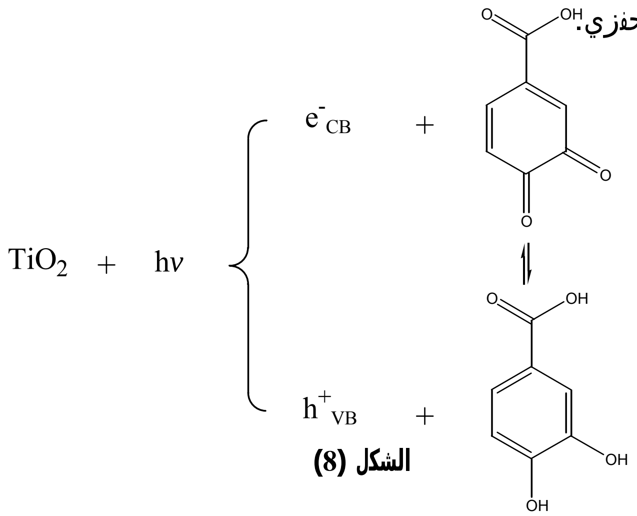
Di-HBA < GA < p-HBA ≈ SA ≈ VA

من المعلوم أن مجموعة الهيدروكسيل هي مجموعة منشطة للحلقة العطرية ومن ثـم توجه نحو موقعي الأورتو والبارا، في حين أن مجموعة الكربوكسيل هي مجموعة مخملة للحلقة العطرية وموجهة نحو الميتا[30]. يلاحظ من الشكل (7) أن كـلاً مـن p-HBA , GA يحويان موقعي تنشيط مضاعفين، في حين يحوي Di-HBA موقعاً واحداً ذا تنشيط مضاعف، وهذا يفسر زيادة سرعة تحطيم p-HBA , GA بالمقارنة مع Di-HBA.



الشكل (7)

أضف إلى ذلك إمكانية حدوث تماكب كيتوني ـ إينولي في المركـب Di-HBA [31] كما يوضح الشكل (8)، أن لهذا التماكب أثر اً كبيراً في كبح عملية التحطـيم، حيـث إن أكسدة الشكل الاينولي الحاصلة عند حزمة التكافؤ ستؤدي إلى تشكيل الشكل الكيتوني الذي يمكن أن يعاني من إرجاع عند حزمة التوصيل ويعطي الشكل الإينولي مـن جديـد، أي يعمل المركب بشكليه على إعادة الاتحاد بين الإلكترونات والثقوب على سـطح الحفـاز مخملاً بذلك فعله الحفزي.



الشكل (8)

العمليات المحددة:

تعطي النسبة r^o_{deg}/ r^o_{ads} معلومات مهمة عن العمليات التي تحدث في أثناء التحطيم. حيث نلاحظ أن هذه النسبة هي دوماً أكبر من الواحد ويمكن أن تصل في بعض الحالات إلى 25 كما هو الحال مع SA. وهذا يعني أن عمليات الامتزاز التي تحدث في أثناء التحطيم، أي في فترة التشعيع، أسرع من تلك التي تحدث قبل التشعيع، أي أن سرعة الامتزاز تُعزز بوجود التشعيع. ومن جانب آخر افترض Turchi [32] إمكانية انتقال جذور الهيدروكسيل وغيرها من الجذور المؤكسدة المتشكلة في أثناء فترة التشعيع من سطح الحفاز إلى المحلول نفسه لتهاجم جزيئات المادة العضوية الموجودة فيه، كما ذكر Hidaka [25] أن كمية البيروكسيدات المتشكلة في المحلول تزداد مع زمن التشعيع لتصل إلى نهاية عظمى.

تأثير الماء الأكسجيني:

إن الخصائص التي يتمتع بها الماء الأكسجيني، من سهولة في التعامل وانحلالية عالية في الماء بالإضافة إلى السعر غير المرتفع، تجعل له أهمية كبيرة في معالجة المياه الصناعية.

تشير التجارب التي أجريت بوجود تراكيز مختلفة من H_2O_2 إلى ارتفاع حاد في سرعة التفاعل، ويفسر هذا الفعل من خلال التفاعل الآتي:

$$TiO_2(e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^- + OH^\bullet \qquad (21)$$

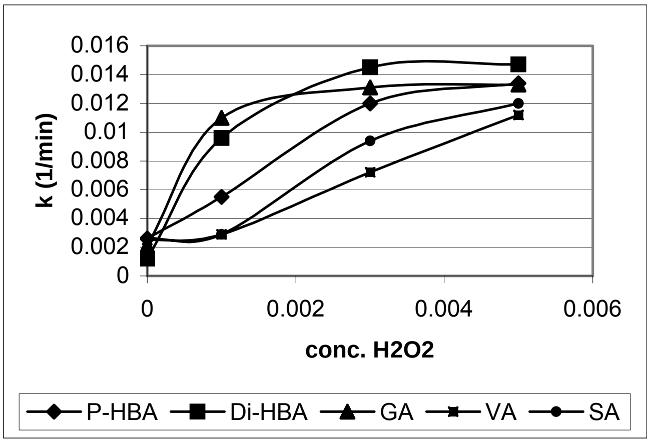
حيث يقوم الماء الأكسجيني بدورين مهمين، الأول توليد جذور الهيدروكسيل، والثاني التقاط الإلكترونات ومنع اتحادها ثانية مع الثقوب الموجبة مما يزيد من تركيز الأخيرة [23].

إلا أن هذه الإضافة محدودة، حيث وجد كما هو موضح في الجدول(4)، أن ازدياد تركيز H_2O_2 يزيد نسبة التحطيم حتى تثبت تقريباً عند تركيز H_2O_2 يبلغ (0.003M). وتجدر الإشارة إلى أن إضافة H_2O_2 لم تؤثر في مرتبة التفاعل بالنسبة لتركيز المركب الفينولي، ويوضح الشكل (9) العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل للمركبات المدروسة وبين تركيز H_2O_2، ونلاحظ من هذا الشكل ثبات سرعة التفاعل بعد تركيز (0.003M) من الماء الأكسجيني لأغلب المركبات ويعزا ذلك إلى حدوث تنافس بين جزيئات المركب وجزيئات الماء الأكسجيني على المراكز الفعالة على سطح الحفاز.

الجدول (4)

المركب	*p*-Hydroxybenzoic acid	Dihydroxybenzoic acid	gallic acid	vanillic acid	syringic acid
التحطيم % دون H_2O_2	54.36	34.83	43.85	53.83	52.15
التحطيم % مع H_2O_2(1 mmol/l)	78.78	93.89	96.70	61.89	59.79
التحطيم % مع H_2O_2(3 mmol/l)	97.60	98.17	97.20	86.78	94.12
التحطيم % مع H_2O_2(5 mmol/l)	97.80	99.00	96.36	96.43	97.20

وقد بين (Ilisz) [33] أن تفكك H_2O_2 بوجود UV وTiO_2 يسلك تفاعلاً من المرتبة صفر، كما أشار إلى أن تفككه ضئيل جداً في حال غياب أحد العنصرين السابقين.



الشكل (9)

الاستنتاج

أبدت طريقة الحفز الضوئي فعالية عالية في إزالة بعض المركبات الفينولية الموجودة في مياه معاصر الزيتون، ووجد أن هذه العملية تتأثر تأثراً كبيراً بـ pH الوسط المستخدم وتركيز المادة الملوثة. كما تبين من خلال دراسة كل من مرحلتي الامتزاز والتشعيع أن التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة. يزيد تزويد الوحدة بالأكسجين أو إضافة الماء الأكسجيني من سرعة التحطيم ومن ثم يقلل من الزمن اللازم لتمام عملية التحطيم.

REFERENCES المراجـــع

Alberici, R. M., Jardim, W. F., (1994) "*Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO2 in a slurry reactor*". J. Pergamon, Vol 28, No. 8, pp. 1845-1849.

Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J.C., and Pichat, P., (1991) "*Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, . 58: 99-114.

Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C., Pelizzetti, E., (1988) "*Photocatalytic Degradation of phenol in Aqueous titanium Dioxide Dispersions*". Toxicological and Environmental Chem, Vol. 16, pp.89-109.

Baird. C., (1999) "*Environmental chemistry*". W H. Freeman and Company, USA

Benitez, F.J., Heredia, J.B., Acero, J.L., Pinilla, M.L (1997) "*Simultaneous Photodegradation and Ozonation plus UV Radiation of Phenolic Acids-Major Pollutants in Agro-Industrial Wastewaters*". J. Chem. Technol. Biotechnol., 70, 253-260.

Bigda, R.J. (1995) "*Consider Fenton Chemistry for Wastewater Treatment*". Chemical Engineering Progress., 91, (12) 62-66.

Degussa Crop. Technical bulletin Piments No. 56.5 Thed Degussa AG Frankfort 1990.

Dijkstra, M.F.J., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H.J., Winkelman, J.G.M., Beenackers, A.A.C.M. (2001) "*Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation*". J. Catalysis Today. 66: 487-494.

Dillert, R., Bahnemann, D., (1994) "*Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Solar Applications*". EPA Newsletter, No.52.

Galindo, C. Kalt, A. (1998) "*UV- H2O2 Oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study*". J. Dyes and Pigments., 40, 27-35.

Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., (2000) "*Photodegradation of the amino azo benzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, . 130: 35-47.

Gernjak, W., Krutzler, T., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., "*Applicability of the photo-Fenton reaction for treating water containing natural phenolic pollutants*". Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Vienna University of Technology, Veterinaerplatz 1, A-1210 Vienna, Austria. CIEMAt-Plataforma Solar de Almeria, P.O.Box 22, E-04200 Tabernas, Almeria, Spain.

Goi, A. Trapido, M. (2001) "*Comparison of Advanced Oxidation Processes for the Destruction of 2,4-dinitrophenol*". Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50, 1, 5-17.

Hachem, C., Bocqillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., (2001) "*Decalourization of Textile industry Wastewater by the photocatalytic degradation process*". J. Dyes and Pigments., 49: 117-125.

Heredia, J. B., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A., (2001) "*Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO2/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic*". J. Hazardous Materials. B83: 255-264.

Herrmann, J.M., (1999) "*Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*". Catalysis Today . 53: 115-129.

Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D., (1995) "*Environmental Applications of Simiconductor photocatalysis*". Chem. Rev. 95: 69-96.

Hsien, Y. H., Chang, C. F., Chen, Y. H., Cheng, S., (2001) "*Photodegradation of Aromatic Pollutants In Water Over TiO2 Supported on Molecular Sieves*". Applied Catalysis B: Environmental., , 31, 241-249.

Ilisz, I., Foglein, K., Dombi, A., (1998) "*The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO2 suspensions*". J. of Molecular Catalysis A: Chemical., 135: 55–61.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., (1993) "*Photochemical Processes for Water Treatment*". Chem. Rev. 93: 671-698.

Lindner, M., Bahnmann, D., Hirthe, B., Griebler, W., (1995) "*Solar Water Detoxification: Novel TiO2 Powder as Highly Active Photocatalysis*". Solar Engineering Book No. H0932A .

Matthews, R. W., (1988) "*Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide*". J. Catalysis., 111, 264-272.

Ministry Of the Environment, Spain (2000) "*Pollution prevention in Olive Oil production*".

Muneer, M. Singh, H. K. Bahnemann, D. (2002) "*Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected priority organic pollutants, benzidine and 1,2-diphenylhydrazine, in aqueous suspension*". Chemosphere., 49,193–203

Munter, R. (2001) "*Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects*". Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50, 2, 59–80

Poulios, I., Makri, D., Prohaska, X., (1999) "*Photocatalytic Treatment of Olive Milling Waste Water: Oxidation of Protocatechuic Acid* ". Global Nest: the Int. J. 1, (1): 55-62.

Rincon, A. G., et al., (2001) "*Interaction between E. coli inactivation and DBP-percursors dihydroxybenzene isomers – in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO2*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 139: 233-241.

Ryan, D., and Robards, K., (1998) "*Phenolic compounds in Olives*". Analyst, May 123: (31R-44R)

Serpone, N. and Pelizetti, E. eds. (1989) "*Photocatalysis: Fundamentals and applications*". Wiley: New York .

Singh,H. K., Muneer, M. and Bahnemann,D. (2003) "*Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, bromacil,in aqueous suspensions of titanium dioxide*". Photochem. Photobiol. Sci., 2, 151–156

Turchi, C.S. and D.F. Ollis, (1990) "*Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*". J. Catal., 122: 178-192.

Wu, J., Eitman, M.A., Law, S.E., (1998) "*Evaluation of membrane filtaration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater*". J. Environ Eng;124: 272-7.

المرشد إلى الآلية في الكيمياء العضوية. تأليف بيتر سايكس. ترجمة د. فنديل، د. قادري