

## إزالة أزرق المتلين باستخدام تفاعلات فنتون الضوئية

د. إبراهيم راهب\*

محمد سامح منلا\*\*

(تاريخ الإيداع 20 / 2 / 2020. قُبل للنشر في 21 / 9 / 2020)

### □ ملخص □

تعد عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) إحدى الطرائق الهامة لتحطيم وإزالة الملوثات العضوية من الأوساط المائية، وهي تعتمد على تشكيل جذور الهيدروكسيل الناتجة عن تفكك الماء الأكسجيني بوجود حفاز. اعتمدنا في هذا العمل على استخدام تفاعلات فنتون الضوئية لإزالة صباغ أزرق المتلين (MB) بوجود الماغنيتيت الطبيعي (Mag.) تم تحديد زمن تفكك 25 ml من أزرق المتلين وبقيم تركيز مختلفة (20, 40, 60, 80) ppm. تمت الدراسة على محلول MB بدون إضافات باستخدام أشعة UV فاستغرقت حوالي 24 ساعة من أجل عملية التحطيم الكامل، بينما بإضافة الماغنيتيت وباستخدام أشعة UV فاستغرقت عملية التفكك حوالي 18 ساعة، وبوجود الماء الأكسجيني وباستخدام أشعة UV فاستغرقت عملية التفكك حوالي 3.5 ساعة. بينما عند دراسة تفكك MB بوجود الماغنيتيت والماء الأكسجيني باستخدام أشعة UV فاستغرقت عملية التفكك حوالي 2.5 ساعة. تم تحديد الشروط المثلى لعملية تفكك MB فتبين من خلال التجارب أن أفضل كمية مضافة من الماغنيتيت هي 0.15g وأفضل حجم مضاف من الماء الأكسجيني هو 0.2 ml، وهذا ما يعطينا إزالة أفضل خلال زمن أقل، وذلك من أجل حجم 25 ml من أزرق المتلين.

**الكلمات المفتاحية:** الماغنيتيت، أزرق المتلين، تفاعلات فنتون الضوئية، تفكك.

\*أستاذ - قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية. [Raheb6@gmail.com](mailto:Raheb6@gmail.com)

\*\*طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية. [mhd.sameh.manlla@gmail.com](mailto:mhd.sameh.manlla@gmail.com)

## Removal of Methylene Blue using Photo Fenton Reaction

Dr. Ibrahim Raheb\*  
Mohammad Sameh Manlla\*\*

(Received 20 / 2 / 2020. Accepted 21 / 9 / 2020)

### □ ABSTRACT □

Advanced oxidation process (AOPs) prepares one of the important methods to degradation and removal the organic pollutants from aqueous solutions. AOPs method depends on the formation of hydroxyl radicals from hydrogen peroxide with a catalyst.

In this work we relied on Fenton reaction to removes the Methylene Blue (MB) using natural magnetite as catalyst.

The time for degradation of MB solutions (volume 25ml) in the different concentrations (20, 40, 60, 80) ppm was determined.

The maximum degradation of MB in the solution was achieved after 24h with UV irradiation and without any additions, the maximum degradation of MB with UV and in addition of magnetite was achieved after 18h, and with UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> the process was took up 3.5h, when adding magnetite + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and using UV the process of degradation of MB was completed after 2.5 hour.

The optimal conditions of the degradation process of MB were: when adding 0.15g magnetite + 0.2ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using UV, and that for 25 ml value of MB.

**Keywords:** Magnetite, Methylene Blue, Photo Fenton reactions, degradation.

---

\* Professor - Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria. [Raheb6@gmail.com](mailto:Raheb6@gmail.com)

\*\* Postgraduate Student (PhD) - Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria. [mhd.sameh.manlla@gmail.com](mailto:mhd.sameh.manlla@gmail.com)

## مقدمة:

أدى النمو الاقتصادي السريع إلى حدوث أزمة في تأمين المياه النظيفة وذلك بسبب تلوث واضح في البيئة، وحدث ذلك منذ بدء الثورة الصناعية. وتشير الدراسات إلى حدوث زيادة ملحوظة في مياه الصرف الصحي ذات الخصائص غير الجيدة، والناشئة عن أنشطة المجتمعات البشرية المتعددة [1].

تعد الصناعة من المصادر الرئيسية لمياه الصرف الصحي وعلى نطاق واسع حول العالم حيث تشمل صناعات مختلفة كالنسيج والورق والجلود ومستحضرات التجميل والمواد الغذائية والصيدلانية والورق، وينتج عن هذه الصناعات ملوثات تنتقل إلى مياه الصرف التي تشكل خطراً كبيراً على الوسط البيئي؛ حيث إن هذه الملوثات تحوي على الأصبغة بنسبة مرتفعة، وهذه الأصبغة هي مركبات عضوية صعبة التفكك. والجدير ذكره أن صناعة الغزل والنسيج وحدها مسؤولة عن أكثر من 15% من إجمالي الإنتاج العالمي للأصبغة، بالإضافة إلى الملوثات العضوية الناتجة عن بعض المنشآت الصناعية ومياه الصرف الصحي المنزلية [2] فسنوياً يتم تصنيع أكثر من 100.000 طن من الأصبغة في جميع أنحاء العالم.

ونظراً للسمية العالية والطبيعة المسرطنة لهذه الأصبغة وما تلحقه من ضرر بصحة الإنسان والبيئة الطبيعية، فإن إزالة هذه الأصبغة من المياه العادمة (مياه الصرف الصحي) يعدّ مشكلة ملحة، ولا بد من إيجاد الحلول الأفضل لها. يوجد طرائق متعددة فعالة لإزالة هذه الأصبغة؛ مثل الأكسدة الكيميائية والفصل الفيزيائي والتفكك البيولوجي والامتزاز وغيرها... [3] [4]

تستخدم في الآونة الأخيرة عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) Advanced oxidation process على نحو فعال لمعالجة الملوثات العضوية، بما في ذلك التفكك الضوئي، التحفيز الضوئي [5] تفاعل فنتون [6]، الأوزون [7] وغيرها... ويعد تفاعل فنتون أحد أكثر الطرائق أهمية في الأكسدة المتقدمة لتفكك الأصباغ إلى نواتج غير ضارة، وهذه الطريقة تتم باستخدام الماء الأكسجيني  $H_2O_2$  لتوليد جذور الهيدروكسيل الحرة ( $^{\bullet}OH$ ) تلقائياً؛ مما يؤدي إلى تفكك المواد العضوية إلى ثنائي أكسيد الكربون  $CO_2$  والماء  $H_2O$  [8].

قدمت عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) كفاءة عالية من بين الطرائق المستخدمة لمعالجة مياه الصرف الصناعي ومصادر المياه المختلفة التي تم اختبارها حتى الآن؛ وجذور الهيدروكسيل الحرة الناتجة عن طريق إضافة  $H_2O_2$  هي مواد شديدة الفعالية؛ حيث إنها تملك كمون أكسدة 2.80 فولت [9] وتُعدّ (AOPs) من أهم الطرائق التي تستخدم لمعالجة المياه؛ كونها اقتصادية وذات فعالية كبيرة [10].

إن استخدام المؤكسدات التقليدية مثل  $ClO_2$  (+1.5 V) و  $H_2O_2$  (+1.77 V) و  $O_3$  (+2.07 V) في عمليات معالجة مياه الصرف الصحي لا يحقق دائماً المستوى المطلوب من التنقية والتخلص الكامل من الملوثات. تشكل عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) مجموعة من الطرائق الفعالة لتنقية الأوساط المائية من المركبات العضوية السامة تحت تأثير الأنواع الحاملة للأكسجين التفاعلية مثل: ( $^{\bullet}OH$ ,  $^{\bullet}OOH$ ,  $^{\bullet}O_2^-$ )، مع كمونات أكسدة عالية (1.8، -2.8 فولت).

تتضمن هذه العملية جذور  $^{\bullet}OH$  (+2.80 V)، والتي تتفاعل بصورة غير انتقائية مع الملوثات حتى تتفكك على نحو كامل مع حد أدنى من تشكل ملوثات ثانوية [11].

تعمل طريقة AOP من خلال تفاعل المواد المؤكسدة القوية، أي بوجود  $O_3$  و  $O_2$  و  $H_2O_2$  مع أنصاف النواقل وأكاسيد العناصر الانتقالية تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية أو الموجات فوق الصوتية. [12] [13] [14] [15]

نظراً لأن المياه العادمة الحقيقية عبارة عن نظام معقد متعدد المكونات يحتوي على أصباغ ومركبات عضوية ولاعضوية متنوعة، بالإضافة لأيونات المعادن الثقيلة وغيرها، فإن عملية تنقية هذه المياه هي عملية معقدة. والتركيب المعقد للمياه العادمة هو أحد الأسباب الرئيسة الذي يمكن أن يقوض كفاءة معالجة هذه المياه، ويرجع ذلك إلى الامتزاز المتنافس لأيونات والمركبات العضوية المختلفة على المراكز النشطة من المواد المازة المستخدمة [16].

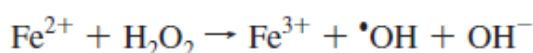
يعتمد تفاعل فنتون على استخدام أملاح الحديد الثنائي في محلول مائي بوجود الماء الأكسجيني، حيث تتأكسد أيونات  $Fe^{2+}$  إلى  $Fe^{3+}$  ويؤدي وجود الأشعة فوق البنفسجية UV إلى تفكك الماء الأكسجيني، وهذه العمليات تؤدي لإنتاج جذور الهيدروكسيل الحرة ذات القدرة التفاعلية العالية، والقادرة على تحطيم المركبات العضوية. لكن هذه العملية تتضمن بعض السلبات؛ من بينها تشكل هيدروكسيد الحديد الثلاثي الذي تكون عملية إرجاعه بطيئة، وتؤدي إلى تشكل راسب أو ما يعرف بحمأة الحديد؛ وهذا ما يتسبب بوجود مشكلة تلوث أخرى. ولتذليل العقبات المذكورة آنفاً، تم الاعتماد على عمليات الأكسدة غير المتجانسة؛ أي إلى استخدام أكاسيد الحديد غير المنحلة، وخاصة الماغنتيت كبديل مهم في عمليات تحطيم المركبات العضوية. [17] [18] [19].

تستخدم أكاسيد الحديد على نطاق واسع كمحفزات غير متجانسة بسبب قدرتها على التأكسد وتوليد جذور الهيدروكسيل الحرة  $OH^*$  بعد إضافة عامل مؤكسد مثل الماء الأكسجيني [20].

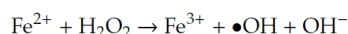
وكثير من الدراسات أثبتت أن الماغنتيت من المحفزات الأكثر فعالية وذلك لأنه يحوي أيونات الحديد الثنائي في بنيته لتعزيز توليد جذور الهيدروكسيل الحرة  $OH^*$ ، كما أن عملية التمتغظ تسهل فصله من وسط التفاعل [21] [22].

تعد هذه المواد ذات أداء عالٍ بالإضافة إلى كونها صديقة للبيئة، ولكن يوجد بعض المواد التي تستخدم في عمليات الأكسدة المتقدمة صعبة الفصل من وسط التفاعل بالإضافة إلى أنها غالية الثمن نوعاً ما، لهذا تتفوق أكاسيد الحديد في هذه النقطة على غيرها من المواد بسبب سهولة فصلها ورخص ثمنها.

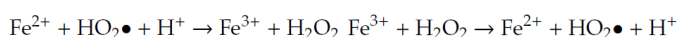
يعد تفاعل فنتون من أهم التفاعلات التي تعطي جذر الهيدروكسيل  $OH^*$  وفق عملية أكسدة لأيون الحديد الثنائي بوجود الماء الأكسجيني في المحلول؛ وهذا ما يعرف بتفاعل فنتون العام [23]:



حيث تم اكتشافه في 1894 من قبل الباحث هنري جون هورستمان فنتون H.J.H.Fenton، ومن ثم قام العالمان هابر وويلستاتر Haber and Willstatter عام 1931 بتطوير تفاعل فنتون ووضع بعض التفاعلات التي توضح آلية حدوث التفاعل [24]:

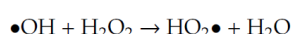
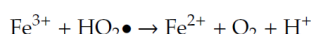


$$k = (63 - 70) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



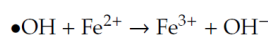
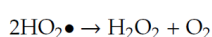
$$k = (1.2 - 1.3) \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = (0.001 - 0.01) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k = (1.3 - 2.0) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 3.3 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k = 8.3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 3.2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

يملك الماغنتيت بنية سبينل (spinel) وهي بنية مكعبية معكوسة رباعية وثمانية السطوح وتحتوي مواقع مشغولة بأيونات الحديد، حيث يتم توزيع أيونات الحديد الثلاثي بالتساوي بين متعددات الوجوه رباعية وثمانية السطوح بينما أيون الحديد الثنائي يوجد فقط في البنية الثمانية السطوح. والماغنتيت هو أكسيد المعدن الوحيد الذي يحوي على أيون الحديد الثنائي والذي يدخل في تفاعل فنتون [25]. وبما أن المواقع على البنية الثمانية السطوح تحوي أيونات الحديد الثنائية والثلاثية، فهذا يسمح لأيونات الحديد بأن تدخل في تفاعلات أكسدة إرجاع عكسية مع الإبقاء على البنية نفسها [26]. البنية المميزة للماغنتيت إضافة إلى مغنطيسيته العالية تمنحه فعالية حفزية كبيرة في تفاعلات فنتون، وهذا سبب استخداماته في التطبيقات العملية لإزالة التلوث من المياه العادمة مع سهولة في إعادة الاستخدام من جديد [27].

### أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في أنه يتناول استخدام طريقة الأكسدة المتقدمة الفعالة في عملية تحطيم الملوثات العضوية باستخدام الخامات الطبيعية السورية وخاصة الماغنتيت والتي يمكن تطبيقها على منظومات بيئية متعددة وتحت شروط مختلفة، بالإضافة إلى التكلفة المنخفضة المترتبة على مثل هذه العمليات، وهذا ما يعطي البحث أهمية اقتصادية كبيرة.

#### أهداف البحث:

- جمع عينات من الماغنتيت الطبيعي السوري المتواجد في منطقة وادي قنديل، وإخضاعها لعملية تنقية بسيطة من غسل متكرر بالماء المقطر لإزالة المواد المنحلة وفصل الماغنتيت عن الرمال بطريقة ميكانيكية مغناطيسية.
- تحديد زمن التفكك لأزرق المتلين عند شروط مختلفة (كمية الماغنتيت، تركيز محلول أزرق المتلين، كمية الماء الأكسجيني، بوجود الأشعة فوق البنفسجية UV أو بغيابها).
- تحديد الشروط المثلى لعملية الإزالة.
- إجراء عملية مقارنة بين التجارب السابقة.

### طرائق البحث ومواده:

#### المواد الكيميائية اللازمة:

- خامة ماغنيتية طبيعية من الرمال الشاطئية في منطقة وادي قنديل-شمال مدينة اللاذقية
- أزرق المتلين (MB) ذو الصيغة الكيميائية  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ .
- ماء أكسجيني  $H_2O_2$  35% w/v.

#### الأجهزة المستخدمة:

- فرن تجفيف كهربائي حتى  $(300\text{ }^{\circ}\text{C})$  ماركة R-LABINCO.
- مرمدة تكليس  $(1200\text{ }^{\circ}\text{C})$  ماركة Carbolite.
- جهاز طيفي SpectroPhotoMeter 150W من نوع T60 U إنتاج PG Instruments Limited لتعيين تركيز محلول أزرق المتلين عند طول الموجة 665 nm.
- لمبة UV (10W).

## تحضير العينات:

استخدمت في هذا البحث عينات من الخامات المغنتية الطبيعية الموجودة في شاطئ وادي قنديل الذي تم توصيفه في دراسة سابقة [28] وهو عبارة عن رمال سوداء لامعة، حيث قمنا بـ:

- فصل المغنتيت عن الرمل باستخدام المغناطيس.
- غسل المغنتيت بالماء المقطر عدة مرات ثم تجفيفه عند الدرجة  $110^{\circ}\text{C}$ .
- طحن المغنتيت وتنعيمه قدر الإمكان، ثم ترميده عند  $550^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات، وهكذا يتم الحصول على عينة المغنتيت التي استخدمت في هذا البحث.
- حضر محلول أزرق المتلين بإذابة 0.1g من صبغة أزرق المتلين في 250 ml ماء مقطر وبعد التحريك حتى الانحلال تم تمديد المحلول في حوزة عيارية إلى 1 L، حيث تم الحصول على المحلول الأم لأزرق المتلين بتركيز 100 mg/L.

بعدئذ تم تحضير سلسلة من المحاليل العيارية من أزرق المتلين بقيم تراكيز مختلفة 20, 40, 60 and 80 ppm وذلك من خلال عملية التمديد للمحلول الأم.

استخدم المحلول العامل بحجم 25ml من أزرق المتلين لمختلف قيم التركيز لإجراء جميع تجارب البحث.

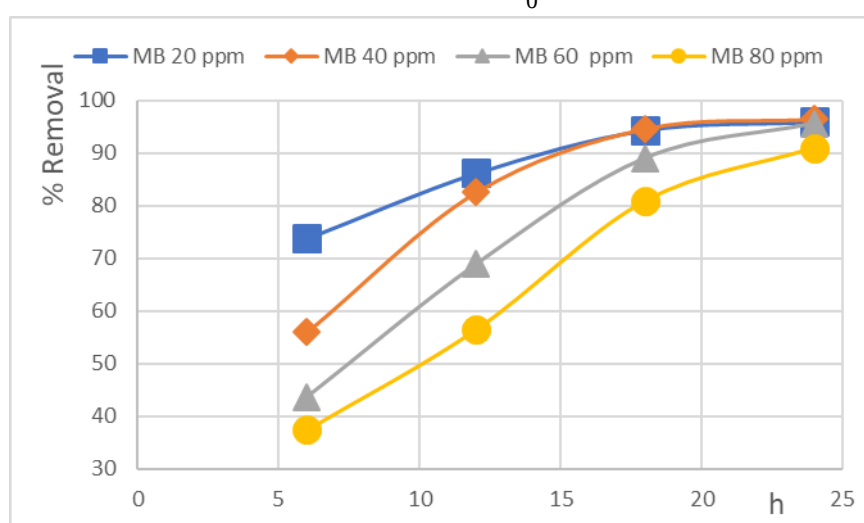
## النتائج والمناقشة:

### 1- تعيين زمن التفكك:

#### a - محلول أزرق المتلين MB بوجود الأشعة فوق البنفسجية UV:

حضرت سلسلة محاليل من MB بتركيز (20, 40, 60, 80) ppm وبحجم 25 ml من كل تركيز وعُرضت المحاليل لأشعة UV مدة 24 ساعة ومن ثم تم تعيين التركيز المتبقي لأزرق المتلين بالطريقة الطيفية عند طول موجة 665nm؛ وذلك من أجل حساب نسبة الإزالة من العلاقة:

$$\text{Removal \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

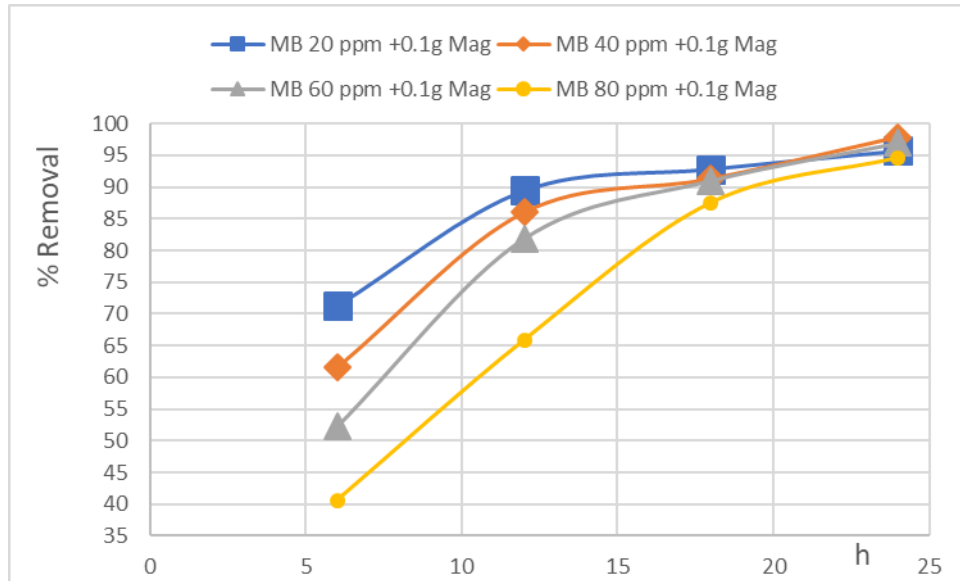


الشكل (1) زمن تفكك أزرق المتلين عند قيم تراكيز مختلفة  $T=25^{\circ}\text{C}$  (UV)

نلاحظ من الشكل أن زمن التحطيم يختلف باختلاف التركيز، ولكن بعد 24 ساعة تحدث عملية التحطيم العظمى حيث تتخطى نسبة الإزالة 90% لمختلف قيم التراكيز.

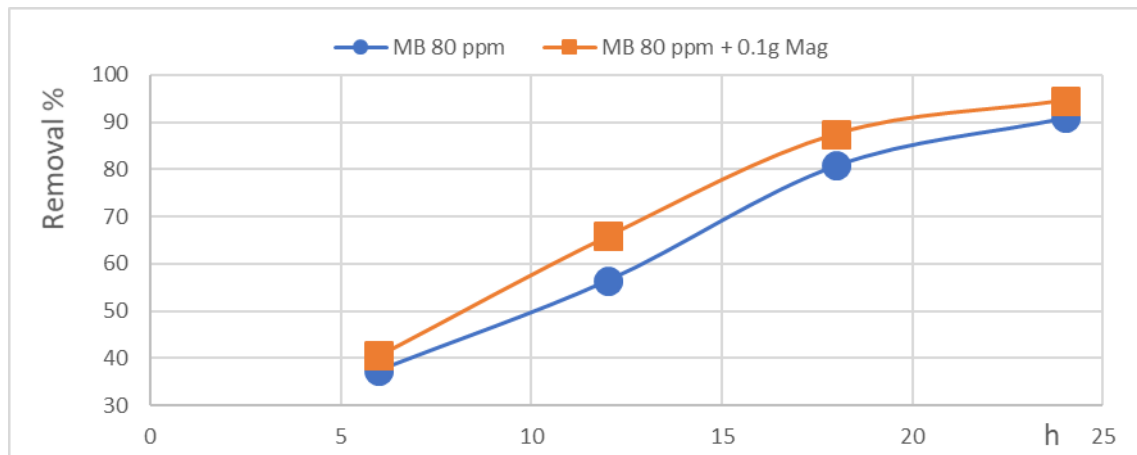
#### b - محلول أزرق المتلين MB مع إضافة الماغنيتيت بوجود الأشعة فوق البنفسجية UV:

حضرت سلسلة محاليل من MB بتركيز (20, 40, 60, 80) ppm وبجسم 25 ml من كل تركيز وأضيف إلى كل منها 0.1g من الماغنيتيت وترك المحاليل تحت لمبة UV مدة 24 ساعة ومن ثم تم تعيين التركيز المتبقي لأزرق المتلين بالطريقة الطيفية، وحُسبت نسبة الإزالة.



الشكل (2) زمن تفكك أزرق المتلين عند قيم تراكيز مختلفة لمحلول MB (0.1g Mag, T=25 °C, UV)

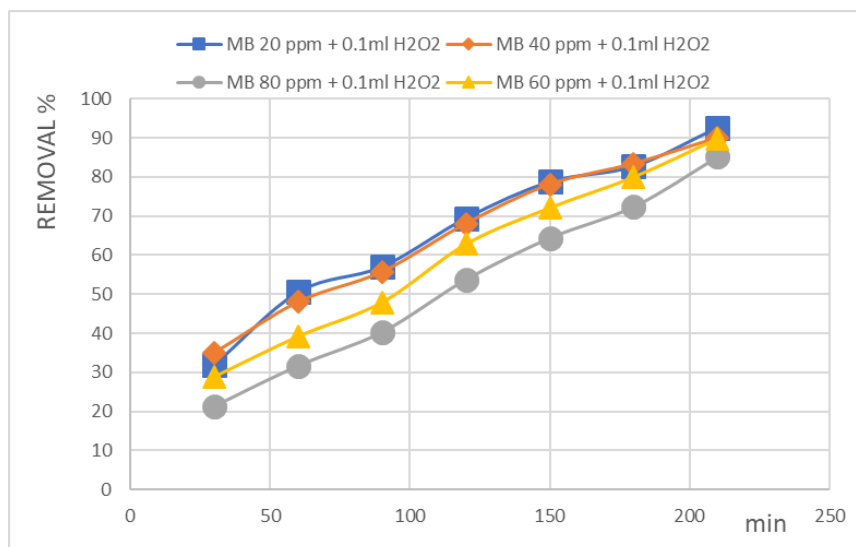
نلاحظ من الشكل أنه تم الوصول لنسبة التفكك العظمى تتجاوز 90% لجميع قيم التراكيز بعد زمن يقدر بحوالي 20 ساعة. وبإجراء عملية مقارنة بين التجريبتين السابقتين نلاحظ تحسن في عملية وزمن التفكك بعد إضافة الماغنيتيت وفق ما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (3) مقارنة بين عملية الإزالة لأزرق المتلين بدون الماغنيتيت، وبوجود الماغنيتيت (0.1g Mag, T=25 °C, UV)

### C- محلول أزرق المتلين MB مع الماء الأكسجيني بوجود الأشعة فوق البنفسجية UV:

حضرت سلسلة محاليل من MB بتركيز (20, 40, 60, 80) ppm وبحجم 25 ml من كل تركيز وأضيف إلى كل منها 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, وتركت المحاليل تحت لمبة UV مدة 3.5 ساعة، ومن ثم تم تعيين التركيز المتبقي لأزرق المتلين بالطريقة الطيفية، وتم حساب نسبة الإزالة.

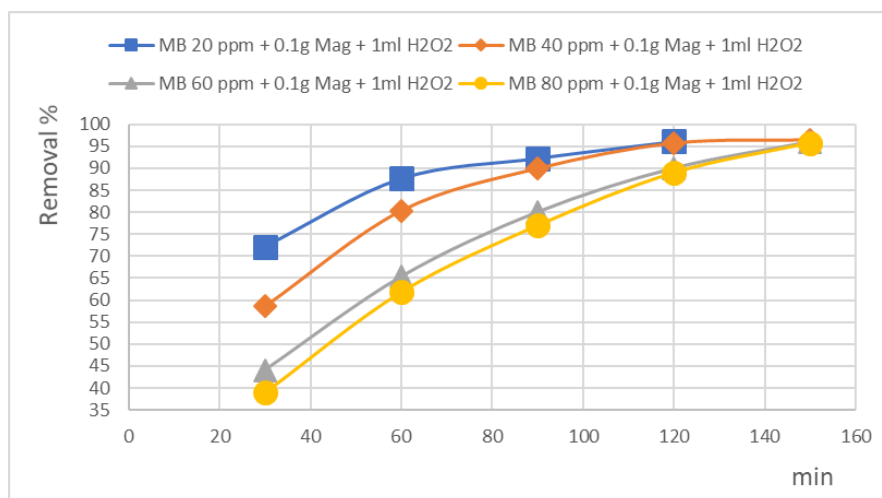


الشكل (4) زمن تفكك أزرق المتلين عند قيم تراكيز مختلفة لمحلول MB (UV), 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T=25 °C

نلاحظ من الشكل أنه تم الوصول لأعلى نسبة تفكك قاربت 90% بعد مرور حوالي 3.5 ساعة من الزمن.

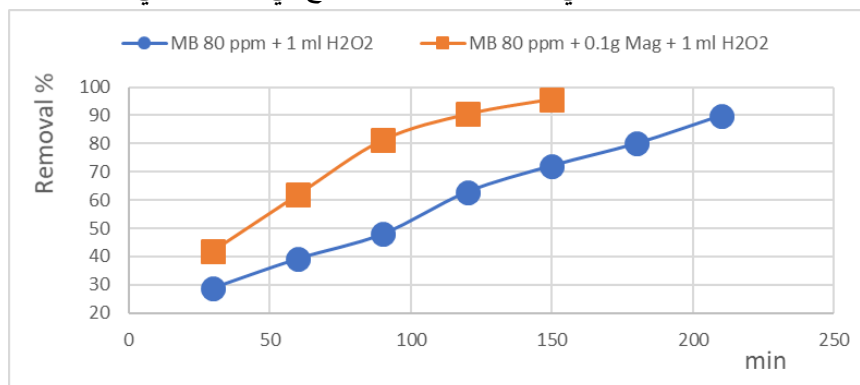
### d- محلول أزرق المتلين MB مع الماغنيتيت والماء الأكسجيني بوجود الأشعة فوق البنفسجية UV:

حضرت سلسلة محاليل من MB بتركيز (20, 40, 60, 80) ppm وبحجم 25 ml من كل تركيز، وأضيف إلى كل منها 0.1g Mag و1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, وتركت المحاليل تحت لمبة UV لمدة 2.5 ساعة، ومن ثم تم تعيين التركيز المتبقي لأزرق المتلين بالطريقة الطيفية، وحُسبت نسبة الإزالة.



الشكل (5) زمن تفكك أزرق المتلين عند قيم تراكيز مختلفة لمحلول MB (UV, 0.1g Mag + 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T=25 °C)

نلاحظ من الشكل أنه تم الوصول لأعلى نسبة تفكك بعد زمن تشيع بلغ حوالي 2.5 ساعة, حيث بلغت نسبة التفكك حوالي 95% لجميع المحاليل. وبإجراء مقارنة بين التجريبتين السابقتين (c,d) نلاحظ تحسن في عملية وزمن التفكك بعد إضافة كل من الماغنيتيت والماء الأكسجيني معاً وفقاً لما هو موضح في الشكل التالي:

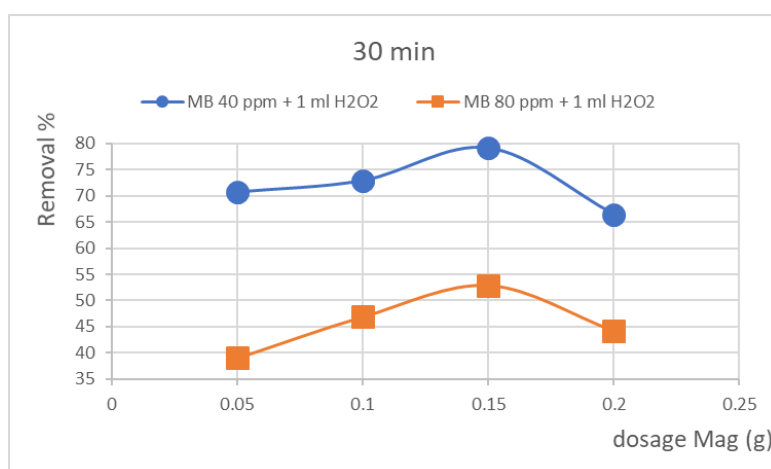


الشكل (6) مقارنة بين عملية الإزالة لأزرق المتلين بوجود 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> وبوجود 0.1g Mag + 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (T=25 °C , UV)

لوحظ في جميع التجارب السابقة انخفاض نسبة إزالة أزرق المتلين مع ازدياد تركيزه (تناسب عكسي), ويُعزى ذلك إلى الزيادة في عدد جزيئات الصباغ مع ازدياد التركيز وبالتالي ستحتاج لزمن أطول من أجل عملية التفكك الكاملة, بالإضافة لاحتمال امتزاز جزيئات الصباغ على سطح الماغنيتيت, وهذا يبطئ عملية التفكك الضوئي ويخفّض فعاليته الحفزية في تشكيل جذور الهيدروكسيل الحرة, نظراً لإمكانية حدوث انتقال الكتروني من MB إلى سطح الماغنيتيت, بالإضافة إلى حدوث تنافس على المواقع النشطة على سطح الحفاز بين المركبات الوسطية و MB [29].

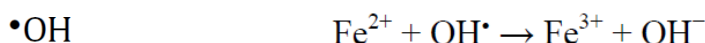
## 2- تأثير جرعة الماغنيتيت:

أخذت أربعة محاليل من أزرق المتلين عند التركيزين (40, 80) ppm بحجم 25 ml وأضيف إلى كل محلول كمية ثابتة من الماء الأكسجيني بمقدار 1ml, ثم أضيفت كميات مختلفة من الماغنيتيت إلى هذه المحاليل (0.05, 0.1, 0.15, 0.2)g. تُركت المحاليل لمدة 30 min, ثم جرى تعيين التركيز المتبقي من أزرق المتلين في كل محلول بالطريقة الطيفية, وحُدّدت نسبة الإزالة.



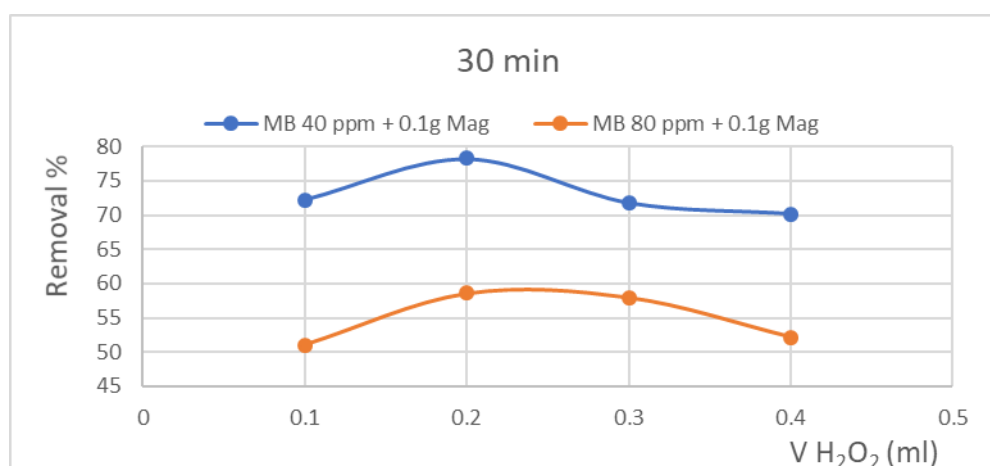
الشكل (7) تأثير كمية الماغنيتيت المضاف بعد زمن 30 min, عند تركيزين لأزرق المتلين (40, 80) ppm (T=25 °C , 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , UV)

يتبين من الشكل (7) أن أفضل كمية من الماغنيتيت المضاف هي 0.15g، حيث تزداد نسبة الإزالة مع الزيادة في كتلة الماغنيتيت عند القيم (0.05, 0.1, 0.15) g لتصل النسبة عند 0.15g إلى 79%، 52% بالنسبة للتركيزين 40 ppm, 80 ppm على التوالي، ويعزى ذلك إلى الزيادة في تشكيل جذور الهيدروكسيل الحرة، ثم تتناقص بعدها الإزالة عند 0.2g، لأن الزيادة في أيونات الحديد الثنائي تتنافس مع جزيئات الصباغ في اتحادها مع جذور الهيدروكسيل الحرة، والتي هي بدورها المسؤول الرئيس عن تحطيم الملوثات العضوية ومن ثم تخفيض نسبة الإزالة [30].



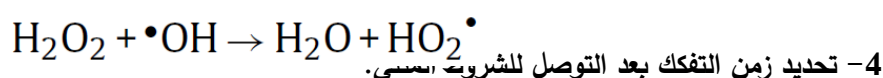
### 3- تأثير كمية الماء الأكسجيني:

أخذت أربعة محاليل من أزرق المثلين عند التركيزين (40, 80) ppm وأخذ حجم 25 ml، وأضيف إلى كل منها كمية ثابتة من الماغنيتيت بمقدار 0.1g، ثم أضيفت كميات مختلفة من الماء الأكسجيني إلى هذه المحاليل (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) ml. تركت المحاليل لمدة 30 min، ثم جرى تعيين التركيز المتبقي من أزرق المثلين في كل محلول بالطريقة الطيفية، ومن ثم حددت نسبة الإزالة.

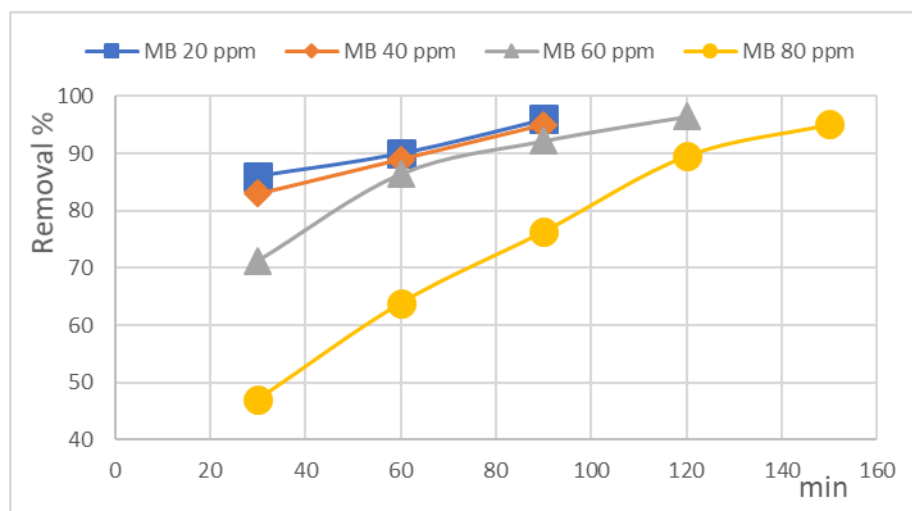


الشكل (8) تأثير حجم الماء الأكسجيني المضاف بعد زمن 30 min، عند تركيزين لأزرق المثلين (40, 80) ppm (T=25 °C , 0.1g Mag , UV)

يوضح الشكل (8) ازدياد عملية تفكك أزرق المثلين عند الإضافات (0.1, 0.2) ml من الماء الأكسجيني، حيث تكون نسبة الإزالة العظمى عند 0.2 ml، لتصل إلى 58%، 78% بالنسبة للتركيزين 40 ppm, 80 ppm على التوالي؛ وذلك لأن الزيادة في كمية الماء الأكسجيني المضاف ستؤدي إلى زيادة في عدد جذور الهيدروكسيل الحرة الناتجة عن تفكك الماء الأكسجيني، وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة في نسبة التفكك للملوثات العضوية. ولكن، لوحظ أن هذه الإزالة تتخفض مع الزيادة في كمية الماء الأكسجيني (0.3, 0.4) ml؛ وذلك نظراً لإمكانية اتحاد جذور الهيدروكسيل الحرة مع كمية الماء الأكسجيني الزائدة وتشكيل جذر  $\text{HO}_2^*$  الضعيف الفعالية، وهذا يؤثر سلباً في عملية الإزالة، نظراً لانحسار عدد جذور الهيدروكسيل الحرة في وسط التفاعل [29].



حضرت سلسلة محاليل من MB بتركيز (20, 40, 60, 80) ppm وبحجم 25 ml من كل تركيز وأضيف إلى كل منها 0.2 ml  $H_2O_2$  و 0.15g Mag، وتركت المحاليل تحت لمبة UV لمدة 2.5 ساعة، ومن ثم جرى تعيين التركيز المتبقي لأزرق المتلين بالطريقة الطيفية، وحُسبت نسبة الإزالة.



الشكل (9) زمن تفكك أزرق المتلين عند قيم تركيز مختلفة لمحلول MB (UV, 0.15 g Mag + 0.2 ml  $H_2O_2$ , T=25 °C)

يوضح الشكل (9) زمن تفكك MB عند الشروط المثلى الموافقة لقيم التراكيز (20, 40, 60) ppm حيث تخطت نسبة الإزالة 90% بعد 1.5 ساعة من التشعيع، في حين أنه من أجل التركيز 80 ppm بلغت نسبة الإزالة حوالي 90% بعد تشعيع العينة المدروسة لأكثر من ساعتين.

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات:

تمت عملية إزالة أزرق المتلين من محاليله المائية باستخدام الماغنتيت الطبيعي بوجود الماء الأكسجيني وأشعة UV، حيث ازدادت النسبة المتفككة من الصباغ عند استخدام الماغنتيت والماء الأكسجيني؛ مع تناقص ملحوظ في الزمن اللازم للتفكك لنصل إلى زمن تفكك يقدر بحوالي 2.5 ساعة. وبتطبيق الشروط المثلى لكل من حجم الماء الأكسجيني (0.2 ml) وكمية الماغنتيت المضاف (0.15g) حصلنا على زمن يقدر بحوالي ساعة ونصف عند قيم تراكيز مختلفة من أزرق المتلين (20, 40, 60) ppm.

### التوصيات:

- إجراء عمليات تحسين في بنية الماغنتيت عبر تحميلها بعناصر تؤدي إلى زيادة فعاليته الحفزية، مما يؤدي إلى زيادة في نسبة تحطيم الملوثات العضوية.
- استخدام أشعة الشمس كمصدر للأشعة فوق البنفسجية UV، بدلاً من استخدام لمبة UV.
- تطبيق الشروط التجريبية التي تم التوصل إليها على عينات طبيعية.

## References:

[1] S. Rahim Pouran, A. R. Abdul Aziz, and W. M. A. Wan Daud, "Review on the main

- advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters*”, J. Ind. Eng. Chem, Malaysia, vol. 21, 2015, pp. 53–69.
- [2] M. Fayazi, M. A. Taher, D. Afzali, and A. Mostafavi, “Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer”, J. Mol. Liq, Iran, vol. 216, 2016, pp. 781–787.
  - [3] S. Mohebbi, D. Bastani, and H. Shayesteh, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*)”, J. Mol. Struct, Iran, vol. 1176, 2019, pp. 181–193.
  - [4] R. R. Jitta, R. Gundeboina, N. K. Veldurthi, R. Guje, and V. Muga, “Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications - a review”, J. Chem. Technol. Biotechnol, India, vol. 90, no. 11, 2015, pp. 1937–1948.
  - [5] S. Kumar, S. Khanchandani, M. Thirumal, and A. K. Ganguli, “Achieving Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis Using Type-II  $\text{NaNbO}_3/\text{CdS}$  Core/Shell Heterostructures”, ACS Appl. Mater. Interfaces, India, vol. 6, no. 15, 2014, pp. 13221–13233, Aug.
  - [6] L. Zhou et al., “Preparation and Characterization of Magnetic Porous Carbon Microspheres for Removal of Methylene Blue by a Heterogeneous Fenton Reaction”, ACS Appl. Mater. Interfaces, China, vol. 6, no. 10, 2014, pp. 7275–7285.
  - [7] Y.-H. Chuang and W. A. Mitch, “Effect of Ozonation and Biological Activated Carbon Treatment of Wastewater Effluents on Formation of N-nitrosamines and Halogenated Disinfection Byproducts”, Environ. Sci. Technol, United States, vol. 51, no. 4, 2017, pp. 2329–2338.
  - [8] X. Cheng et al., “A titanium-based photo-Fenton bifunctional catalyst of  $\text{mp-MXene}/\text{TiO}_2\text{-x}$  nanodots for dramatic enhancement of catalytic efficiency in advanced oxidation processes”, Chem. Commun, China, vol. 54, no. 82, 2018, pp. 11622–11625.
  - [9] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghighat, and L. Yerushalmi, “Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review”, Chemosphere, Canada, vol. 174, 2017, pp. 665–688.
  - [10] S. Chong, G. Zhang, H. Tian, and H. Zhao, “Rapid degradation of dyes in water by magnetic  $\text{Fe}_0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$  composites”, J. Environ. Sci., China, vol. 44, 2016, pp. 148–157.
  - [11] M. Neamtu, C. Nadejde, V. D. Hodoroaba, R. J. Schneider, L. Verestiuc, and U. Panne, “Functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity”, Sci. Rep., Romania, vol. 8, no. 1, 2018, pp. 1–11.
  - [12] M. Zhang et al., “Enhanced degradation performance of organic dyes removal by bismuth vanadate-reduced graphene oxide composites under visible light radiation”, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp, China, vol. 559, 2018, pp. 169–183.
  - [13] A. Benzaouak et al., “Photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB) dye in aqueous solution by ferroelectric  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_1\text{-xW}_x\text{O}_3$  materials”, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., Morocco, vol. 553, 2018, pp. 586–592.
  - [14] S. Hua, X. Yu, F. Li, J. Duan, H. Ji, and W. Liu, “Hydrogen titanate nanosheets with both adsorptive and photocatalytic properties used for organic dyes removal”

- Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., China, vol. 516, 2017, pp. 211–218.
- [15] Q. Meng *et al.*, “Well-dispersed small-sized MnOx nanoparticles and porous carbon composites for effective methylene blue degradation,” Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., China, vol. 548, 2018, pp. 142–149.
- [16] V. Hernández-Montoya, M. A. Pérez-Cruz, D. I. Mendoza-Castillo, M. R. Moreno-Virgen, and A. Bonilla-Petriciolet, “Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures,” J. Environ. Manage., Mexico, vol. 116, 2013, pp. 213–221.
- [17] L. Xu and J. Wang, “Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles,” Appl. Catal. B Environ., China, vol. 123–124, 2012, pp. 117–126.
- [18] A. KORNMÜLLER, S. KARCHER, and M. JEKEL, “Adsorption of reactive dyes to granulated iron hydroxide and its oxidative regeneration,” International Water Association. World water congress, Germany (2 ; Berlin 2001-10-15), 2002, pp. 43–50.
- [19] W. Z. Tang and R. Z. Chen, “Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/iron powder system,” Chemosphere, USA, vol. 32, no. 5, 1996, pp. 947–958.
- [20] M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, and E. Murad, “Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review,” Clay Miner., Brazil, vol. 47, no. 3, 2012, pp. 285–302.
- [21] W. P. Kwan and B. M. Voelker, “Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems,” Environ. Sci. Technol., USA, vol. 37, no. 6, 2003, pp. 1150–1158.
- [22] S.H. Kong, R. J. Watts, and J.-H. Choi, “Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide,” Chemosphere, Korea, vol. 37, no. 8, 1998, pp. 1473–1482.
- [23] W. G. Kuo, “Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent,” Water Res., China, vol. 26, no. 7, 1992, pp. 881–886.
- [24] Xu, H.Y.; Wang, Y.; Shi, T.N.; Zhao, H.; Tan, Q.; Zhao, B.C.; He, X.L.; Qi, S.Y. “Heterogeneous Fenton-like discoloration of methyl orange using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs as catalyst: Kinetics and Fenton-like mechanism.” Front. Mater. Sci. no 12, 2018, pp 34–44.
- [25] E. Neyens and J. Baeyens, “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique,” J. Hazard. Mater., Belgium, vol. 98, no. 1–3, 2003, pp. 33–50.
- [26] R. C. C. Costa *et al.*, “Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>3</sub>–xM<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions,” J. Hazard. Mater., Brazil, vol. 129, no. 1–3, 2006, pp. 171–178.
- [27] M. Shokouhimehr, Y. Piao, J. Kim, Y. Jang, and T. Hyeon, “A Magnetically Recyclable Nanocomposite Catalyst for Olefin Epoxidation,” Angew. Chemie Int. Ed., Korea, vol. 46, no. 37, 2007, pp. 7039–7043.
- [28] Manla, Muhammad Sameh. Raheb, Ibrahim. Suleiman, Samira. Methylene Blue adsorption from aqueous solutions onto the Syrian natural magnetite, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series, Volume (37), Issue (4), 2015 199-212.
- [29] Y. Liu, W. Jin, Y. Zhao, G. Zhang, and W. Zhang, “Enhanced catalytic degradation of methylene blue by A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton

- reactions*” Appl. Catal. B Environ., China, vol. 206, 2017, pp. 642–652.
- [30] K. M. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, “*Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Magnetite + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV Process*,” International Journal of Environmental Science and Development, Bangladesh, Vol. 7, No. 5, 2016, pp. 325-329.