# التحفيز الضوئي لاختزال ايون الكروم السداسي بوساطة ثاني اوكسيد التيتانيوم بالوسط المائي

**اسماء هاشم حمادي**

*كلية الصيدلة-جامعة بابل*

as.ha944@yahoo.com

## الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة عملية الاختزال الضوئية لايون لا عضوي ملوث للبيئة وهو أيون الكروم (VI) باستخدام شبه الموصل ثاني أوكسيد التيتانيوم $TiO_2$ بنوعيه الانتيز والروتايل في المحلول المائي لهما.

أثبتت النتائج أنّ هذا الأيون في حالة الاكسدة السداسي سام يتحول إلى أيون الكروم الثلاثي غير السام حيث تحول أيون الكروم السداسي الى ايون الكروم الثلاثي غير السام.إنّ سرعة هذه عمليات التحفيز الضوئي تعتمد على عدة عوامل مثل الدالة الحامضية للمحلول، درجة الحرارة، تركيز الايون الابتدائي، كمية العامل المساعد ثاني أوكسيد التيتانيوم $TiO_2$، نوع $TiO_2$ (الانتيز والروتايل)، تأثير غاز الاوكسجين المار في المحلول، وأخيراً تأثير ضوء الأشعة الفوق البنفسجية. كانت سرعة الاختزال الضوئي المحفز لأيون الكروم السداسي $1.5\times10^{-3}$.mM/min في ظروف التجربة المثلى.إنّ الدراسات الحركية أوضحت أنّ سرعة التفاعل هي من المرتبة الاولى.وتم تطبيق معادلة لانكمير – هنشلود على هذا النظام غير المتجانس لحساب ثابت الامتزاز وثابت سرعة التفاعل وكانت قيمة الأخير متقاربة مع قيمته المحسوبة من رسم لوغارتم التركيز المتبقي للايون مع أزمان التشعيع. ومن ميل الخط المستقيم لعلاقة لانكمير هنشلود تم حساب ثوابت الامتزاز والكروم السداسي على سطح شبه الموصل وكانت $0.043mM^{-1}$ .

تم حساب قيمة ناتج الكم الظاهري لعملية الاختزال الضوئي لأيون الكروم (VI) وكانت 0.26. إن ناتج الكم الظاهري لهذه العملية واطئ وكما متوقع له بالنسبة للتفاعلات الضوئية غير المتجانسة.تم خلال البحث متابعة تركيز الأيونات المتبقية بالطريقة اللونية وكذلك تم استخدام تقنيات الكروموتوغرافيا الأيونية (IC) وقياس الدالة الحامضية والتوصيلية لتشخيص النواتج النهائية.

**الكلمات المفتاحية:** ثاني اوكسيد التيتانيوم، التحفيز الضوئي، الكروم السداسي.

## Abstract

The work include the study of photocatalytic reduction of ion Cr (VI)that is consider a main source of environmental pollution were investigated using titanium dioxide (Rutile or Anatase) in aqueous solution. Results show that this harmfull (toxic) ion is converted with different speed to non toxic ion Cr (III).The speed of the photoconversion processes depends on many factors such as, solution acidity, temp., initial ion concentration, $TiO_2$ load and type (anatase or rutile), the presence of dissolved oxggen gas and finally the insensity of incident light kinetic. studies show that the rate of reduction of $Cr^{6+}$ is $1.5 \times 10^{-3}$ mM/min. It was found that the rate of the reactions are first order reactions were and the specific rate constant and adsorption constant were deduced adopting the Langmuir - Hinshelwood (L-H) relation for the catalytic- heterogeneous reaction. The values of the specific rate constant (K) for the photoreduction processes of ion is found in consistent with that calculated from the logarithmatic plots of the ion concentration left after photoreactions versns reaction times. From L-H equation, the adsorption constants obtained for $Cr^{6+}$ 0.043 $mM^{-1}$.The values of the apparent quantum yields was also deduced for $Cr^{6+}$equal to 0.26.

The specrophometric, ion- chromatography, pH measurements and conductivity techniques were used in the present work in order to elucidate the types of the products and the photo reaction mechanisms.

**Keywords:** photo catalytic, $TiO_2$, $Cr^{6+}$

## المقدمة

يعبر عن تلوث البيئة بأنها التغيرات غير المرغوب فيها لبيئتنا عبر تأثيرات مباشرة وغير مباشرة ، وتؤثر هذه التغيرات في حياة الإنسان مباشرة بوساطة الماء والمنتجات الزراعية والحياتية

وعليه يعرف التلوث بأنه أي تغير في الظروف الطبيعية للهواء، الماء، والتربة، التي تؤثر في الإنسان والحيوان والنبات. ومن أنواع التلوث البيئي هو تلوث الماء يعرف التلوث المائي بأنّه التغيرات الفيزياوية،

الكيمياوية، البايولوجية أو الصفات الجمالية التي تحدث في المياه وتؤدي إلى تغير نوعها بحيث تصبح ضارة بالجهة المستفيدة,(1971) Siegel,(1971) .Warren صبري ميخائيل (1989) و هوجر (1989).ويمكن تقسيم هذه الملوثات الكيمياوية وتشمل المواد العضوية المذابة , المواد اللاعضوية والمعدنية و المبيدات0والملوثات البايولوجية والملوثات الفيزياوية

ومن أهم الطرائق المستخدمة لمعالجة المياه الملوثة: الطرائق الميكانيكية ومنها الترسيب (Sedimentation) و الترشيح (Filterationالطرائق الكيمياوية:ومنها التعقيم بوساطة الكلورين (Chlorination) ,التعقيم بوساطة الاوزون (Ozonation) ,امتزاز الكاربون (Carbon adsorption) التبادل الايوني (Ion exchange)و عمليات الاكسدة الضوئية المحفزة باستخدام أشباه الموصلات.

**عمليات الاكسدة الضوئية المحفيزة بأستخدام اشباة الموصلات**

تعرف اشباه الموصلات (Semiconductors) بأنها المواد التي يقع فيها التوصيل الالكتروني ما بين العوازل (Insulator) والمعادن الموصلة (Metals). (1984) Bneche 0ولأشباه الموصلات نوعان هما: أولاً: أشباه الموصلات الموجبة(p–type semiconductors) وهي التي تُنْشِئ فراغات في الحزمة المليئة للمادة العازلة وذلك بعد انتقال بعض الالكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى الحزمة الخالية للمادة الشائبة مثل GaAs. ويسمى كل فراغ موجب بالثقب الموجب (Positive Hole) والنوع الثاني هو أشباه الموصلات السالبة (n–type semiconductors) وتنتقل فيه الالكترونات من الحزمة المليئة للمادة الشائبة إلى الحزمة الخالية للمادة العازلة نتيجة امتصاص ضوء أو حرارة. فتظهر الالكترونات السالبة المنتقلة في حزمة المادة العازلة مثل $TiO_2$.

يحتوي شبه الموصل على حزمة مملوءة بالالكترونات وهي حزمة التكافؤ (Valance band) وحزمة غير مملوءة تسمى حزمة التوصيل (Conduction band) تفصل الحزمتين فجوة تدعى فجوة طاقة الحزمة (Band Gap Energy) وهي منطقة طاقية تمثل الفرق بين مستويات الطاقة في البلورة التامة ,Bneche. F (1997) Mills and Letlunte (1984)د. لطيف حميد(1990) *et.al*.,AL–Rawi(1990). وتعتمد الخصائص الالكترونية للبلورات على مقدار هذه الفجوة (gap)(1972) .Moors .

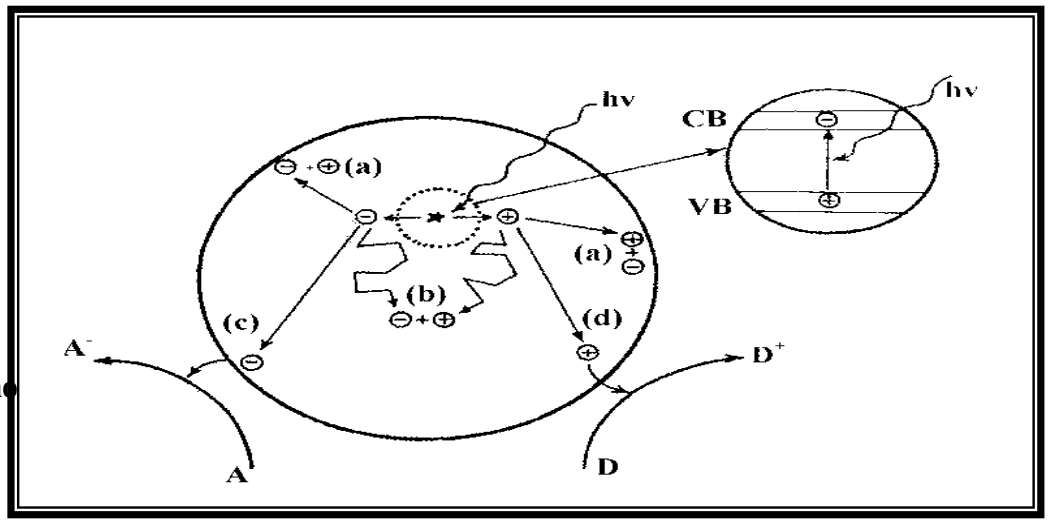
إنّ أهم أشباه الموصلات المستخدمة هي ($TiO_2$، ZnO، CdS، $V_2O_5$، $WO_3$...). ويكون طيف الامتصاص للمواد شبه الموصلة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية وقد يمتد قرب المنطقة المرئية من الطيف في حالة استخدام المحفزات الضوئية (Sensitizer). إنّ التفاعلات غير المتجانسة تعتمد على عدة عوامل منها:

i– التركيب الكيميائي للمحفز الضوئي، (ii) حجم دقائقه، (iii) المسافة بين حزمة التوصيل (CB) وحزمة التكافؤ (VB)، (iv) نوع البلورة، (v) حجم البلورات (vi) طبيعة سطحه، (vii) تركيزه، (viii) شدة الضوء المستخدم لعملية الإثارة.

فعند تشعيع المحلول العالق لأشباه الموصلات من نوع (n–type) بضوء ذي طول موجي ملائم ينتقل الالكترون إلى حزمة التوصيل ليتكون المزدوج ($e^- - h^+$) (الالكترون– الثقب) كما موضح في المعادلة:

$$\text{Semiconductor} \xrightarrow{h\nu \geq Eg} (e^- - h^+) \ldots\ldots\ldots (1)$$

بعد تكوين المزدوج ($e^{-}-h^{+}$) فانه سوف يعاني عدد من العمليات مثل أعادة الارتباط (Recombination)، الاقتناص (Trapping) وعمليات اخرى كعمليات الاكسدة والاختزال (Redox chemical process) Schiavello(1995) , Linsebigler. *et.al* (1995). Serpone. (1994),Blanco*et.al* and (1996) Minevo *et.al*(1997). وكما موضح في الشكل (1)




**الشكل (1) العمليات الكيميائية التي تحصل على سطح شبه الموصل ($TiO_2$) نوع n-type**

## هدف البحث

إن الطرائق الحديثة المستخدمة في الوقت الحاضر هي استخدام تقنية الاختزال الضوئي بوساطة أشباه الموصلات لإزالة الكروم السداسي.

## الجزء العملي

**أ- الأجهزة المستخدمة :-**

1- مصباح زئبقي متوسط الضغط

Medium Pressure Mercury Lamp (PHYWE)

2-جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (Spectrophotometer uv-1650P)

3- محرك مغناطسي (Magnetic stirrer LMS-10070)

4- ميزان حساس D-723360

5- جهاز الطرد المركزي (Centrifuge PLC-030)

6-جهاز قياس شدة الضوء(Lux meter LX-9621)

7- الحمام المائي

**ب- المواد المستخدمة:-**

**1**- ثاني اوكسيد التيتانيوم $TiO_2$نوع Anatase المجهز من شركة Fluka A. G وبدرجة نقاوة (99%) وان طاقة فجوة الحزمة $E_{(bg)}$ تساوي (3.29eV) عند طول الموجي [λ=377nm]. وكانت المساحة السطحية ($18.11m^2.g^{-1}$)و استعمل نوع Rutile المجهز من شركة Fluka A. G وبدرجة نقاوة (99.9%).وان طاقة

الفجوة الحزمة ($E_{bg}$) تساوي (3.05eV) عند الطول الموجي ($\lambda$=406n.m]. وكانت المساحة السطحية له ($14m^2.g^{-1}$).

2-ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ (B.D. H. LTD)

3-محلول الامونيا $NH_4OH$ ( B. D. H. Ltd)

## طريقة العمل

يأخذ (ml35) لأي من الأيونات ($Cr^{+6}$) بتراكيز معلومة ثم يضاف اليه وزنا معينا من المحفز الضوئي ثاني اوكسيد التيتانيوم يوضع المزيج في خلية التشعيع ويمرر عليه غاز الاوكسجين بسرعة جريان 10 مل/ دقيقة عن طريق فتحة الخلية. تربط الخلية بجهاز منظم الحرارة لتنظيم درجة حرارة المزيج يتم بعد ذلك تشعيع المزيج بوساطة مصباح الاشعة الفوق البنفسجية (MPML) (UV) والموضوع امام نافذة الخلية.

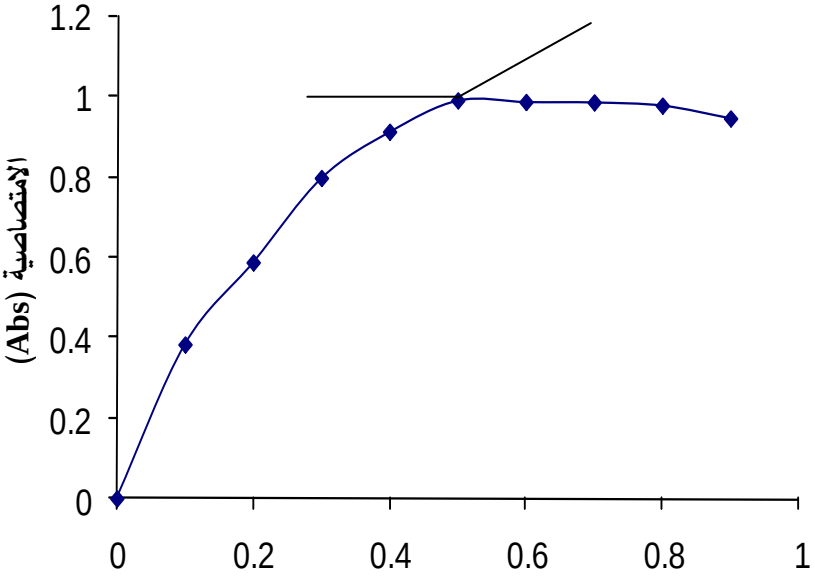
ثم يتم فصل المحفز الضوئي $TiO_2$ بوساطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) ويأخذ المحلول الرائق ويحلل باستخدام الطريقة اللونية.

## النتائج والمناقشة:-(Results and Discussion)

### 1-تحديد افضل نسبة في الامونيا مع الكروم (III)

تم استخدام الطريقة اللونية لمتابعة تركيز ايون الكروم السداسي. وهذه الطريقة هي افضل من طرائق التحليل الكيميائية (طريقة الامتصاص الذري) وذلك لأنَ تركيز ايون الكروم السداسي المستخدم في بحثنا الحالي قليل جداً. لذلك استخدم محلول الامونيا فقد أعطى معقد ذو لون اخضر مصفر عند الطول ألموجي ($\lambda$=265nm) مع ايون الكروم السداسي وتختلف مواقع امتصاص هذا المعقد عن موقع امتصاص المعقد المتكون مع الكروم الثلاثي وذلك لتجنب حدوث تداخل أثناء تحليل النماذج.

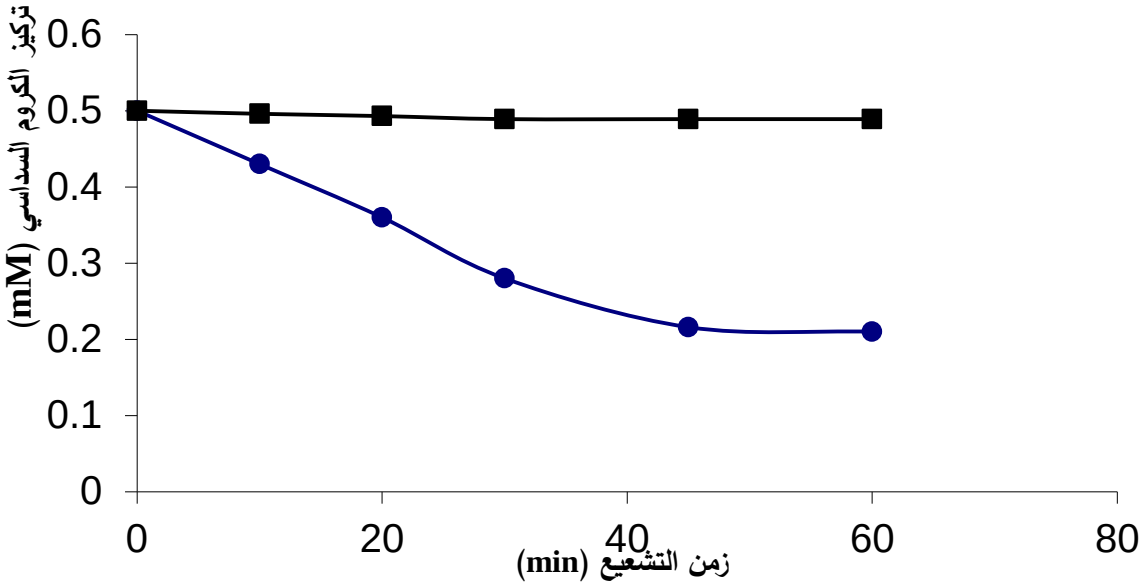
لمعرفة أعلى امتصاصية يمكن الحصول عليها للمعقد استخدمت طريقة النسبة المولية Yao J. H., and Jouplnd A. L.(1944) ودلت النتائج على وأن النسبة 1:1 هي أفضل نسبة مولية تعطي أعلى امتصاصية للمعقد الناتج كما مبين في الشكل (2)




**شكل(2)النسبة المولية لمعقد الكروم السداسي**

**تأثير الضوء على عملية الاختزال الضوئي لايون الكروم (VI)**

إن من أهم المتطلبات التي تؤثرفي عملية الاختزال الضوئي لايون الكروم **(VI)** هي ضوء الأشعة فوق البنفسجية، وجود المحفز الضوئي شبه الموصل $TiO_2$ (الروتايل او الانتيز) وغاز الاوكسجين المار في المحلول. يوضح الشكل (3) أهمية الضوء في هذه العملية حيث إن تركيز الكروم السداسي 0.5mM، كمية شبه الموصل $TiO_2$ 1g/L، سرعة جريان غاز الاوكسجين (10mL/min)، درجة الحرارة T=298K والدالة الحامضية pH=5.85 وهي الظروف المثلى للتفاعل.




**الشكل(3) تأثير الضوء على تركيز الكروم السداسي مع زمن التشعيع**

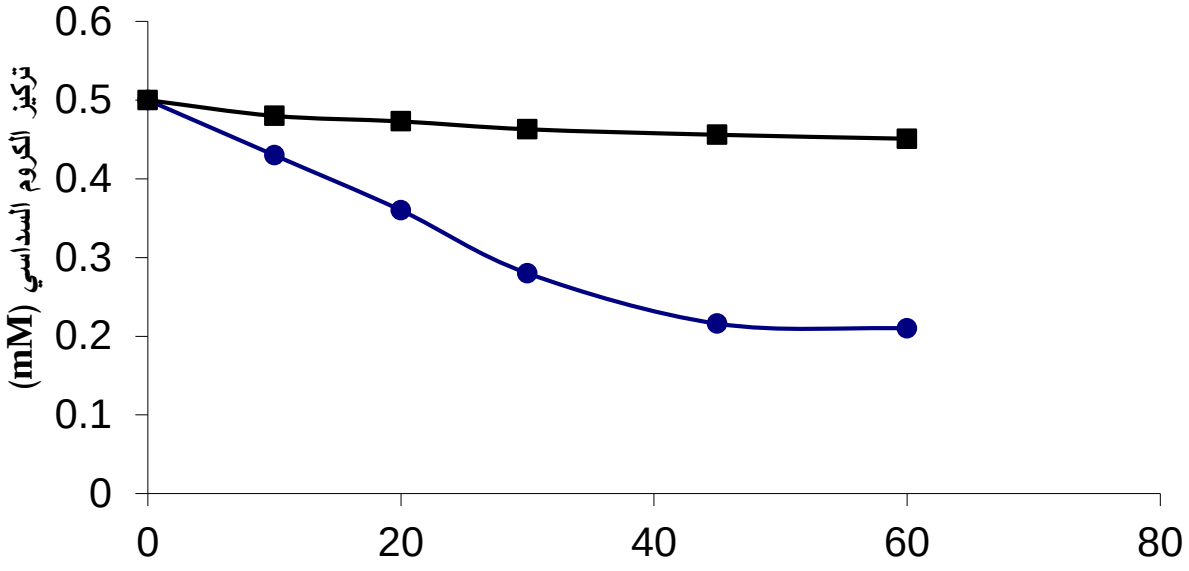
**● بوجود الضوء ، ■ بغياب الضوء**

بيّن الشكل (3) أيضا أن النسبة المئوية للاختزال خلال ساعة تشعيع واحدة كانت 58% مقارنة بنسبة 3% في حالة عدم وجود الضوء وتحت الظروف نفسها المشار إليها أعلاه.

**3- تاثير نوع العامل المساعد $TiO_2$ على تركيز الكروم السداسي**

إن عملية الاختزال الضوئي المحفز بثاني اوكسيد التيتانيوم للمحلول المائي لكروم السداسي قد درست من قبل Schrank S. G(2002) و( Domenech. X, ( 1993 وقد أثبتت دراستهم إن شبه الموصل $TiO_2$ نوع الانتيز هو أكثر كفاءة من شبه الموصل $TiO_2$ نوع الروتايل.

إن هذه النتائج كانت متطابقة للنتائج التي تم الحصول عليها في بحثنا الحالي حيث بينت النتائج إن النسبة المئوية للاختزال كانت بحدود 58% عند استخدام الانتيز كعامل محفز مقارنة بنسبة 10% عند الاختزال الضوئي للكروم السداسي بوجود الروتايل كعامل محفز والشكل (4) يوضح هذه النتائج.

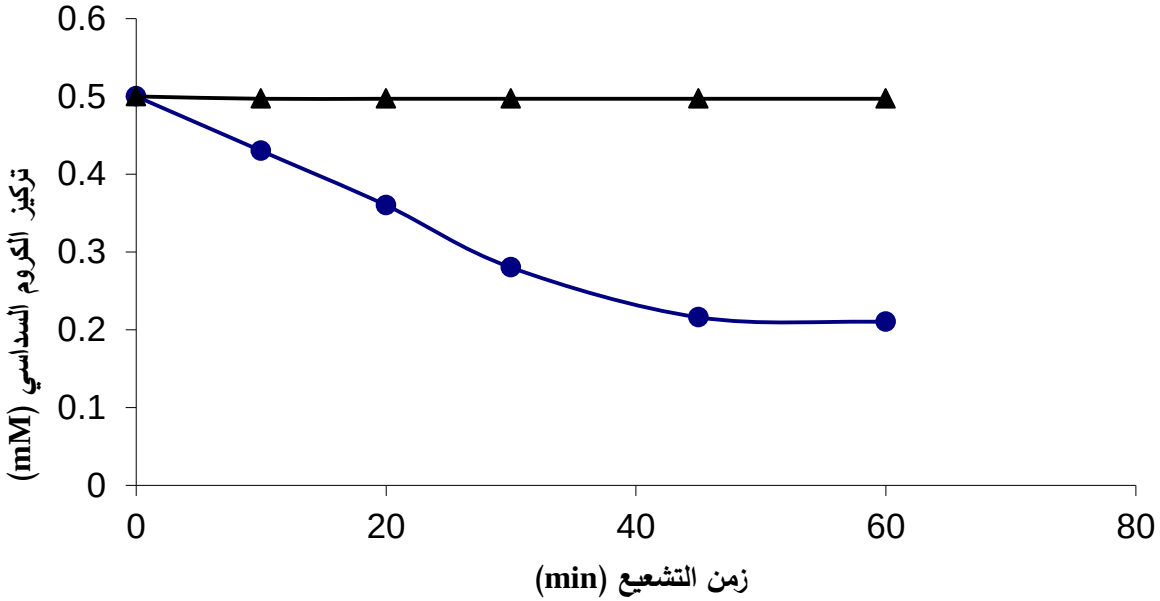



**الشكل (4)تأثير نوع العامل المساعد على تركيز الكروم السداسي في ازمان مختلفة**

**● نوع $TiO_2$ Rutile ، ■ نوع $TiO_2$ anatase**

**4- تأثير نوع الغاز على عملية الاختزال:**

أثبتت الدراسة أيضا أهمية إمرار غاز الأوكسجين في المحلول المائي لكروم السداسي، حيث يوضح الشكل (5) إن إمرار غاز الأوكسجين ضروري لهذه الاختزال قياساً بعملية الاختزال الضوئي المحفزة بعدم إمرار غاز الأوكسجين (إمرار غاز النتروجين في المحلول). تمت بالظروف نفسها.

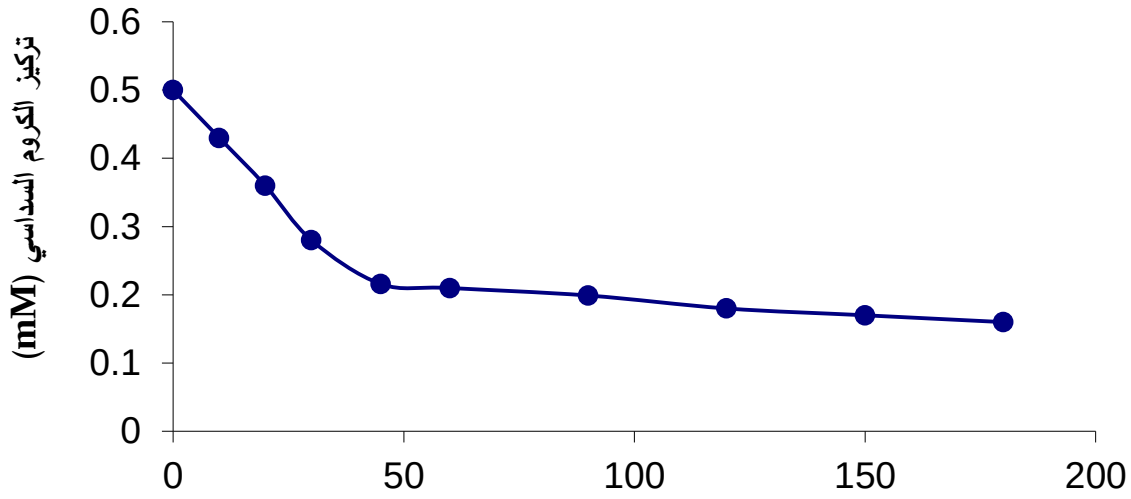



**الشكل(5) تاثير غاز الاوكسجين والنيتروجين على تركيز الكروم السداسي مع زمن التشعيع**

**● بوجود الاوكسجين ، ▲ بوجود النتروجين**

**5-تأثير زمن التشعيع على عملية الاختزال**

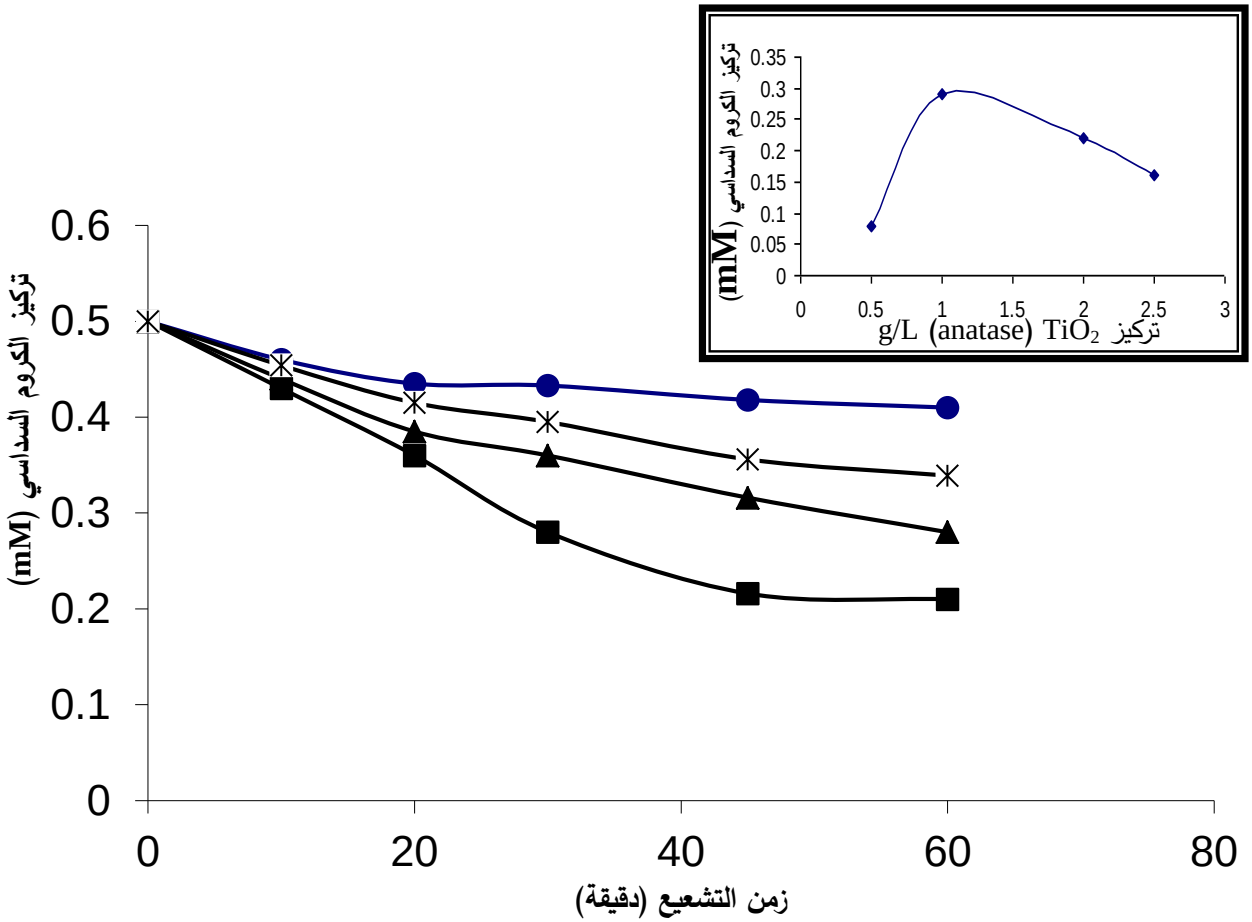
كذلك تم في هذا البحث تثبيت زمن التشعيع لعملية الاختزال الضوئي المحفزة لايون الكروم السداسي في المحلول المائي له، وكما مبين في الشكل (6) حيث إن النسبة المئوية لاختزال الكروم السداسي تبقى ثابتة بعد ساعة واحدة من تشعيع المحلول بوساطة الأشعة فوق البنفسجية وكما هو الحال في عملية الاختزال الضوئي المحفز للكادميوم الثنائي.




**الشكل (6) تاثير زمن التشعيع على تركيز الكروم السداسي**

**6-تأثير تركيز العامل المساعد TiO2 (Anatase) على عملية الاختزال الضوئي.**

أجريت في هذا البحث دراسة تأثير تركيز العامل المساعد في عملية الاختزال الضوئي للمحلول المائي لايون الكروم السداسي بتركيز 0.5mM مع تثبيت الظروف الأخرى (T=298K، pH=4 وسرعة جريان الاوكسجين 10mL/min). حيث تم إجراء سلسلة من التجارب ذات تراكيز مختلفة من شبه الموصل $TiO_2$ (anatase) تتراوح قيمته بين(0.5g/L–2.5g/L) وتم الحصول على النتائج المبينة في الشكل (7).

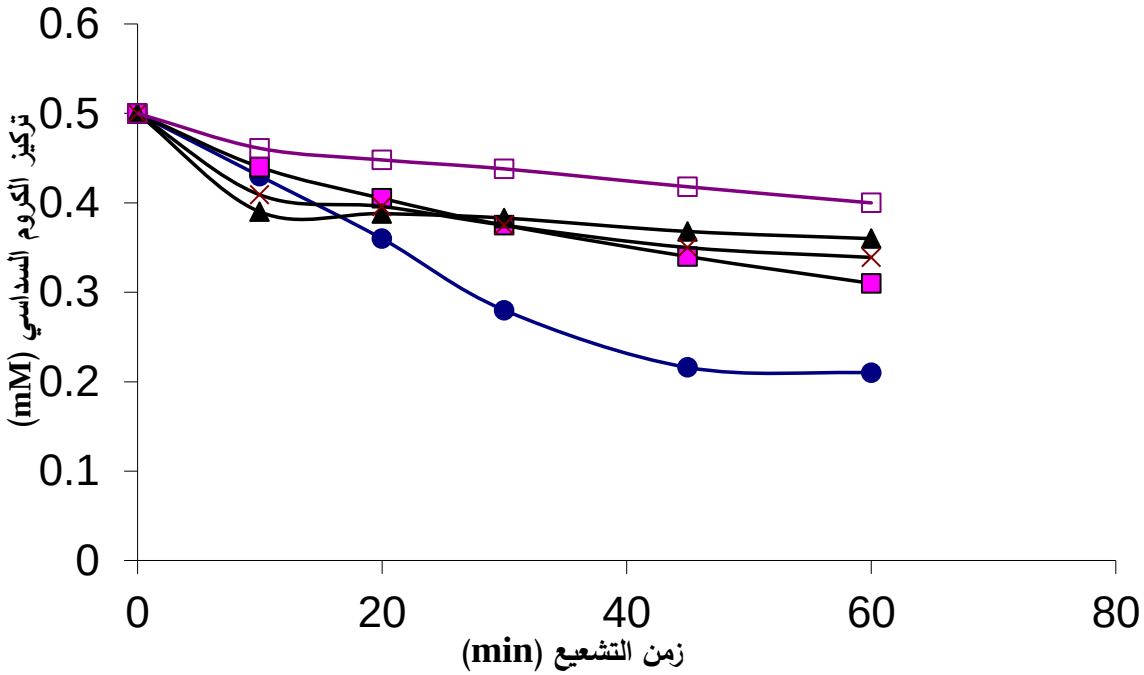



**الشكل (7)تاثير وزن العامل المساعد على تركيز الكروم السداسي مع زمن التشعيع**

**■ 1 g/l ،● 0.5g/l ▲ ، 2g/l * ، 2.5g/l**

**7-تاثير تغير درجة الحموضة(PH) المحلول الاولى:-**

تم اجراء عدة تجارب باستخدام محاليل ذو دالة حامضية مختلفة مع بقاء الظروف الأخرى ثابتة (تركيز ايون الكروم السداسي 0.5mM، كمية $TiO_2$ نوع الانيتز 1g/L، T=298K، سرعة جريان الاوكسجين 10mL/min). تم الحصول على النتائج كما موضحة في الشكل (8).




**الشكل (8)تاثير الدالة الحامضية على تركيز الكروم السداسي في ازمان مختلفة**

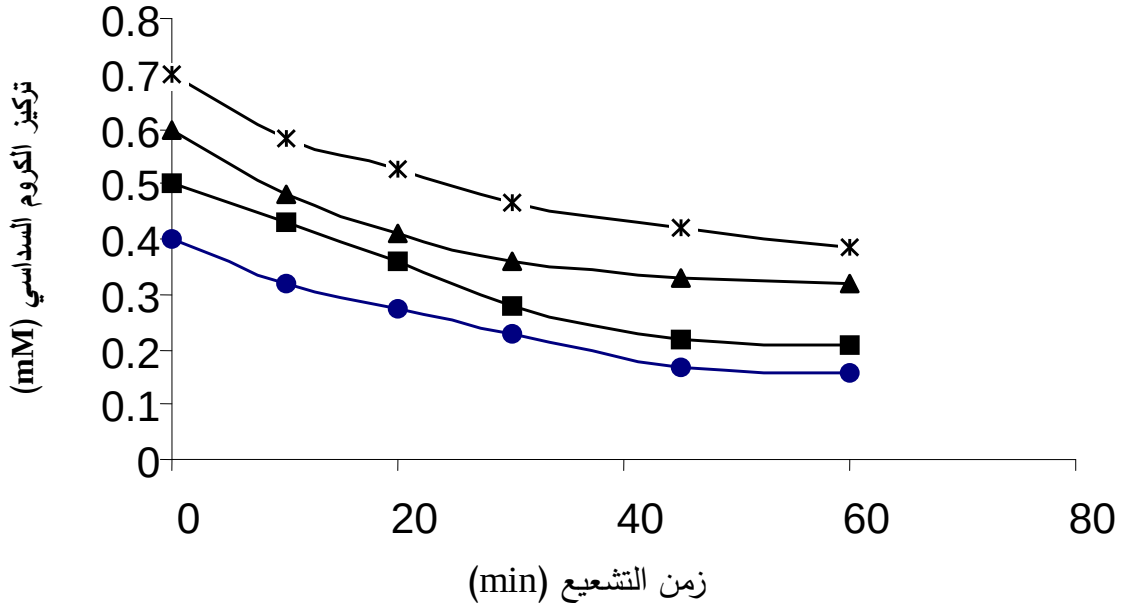
**pH=8 □ ، pH=7▲ ، pH=6 * ، pH=5.85 ، pH=4 ● ،■**

يتضح من الشكل (8) أن أفضل النتائج لعملية الاختزال الضوئي لايون الكروم السداسي عندما يكون المحلول ألحامضي pH=4. فعند زيادة الدالة الحامضية تقل كفاءة عملية الاختزال الضوئي. فسر Schrank (2002) وكذلك Gimenez. *et,al*(1996) بأن سبب ذلك يعود الى عدم امتزاز ايون الكروم السداسي على سطح شبه الموصل $TiO_2$ عند pH > 5 بسبب تنافر الشحنة السالبة المتولدة مع ايون الكروم السداسي على سطح المحفز الضوئي.

إما الباحث Domenech. and Munoz (1990)فقد فسر هذه الظاهرة بأن زيادة pH المحلول تقلل من فعالية الاختزال وهذا متوقع ثرموداينامكياً وذلك لان جهد الاختزال Cr(III) / Cr(VI) يزاح إلى القيمة الانودية الأعلى من الجهد الالكتروني لشبه الموصل ولذا فان الكروم السداسي يلاحظ في الدالة الحامضية التي هي اقل من نقطة الشحنة الصفرية (PZC) لشبه الموصل $TiO_2$ ولذا يفضل حصول الاختزال الضوئي عندما يكون pH المحلول قليلاً، وعند زيادة pH > 8 للمحلول فأن الكروم الثلاثي سيترسب بشكل هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ ولذا فقد استخدم المحلول ذو pH=4 لجميع التجارب التي اجريت من قبلنا في هذا البحث.

**8-تأثير تركيز أيون الكروم السداسي على عملية الاختزال الضوئي:-**

في هذا البحث تمت دراسة تأثير تغير تركيز الكروم السداسي على عملية الاختزال الضوئي وذلك باستخدام تراكيز مختلفة من ايون الكروم السداسي تتراوح بين (0.7mM - 0.4mM) مع تثبت الظروف الأخرى (T=298K، pH=4، كمية (anatase) 1g/L وسرعة جريان الاوكسجين 10mL/min). وتم الحصول على النتائج المبينة في الشكل (9).



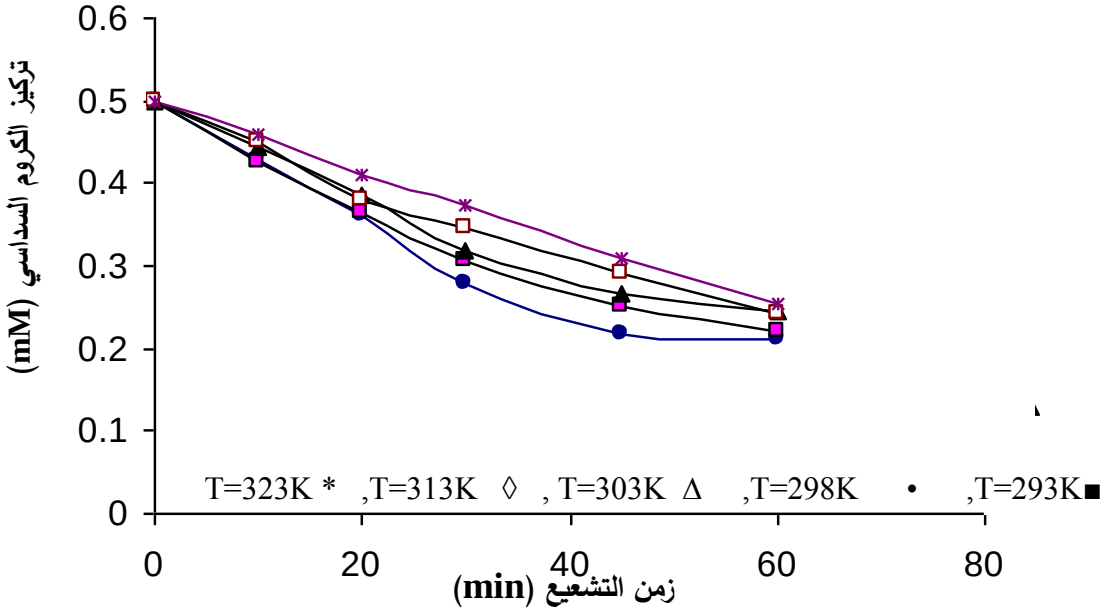

**الشكل (9) تأثير تركيز الكروم السداسي على عملية الاختزال الضوئي**

**0.7mM * ، 0.6mM ▲ ،0.5mM ■ ،0.4mM ●**

يلاحظ من الشكل (9) انه كلما ازداد التركيز الابتدائي لايون الكروم السداسي كلما احتاج الى فترة تشعيع أطول لاختزاله وذلك بسبب زيادة عدد الايونات المتفاعلة قياسا بعدد المراكز الفعالة لسطح شبه الموصل.

**10- تأثير تغير درجة الحرارة على عملية الاختزال الضوئي:**

درس في هذا البحث تأثير تغير درجة الحرارة على عملية الاختزال الضوئي لايون الكروم السداسي بتركيز 0.5mM مع تثبت الظروف الأخرى (كمية $TiO_2$ (anatase) 1g/L، pH=4، سرعة جريان الأوكسجين (10mL/min)). وكانت درجات الحرارة تتراوح بين(293- 323 K) وكما موضح في الشكل (10).

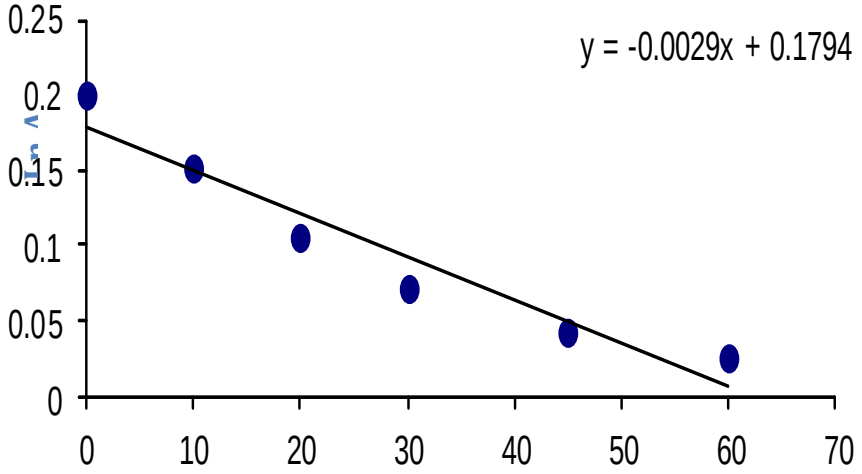



**الشكل(10) تاثير درجات الحرارة على تركيز الكروم السداسي مع زمن الشعيع**

يلاحظ من الشكل (10) أن تأثير تغير درجات الحرارة يكون قليلاً في سرعة التفاعل وهذا متوقع في التفاعلات غير المتجانسة.

**الدراسات الحركية للاختزال الضوئي لأيون الكروم السداسي:-**

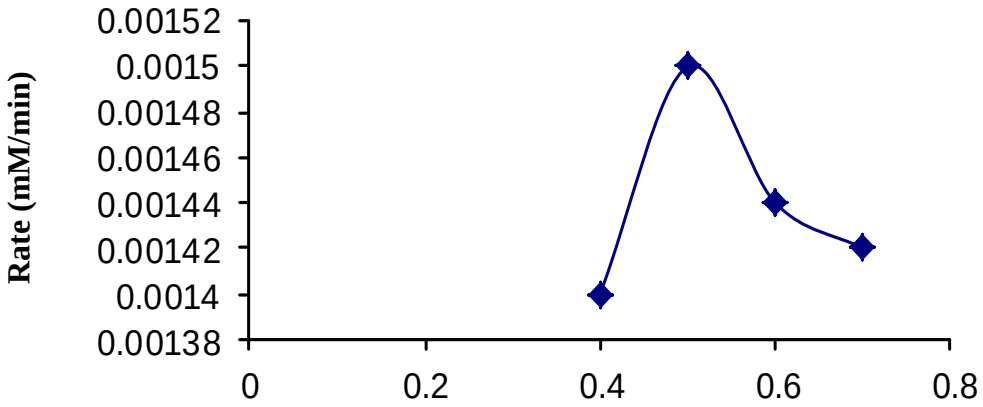
تم في هذا البحث متابعة تغير التركيز المتبقي لايون الكروم السداسي في الوسط المائي العالق لشبه الموصل $TiO_2$ مع زمن التشعيع. حيث وجد ان تركيز ايون الكروم السداسي يقل مع زمن التشعيع. حيث تم إيجاد مرتبة التفاعل من رسم العلاقة بين لوغارتم تركيز ايون الكروم السداسي المتبقي مع زمن التشعيع والذي أعطى علاقة خطية مما يدل على إن رتبة التفاعل هي من المرتبة الأولى كما في الشكل (11).




**الشكل (11)العلاقة بين تركيز ايون الكروم السداسي المتبقي مع زمن التشعيع**

ومن ميل الخط المستقيم الناتج تم حساب ثابت سرعة التفاعل من الرتبة الأولى ($K_d$) وكانت قيمته تساوي $0.003min^{-1}$ عند تركيز الكروم السداسي 0.5mM ولذا فأن سرعة التفاعل تساوي $1.5*10^{-}$ $^{3}mM.min^{-1}$ وأما عمر النصف $t_{1/2}$ فكان يساوي 231min. وعليه فأن ناتج الكم الظاهري لهذه العملية يساوي 0.196.

لتطبيق معادلة لاتكمير-هنشلود تم في هذا البحث حساب سرعة التفاعل مع اختلاف التركيز الابتدائي لايون الكروم السداسي حيث وجد ان التركيز الذي يعطي أعلى سرعة تفاعل هو عندما يكون تركيز الكروم السداسي 0.5mM وكما موضح في الشكل (12) والنتائج المبينة في الجدول (1).

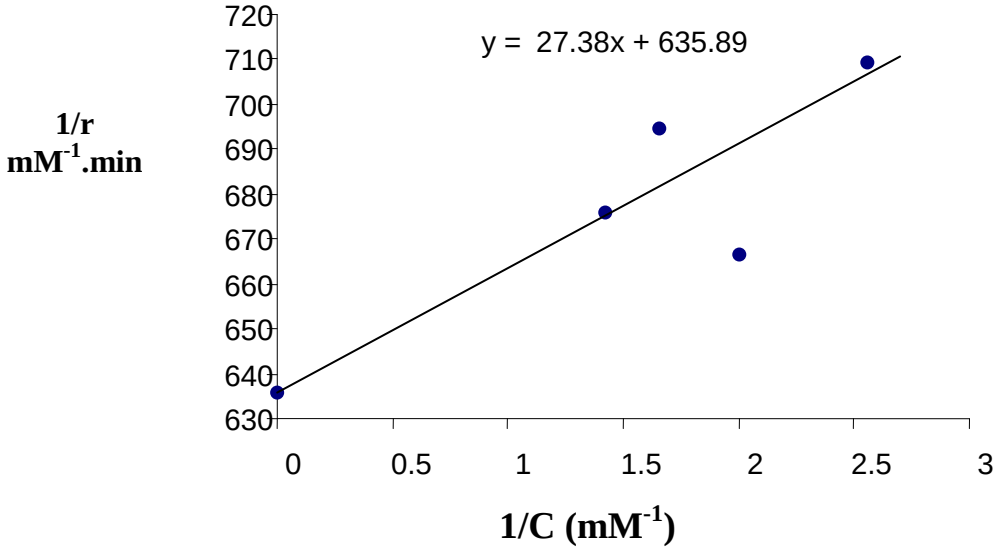



**الشكل (12)تغير سرعة التفاعل مع تركيز أيون الكروم السداسي**

**الجدول (1) تغيير سرعة التفاعل وثابت السرعة وعمر النصف مع تغيير التراكيز الابتدائية لايون الكروم السداسي**

| تركيز الابتدائي لايون الكروم السداسي(mM) | ثابت السرعة $K_d(min^{-1})$ | سرعة التفاعل mM/min | عمر النصف $t_{1/2}(min)$ |
|---|---|---|---|
| 0.4 | 0.0035 | $1.4*10^{-3}$ | 198 |
| 0.5 | 0.003 | $1.5*10^{-3}$ | 231 |
| 0.6 | 0.0024 | $1.44 \times 10^{-3}$ | 288.75 |
| 0.7 | 0.00203 | $1.42 \times 10^{-3}$ | 341.38 |

طبقت معادلة لانكمير–هنشلود وذلك من رسم مقلوب السرعة مع مقلوب التركيز ومن ميل الخط المستقيم نحسب ثابت الامتزاز ويساوي $0.043mM^{-1}$ وكذلك ثابت السرعة الظاهري من تقاطع الخط المستقيم $1.57*10^{-3}mM^{-1}.min^{-1}$. وكما موضح في الشكل (13)




**الشكل (13)علاقة مقلوب السرعة 1/r مع مقلوب التركيز 1/C لأيون الكروم(VI) لإيجاد ثابت السرعة الظاهري وثابت الامتزاز**

إن النتائج التي حصلنا عليها كانت مقاسه عند دالة الحامضية pH=4 وشدة الضوء المستخدم كانت 150W/cm2. أشارت AL-Rawi. *et.al*(1990) and Moors. (1972) إلى قيم ثابت السرعة الظاهري وثابت الامتزاز المحسوب وفق معادلة لانكمير-هنشلود لعملية الاختزال الضوئي لايون الكادميوم السداسي للمحلول المائي العالق لشبه الموصل الانتيز وكما مبين في الجدول (2).

**الجدول (2) تغيير شدة الضوء وثابت السرعة وثابت الامتزاز مع تغيير الدالة الحامضية**

| الدالة الحامضية PH | شدة الضوء المستخدم | ثابت السرعة mg/L.min | ثابت الامتزاز L/mg | Reference |
|---|---|---|---|---|
| 2.5 | 150 | 0.398 | $9.60*10^{-2}$ | 20 |
| 2.5 | 250 | 1.196 | $6.64*10^{-2}$ | 20 |
| 3.0 | 15 | 0.072 | $5.97*10^{-2}$ | 15 |
| 4.0 | 150 | 1.5 | 0.043 | البحث |

ومن الجدول (2) نجد ان قيمة سرعة التفاعل تعتمد على شدة الضوء الساقط، نوع خلية التفاعل، نوع $TiO_2$ المستخدم والدالة الحامضية للمحلول

**الميكانيكية المقدمة الاختزال الضوئي لأيون الكروم السداسي في المحلول المائي العالق لشبه الموصل:-**

انّ ميكانيكية الاختزال الضوئي لأيون الكروم السداسي من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في بحثنا الحالي:-

أ- توليد (الالكترون- ثقب)

$$TiO_2 \xrightarrow{hv \geq 365nm} TiO_2\ (e^-_{(CB)}/\ h^+_{(VB)} \quad .....(2)$$

ب- في الوسط الحامضي فإنّ أيون الكروم السداسي يصطاد الالكترونات الضوئية المتولدة في حزمة التوصيل ويختزل الى الكروم الثلاثي. كما موضح في المعادلة (3).

أما في الوسط القاعدي فأن الكروم السداسي يتحول الى الكروم الثلاثي الذي يترسب بشكل هيدروكسيد

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^-_{(CB)} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O \quad ....(3)$$

الكروم كما في المعادلة (4):

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H_2O + 3e^- \longrightarrow 2Cr\ (OH)_3 + 15OH^- \quad ....(4)$$

ان التعامل مع الكروم السداسي يختلف عن بقية الفلزات لان الكروم السداسي يتحول الى الكروم الثلاثي في الوسط الحامضي ويبقى الكروم الثلاثي ذائباً. اما في الوسط القاعدي فان الكروم الثلاثي يترسب بشكل اوكسيد الكروم كما في المعادلة (4). اما في الوسط المتعادل فان الكروم السداسي لا يختزل وذلك لان الكروم في هذه الدالة الحامضية (pH) لا يمتص على سطح $TiO_2$. ولذا فان ظروف اختزال الكروم السداسي تحتاج الى محلول ذي pH منخفضة تزيد من كفاءة عملية الاختزال الضوئي.

جـ- يتفاعل الماء مع الفجوات الموجبة المتولدة حيث يعد الماء كـ hole scavengers وكما مبين في المعادلات ادناه:

$$2H_2O + 2h^+_{(VB)} \longrightarrow H_2O_2 + 2H^+ \quad .....(5)$$

$$H_2O + h^+ \longrightarrow OH^- + H^+ \quad .....(6)$$

$$h^+ + OH^- \longrightarrow {}^\bullet OH + H^+ \quad .....(7)$$

$$OH^- + O_2 \longrightarrow {}^\bullet OH + O^-_2 \quad .....(8)$$

$${}^\bullet OH + {}^\bullet OH \longrightarrow H_2O_2 \quad .....(9)$$

**(11) قياسات التوصيلية الكهربائية للكروم السداسي:**

قيست توصيلية محاليل أيون الكروم السداسي قبل التشعيع وكانت بحدود $0.12\ MS.cm^{-1}$ عند تثبيت جميع الظروف مثل درجة الحرارة وغيرها وبعد التشعيع. نجد إن التوصيلية قد ازدادت في جميع التجارب وكانت قيمتها تتراوح بين ($0.23-0.38\ MS.cm^{-1}$) اعتمادا على ظروف التجربة وهذا متوقع بسبب وجود ايونات الكروم الثلاثي والسداسي معا في المحلول مما يزيد من توصيلية هذه المحاليل.

إما توصيلية المحاليل عند استخدام شبه الموصل الروتايل فنجد أنّ التغير كان قليلاً جدا قياساً بالنوع الانتيز حيث تغيرت التوصيلية من $0.12\ MS.cm^{-1}$ إلى $0.15\ MS\ cm^{-1}$ وهذا يتطابق مع النتائج الأخرى التي حصل عليها من بقية القياسات.

**المصادر**


د. صبري ميخائيل فروحه, و د. فؤاد ابراهيم قنبور , (1989), " تلوث البيئة ", وزارة التعليم العالي والبحث العلمي, جامعة بغداد, ص.69 .

د. لطيف حميد علي, (1990 )," اس وتطبيقات في الكيمياء الصناعية ", وزارة التعليم العالي والبحث العلمي, جامعة الموصل, ص, 129 .

هوجز . لورانت. "التلوث البيئي ". ترجمة د. محمد عمار الراوي. و د. عبد الرحيم محمد عشير. (1989). وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. جامعة بغداد . دار الحكمة. ص 278-435.

AL-Rawi. S. S, Shakir. S. J, and Hassan. Y. M ,(1990). Solid state physics, AL-Mousal University , p. 293.

Blanco. J, Malato. S, Klett. D. E , Hogan. R. E, and anaka.T. T, (1994). Procedings of the Solar Engineering, ASME, U. S. A, , P. 103 .

Bneche. F, (1984). Principles of physics, 4 th Ed, Mc Graw Hill International Book Company, Fong and sons printers pte. Ltt, Tokoy, p. 397 .

Siegel. F. R, and Wiley. J , (1971),. Appleid Geochemistry, P, 352.

Domenech. X, ( 1993 ),. in the photo catalytic purification and Treatment of water and Air, by D. F. Ollis, and H. AL. Ekabi ( Eds ),Amsterdam, P. 337.

Domenech. X, and Munoz. J (1990) J. Chem. Technol. Biotechnol. 47. 101.

Gimenez. J, Aguado. M. A, and Cervera – March. S, (1996). J. Mol. Catal. A. 105 , 67.

Linsebigler. A. L, G. Lu, and. Yates. J. T, (1995). Chem. Rev., 95, 735 .

Mills. M, Letlunte. S, (1997). J.of photochemistry and photobiology A; chemistry, 108, 1.

Minevo. C, Pelizzetti. E, Malato. S, and Blanco. J, (1996). Solar Energy, 56, 411 .

Moors. W.J, (1972),. Physical chemistry, William Clowes Limi, London, P. 877.
Nosaka. Y, and Fox. M. A, (1986). J. Phys. Chem., 90 , 6521.
Schrank S. G., Jose H. J., and Moreira R. F. P. M., (2002). J. of photochemistry and photobiology. A: Chem. 147 ,71.
Schiavello. M. (1995). (Ed) in Wiley Series in photoscience and photoengineering, " Heterogeneous photo catalysis ", Vol.3, Italy,
Serpone. N, (1997) , J. Adv. Oxid Tech., 2 203.
Serrano. B, and Lasa. H, (1999). Chem. Eng. Sci, 54 3063.
Sieman. U., Bahnemann. D.,. Testa. J.J, Rodriguez. D., and Litter. M.I, (2002) J. of photochem and photobiol. A: chemistry, 148, 247.
Warren. C. E, (1971) , Biology and water pollution control , London , P. 434.
Yao J. H., and Jouplnd A. L.(1944),. Eng. Chem. Anal, 161 , 11.