الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية الـــتـكـنـولـوجـيـا

مذكرة مقدمة لنيل شهادة:
مـــاســـــتـر أكـــاديـمـــــي
ميدان :علوم وتكنولوجيا
شعبة : هندسة طرائق
التخصص: هندسة كيميائية

من تقديم:

جعفور نورالوئام

بن عطاء الله إيناس

زغيدي ركبية

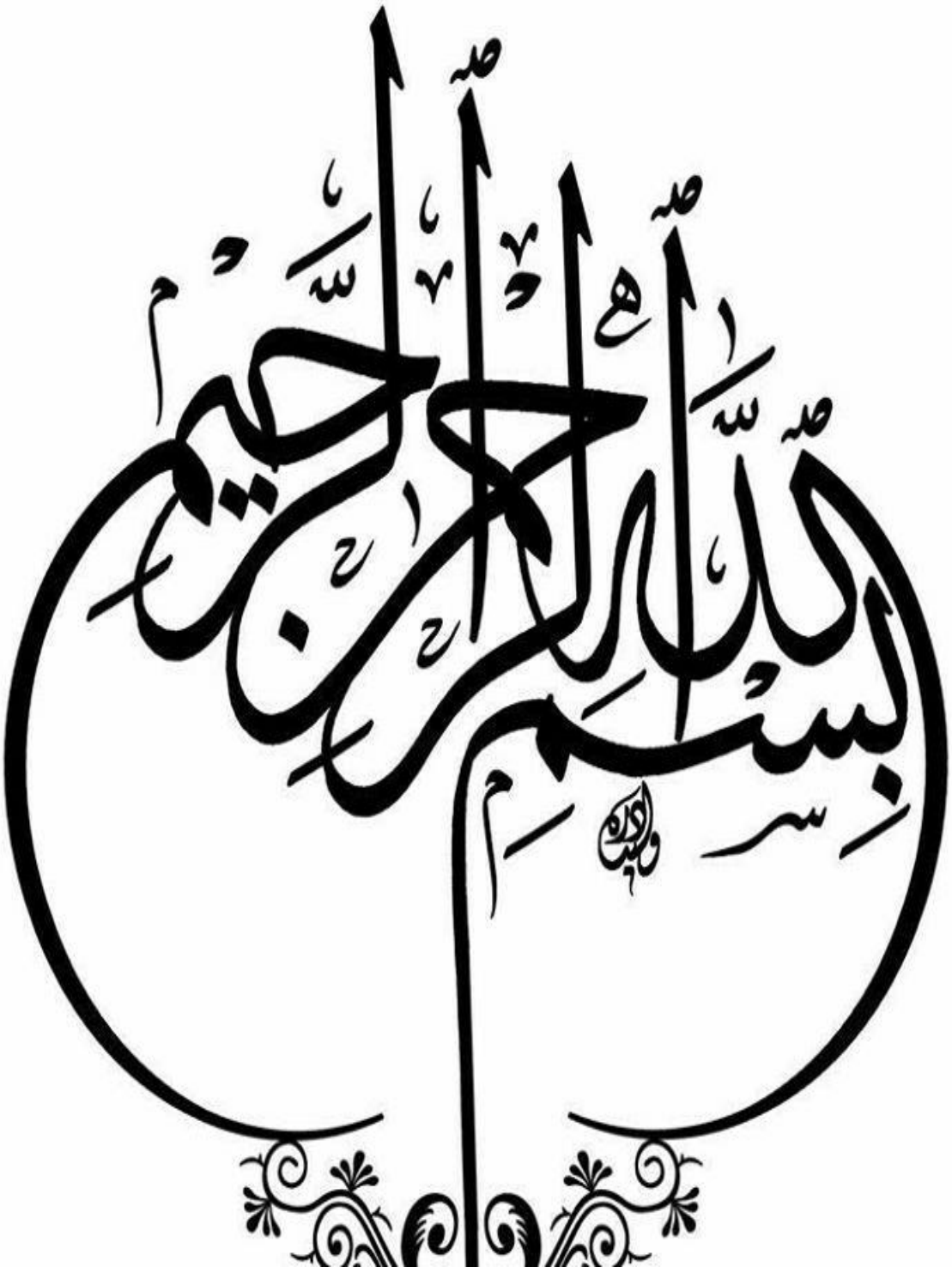
بعنوان

الدراسة النظرية للخصائص الضوئية للملونات العضوية في الخلايا الشمسية

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

د. حشاني صلاح الدين	رئيسا	جامعة الوادي.
د. شعبية ناصر	مناقشا	جامعة الوادي.
د. بن عمر محمد العربي	مؤطرا	جامعة الوادي.

2022/2021


بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

بعد مسيرة دراسية دامت سنين اليوم أختمها بدموع فرح، ها أنا أخيرا أرفع قبعتي طاوية سهر الليالي و مشقة الأيام رغم كل الظروف و المحن و البعد و قساوة الغربة و مرارتها.

فكل الشكر و الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، الحمد لله ما ننهي درب و لا نختم جهد إلا بفضله تعالى. بقلب صادق يملأه الحب و الامتنان أهدي تخرجي هذا:

إلى من أرضعتني الحب و الحنان و بلسم الشفاء، إلى التي جعل الله الجنة تحت أقدامها، إلى التي غمرتني بحنانها و حبها و التي احترقت لكي تنير لي دربي، و التي جاعت لأشبع و سهرت لأنام، و تعبت لأرتاح، و بكت لأضحك و سقتني من نبع رقتها وصدقها إلى التي لا يمكنني أن أوفيها حق قدرها ..."**أمي الغالية**" أطال الله في عمرها.

إلى الذي رحل إلى وطن النائمين طويلا و بقي كل شيء مختلف بعد رحيله، إلى الذي تمنيت اليوم كثيراً أن يراني وأنا أرفع قبعتي عالياً و أرى ابتسامته التي تغمرني فرحا...

" **أبي الغالي**" رحمه الله و أسكنه الفردوس الأعلى.

إلى بلسم روحي و حياتي، إلى أنس عمري و مخزن ذكرياتي و مصدر سعادتي ...

"**أختي الغالية**".

إلى أعز الصديقات اللواتي جمعتني بهم أحلى الذكريات و رفيقاتي اللاتي شاركنني هذا العمل، و جميع عائلتي كل باسمه و كل ما حملته ذاكرتي و لم تحمله مذكرتي، أهذي ثمرة هذا الجهد المتواضع.

"**جعفور نورالوئام**"

الإهداء

" بسم الله الرحمن الرحيم"

"و الصلاة والسلام على سيدنا وحبيبنا محمد ﷺ"

إلى من جرع الكأس فارغاً... ليسقيني قطرة حب.. إلى من احمل اسمه بكل افتخار.. إلى من كلّت أنامله ليقدم لنا لحظة سعادة.. إلى من حصد الأشواك عن دربي.. ليمهد لي طريق العلم إلى القلب الكبير

والدي العزيز" بن عطاء الله محمد"

إلى من ربتني وانارت دربي .. إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب و بسمة الحياة وسر الوجود.. إلى من كان دعائها سر نجاحي.. وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب

أمي الحبيبة "قنوني لويزة"

إلى من هم اقرب إليّ من روحي.. وبهم استمد عزتي واصراري.. إلى زينة الحياة وشموع الدرب ***اخوتي "فاطمة، سامية، آمنة، هبة الرحمان، أية الرحمان"***

إلى من أرى التفاؤل بعينه .. والسعادة في ضحكته.. ***اخي العزيز "موسى"***

إلى من أخذ بيدي... ورسم الأمل كل خطوة مشيتها، إلى من سرنا سويا نشق الطريق معاً نحو النجاح والابداع...إلى أخواتي التي لم تلدهم أمي... ورفقاء درب الحياة حلوها و مرها ***"صديقاتي الأعزاء"***

لى من نساهم قلمي ولم ينساهم قلبي إلى كل عائلة ***"بن عطاء الله"*** و ***"قنوني"*** إلى كل أحبتي اهديكم هذا العمل راجيا من المولى عز وجل التوفيق والنجاح .

... أهدي ثمرة جهدي...

"بن عطاء الله إيناس"

الإهداء

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل فله الفضل أولا و أخرا.

أهدي هذا العمل إلى سند قوتي و ملاذي بقدرة الله إلى من ضحى براحته من أجل راحتي.

..إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم والمعرفة والذي تمنى جاهدا ليراني أن يراني على هذه الدرجة أمد الله في عمرك أبي الغالي.... "**زغيدي السعيد**".

و إلى من أضعتني الحب والحنان و إلى التي وضع الله الجنة تحت أقدامها و ضحت بما هو غالي في الحياة من أجلي... إلى الروح من رأيت التفاؤل بعينها والسعادة في ضحكتها...إلى كل من في الوجود بكل الله و رسوله أمي الغالية " **زغيدي زينب**"

و إلى من هي أقرب لي من روحي إلى... إلى من شاركتني حضن الأم ورفيقة دربي

أختي الغالية " رانيا "

إلى من أظهروا لي ما هو أجمل في الحياة إخوتي" **طه حسين، عبد الوهاب، عبد المنعم**".

الأن تنفتح العشرة و ترفع المرساة لتنطلق السفينة في عرض بحث واسع مظلم و هو بحر الحياة إلى الذين أحببتهم أعمامي و عماتي و خوالي و خالاتي و كل عائلة ال زغيدي

إلى من جمعني بها جدران السكن الجامعي صديقتي "**فاطمة بروكش**".

إلى كل الأساتذة اللذين رافقوني طيلة مشواري الدراسي إلى هؤلاء جميع أهدي ثمرة مجهودي هذا و الله ولي التوفيق.....

"**زغيدي ركبية**"

شكر و تقدير

قال تعالى (وَ مَن يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِۦ) {لقمان:12}

الحمد لله نحمده و هو المستحق للحمد و الثناء و نستعين به في السراء و الضراء، و نتوكل عليه في جميع أمورنا و نصلي و نسلم على خير الخلق سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

نتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير إلى الأستاذ الدكتور المشرف "**بن عمر محمد العربي** " على كل ما قدمه لنا من توجيهات و معلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها المختلفة، و الذي كان مصدر تشجيع و تحفيز و خير عون لنا كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة الموقرة .

كما نشكر كل الاساتذة و الموظفين بكلية العلوم و التكنولوجيا و خاصة قسم "**هندسة الطرائق و البتروكيمياء**" تخصص "**هندسة كيميائية**".

فهرس المحتويات

مقدمة عامة	3
المراجع	
الفصل الاول: عموميات حول الخلايا الشمسية الكهروضوئية	
مقدمة	8
I-1 تعريف الخلايا الشمسية الكهروضوئية	9
I-2 تاريخ الخلايا الشمسية الكهروضوئية	9
I-3 مبدأ التحويل (الفعل) الكهروضوئي	11
I-4 مكونات الخلايا الشمسية الكهروضوئية	12
I-4-1 الألواح الشمسية	12
I-4-2 بطاريات التخزين	13
I-4-3 العاكس	13
I-4-4 منظم الشحن و التفريغ	14
I-4-5 أجهزة الاستقبال أو الأحمال	15
I-5 أنواع الخلايا الشمسية الكهروضوئية	15
I-5-1 الجيل الأول من الخلايا الشمسية	16
I-5-1-1 خلية شمسية أحادية البلورية من السيليكون	16
I-5-1-2 خلية شمسية من السيليكون متعدد الكريستالات	17
I-5-2 الجيل الثاني من الخلايا الشمسية (الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة)	18
I-5-2-1 الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة من السيليكون غير متبلور (a-si)	19

I-5-2-2 الخلايا الشمسية الرقيقة كادميوم تيلورايد (CDTE)	20
I-5-2-3 خلايا النحاس إنديوم ديسيليند الشمسية (CIGS)	21
I-5-3 الجيل الثالث من الخلايا الشمسية	22
I-5-3-1 الخلايا الشمسية نانو كريستال	23
I-5-3-2 الخلايا الشمسية البوليميرية (PSC)	24
I-5-3-3 الخلايا الشمسية الصبغية الحساسة (DSSC)	24
I-5-3-4 الخلايا الشمسية المركزة(CPV)	25
I-6 مجالات استخدام الخلايا الشمسية الكهروضوئية	27
I-7 إيجابيات و سلبيات الخلايا الشمسية الكهروضوئية	28
الخاتمة	30
المراجع	
الفصل الثاني: الملونات العضوية	
مقدمة	37
II-1 تعريف الملونات	38
II-2 التركيب الكيميائي للملونات	38
II-3 استخدام الملونات	40
II-4 تصنيف الملونات	40
II-4-1 التصنيف الفني (Technique)	40
II-4-2 التصنيف الكيميائي	42
II-4-2-1 ملونات آزو	43

II-4-2-2 ملونات أنثراكينون	43
II-4-2-3 ملونات ثنائي فينيل أمين و ثلاثي فينيل ميثان	44
II-4-2-4 الملونات النيلية	45
II-4-2-5 ملونات فثالوسيانين	46
II-4-2-6 ملونات بوليميثيلين	46
II-4-2-7 ملونات الزانثين	47
II-4-2-8 ملونات نيترو و نيتروت	47
II-4-2-9 الملونات الكبريتية	48
II-4-3 تصنيف الأصباغ	48
II-4-3-1 الملونات التفاعلية	48
II-4-3-2 الملونات المباشرة	49
II-4-3-3 الملونات الأساسية أو الموجبة	50
II-4-3-4 الملونات الحمضية أو الأنيونية	51
II-4-3-5 الملونات اللاذعة	52
II-4-3-6 ملونات ضريبة القيمة المضاعفة	52
II-5 سمية الملونات الاصطناعية	53
II-5-1 سمية ملونات آزو	53
II-5-2 سمية ثلاثي فينيل ميثان	54
II-5-3 سمية ملونات الزانثين	55
II-5-4 سمية الملونات النيلية	55

II–6 آثار الملونات على البيئة	56
الخاتمة	57
المراجع	
الفصل الثالث: دراسة سابقة	
مقدمة	63
III–1 الأشعة فوق البنفسجية–أطياف الامتصاص المرئي للملونات	65
III–2 تقييم النشاط الكيميائي الضوئي بواسطة طاقة الأشعة فوق البنفسجية	66
III–2–1 تحديد الترتيب الحركي لتفاعل اللون مع التبييض	68
III–2–2 معدل تلاشي ملونات التحلل الضوئي	70
III–2–3 تمعدن التحلل الضوئي للملونات	71
III–4 تقييم تأثير بعض المتغيرات على التحلل الضوئي المباشر	74
III–4–1 تأثير التركيز الأولي للملونات	74
III–4–2 تأثير تدفق الفوتون	75
III–4–3 تأثير الرقم الهيدروجيني	76
III–4–4 تأثير بيروكسيد الهيدروجين	78
خاتمة	82
المراجع	
الخاتمة العامة	86
الملاحق	
الملخص	

قائمة الرموز و الاختصارات

الاختصار	معنى الاختصار
PV	الخلايا الكهروضوئية
Si	عنصر السيليسيوم
a-si	سيليكون غير متبلور
CDTE	كادميوم تيلورايد
CIGS	خلايا النحاس إنديوم ديسيليند الشمسية
QD	النقاط الكمية
TiO_2	ثاني أكسيد التيتانيوم
PSC	خلية شمسية مركزة
DSSC	خلية شمسية صبغية حساسة
CPV	خلية شمسية مركزة
$NO_2S_2O_8$	ديثيونت الصوديوم
UV	الأشعة البنفسجية
H_2O_2	بيروكسيد الهيدروجين
Meo	ميثيل أورانج
Rme	أحمر الميثيل
BBP	أزرق بروموفينول
BBT	أزرق بروموثيمول
DCO	الطلب على الأكسجين الكيميائي
Kapp	ثابت المعدل الظاهري

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
I–1	إنتاجية الطاقة لأنواع مختلفة من الخلايا الكهروضوئية	28
II–1	مجموعة الكروموفور و الأوكسكروم الرئيسية مصنفة حسب الكثافة المتزايدة	39
III–1	قيم معاملات الامتصاص (ε) للملونات الأربعة في محلول مائي	66
III–2	التحلل الضوئي عند 254 نانومتر من الملونات: الثوابت الحركية الزائفة من الدرجة الأولى: ([ملون]=10ملغ/ل، $Ph=6.1\pm 0.2$ ، $T=20\ C^0$و $I=0.04mW/Cm^2$)	70
III–3	تطور كفاءة إزالة الملونات الأربعة عن طريق التحلل الضوئي المباشر: (ملون] = 10ملغ/ ل، $Ph=6.1\pm0.2$ ، $T=20\ C^0$و $I=0.04mW/Cm^2$)	71

فهرس الصور و الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
I-1	تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء	9
I-2	مخترعو أول خلية شمسية حقيقية "شابين" و "فولر" وبيرس". الشكل على اليمين يوضح أول خلية شمسية في العالم(وحدة صغيرة مكونة من 8 وحدات.	10
I-3	مبدأ التحويل الكهروضوئي	11
I-4	رسم تخطيطي عام للخلايا الكهروضوئية	12
I-5	الألواح الشمسية	12
I-6	منظم إلكتروني الكهروضوئية	14
I-7	تصنيف الخلايا الشمسية على أساس الأجيال	15
I-8	خلية أحادية البلورية	17
I-9	خلية متعددة البلورات	18
I-10	خلية ذات أغشية رقيقة	18
I-11	هيكل الخلية الشمسية القياسية	20
I-12	الطبقات الخمس التي تتكون منها الخلايا الشمسية CDTE	21
I-13	طبقات النقطة الكمية(QD)	24
I-14	رسم تخطيطي للخلية الشمسية الصبغية الحساسة	25
I-15	رسم تخطيطي لخلية شمسية مركزة	26
II-1	مثال عن الملونات الطبيعية	41

II–2	مثال عن الملونات آزو	43
II–3	مثال على ملون أنثراكينون	44
II–4	ملون ثلاثي فينيل ميثان	45
II–5	هيكل الملونات النيلية	45
II–6	مثال على ملون فثالوسيانين	46
II–7	أصفر 11	47
II–8	التركيب الجزيئي لملون الزانتين	47
II–9	هيكل ملونات النيترو و نيتروت	48
II–10	المجموعات التفاعلية للملونات التفاعلية	49
II–11	الملونات المباشرة	50
II–12	ملونات خضراء أساسية Ci4	51
II–13	ملونات حمراء حمضية 27	51
II–14	ملون أزرق لامع 9	52
II–15	ملونات ضريبة القيمة المضاعفة	53
III–1	أطياف الامتصاص المرئية للأشعة فوق البنفسجية للملونات الأربعة في محلول مائي:([ملون]=10ملغ/ل، $\pm$0.2 Ph=6.1)	65
III–2	حركية تلون الملونات الأربعة بالتحلل الضوئي عند 254نانومتر: ([ملون] = 10 ملغ/ل ، ph= 6.1±0.2 ، T= 20°C I=0.04mW/cm^2)	67

3-III	الاستغلال الحركي بواسطة قانون المعدل العام لتغير لون MeO و Rme و BBP و BBT بالتحلل الضوئي المباشر عند λmax=254 نانومتر: ([ملون] = 10 ملغ/ل، Ph=6.1± 0.2 ، $T=20\ C^0$و $I=0.04mW/Cm^2$).	69
4-III	تطور DCO كدالة للوقت أثناء المعالجة بالتحلل الضوئي المباشر تحت إشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر من الملونات الأربعة ([ملون] = 10ملغ/ ل ، Ph=6.1± 0.2 ، $I_{254}nm= 0,04\ mW/cm^2$).	72
5-III	مقارنة بين معدلات تلون وتمعدن MeO و Rme و BBP و BBT تحت إشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر ([ملون]=10ملغ/ ل، Ph=6.1±0.2 ، $I_{254}nm= 0.04\ mW/cm^2$ و temps de contact = 180 min).	73
6-III	تطور k_{app} الثابت لمعدل إزالة اللون كدالة للتركيز الأولي للملونات الأربعة عن طريق التحلل الضوئي المباشر عند 254nm : ([ملون]=5-30 mg/L، ph=6.1±0.2، $T=20^{\circ}C$ $(I=0.04mW/cm^2$	75
7-III	تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي للملونات الأربعة: ([ملون]=10ملغ/ل، ph=6.1 ±0.2، $T=20\ C^0$ ،	76

	(I=0.04−0.12 mW/cm^2	
77	تطور ثابت معدل التلون للملونات الأربعة عن طريق التحلل الضوئي المباشر كدالة للرقم الهيدروجيني للمحلول: ([ملون]=10ملغ/ل، (I=0.04 mW/cm^2، T=20 C^0، ph=1− 12	8−III
79	تأثير تركيز بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) على إختفاء الملونات الأربعة بالتحلل الضوئي المباشر: ([ملون]= 10ملغ/ل، $[H_2O_2] = 10^{-1}10^{-4}$mol/L (Ph=6.2± 0.2 ، T =20°C ،I=0,04mw/cm^2	9−III
80	تطور DCO للملونات الأربعة التي تمت دراستها كدالة للوقت أثناء المعالجة بواسطة عملية UV/H202 عند 254نانومتر ([ملون]=10ملغ/ل، L/ 10^{-2}mol= $[H_2O_2]$ (I_{254}nm= 0,04 mw/cm^2، Ph=6.2± 0.2	10−III
81	مقارنة بين معدلات إزالة اللون والتمعدن لـ MeO وRme وBBP و BBT تحت إشعاعUV في وجود بيروكسيد الهيدروجين (UV/H_2O_2):([ملون]=10ملغ/ل، 10^{-2} mol/l =$[H_2O_2]$، ph=6.1±0.2 I_{254}nm= 0,04mw/cm^2 ، و وقت الاتصال=5دقائق).	11−III

مقدمة عامة

مقدمة عامة

حاليا، يتم إنتاج الكهرباء في العالم بشكل أساسي من الوقود الأحفوري (النفط ، الفحم و الغاز). و مع ذلك، نظرا لندرة المواد الأحفورية و زيادة الاحتياجات من الكهرباء، فقد أصبح من الضروري تطوير أساليب إنتاج جديدة تكون أكثرا احتراما لوقود البيئة. لذلك تمت دراسة و تطوير العديد من الطاقات المتجددة (الكتلة الحيوية، طاقة الرياح، الطاقة الحرارية الأرضية و الطاقة الشمسية و ما إلى ذلك). من بين كل هذه الطاقات تتميز تلك التي توفرها الشمس بأنها قادرة من الناحية النظرية على تغطية احتياجات الكهرباء الخاصة بكوكبنا بأكمله. تعتمد هذه الطاقة على مبدأ التأثير الكهروضوئي و الذي يتكون من تحويل الطاقة المنبعثة من الشمس إلى كهرباء[1].

تعتمد الخلايا الشمسية الأكثر كفاءة على السيليكون (99% من السوق) بكفاءات تصل إلى 25% في المختبر[2–3]. و مع ذلك تعد الطاقة الكهروضوئية حتى الآن هي الأغلى و الأقل استخدما، و من هنا تأتي الحاجة إلى تطوير مواد جديدة و أقل تكلفة و تطبيق تقنيات غير مكلفة في حد ذاتها[4].

من هنا جاءت الحاجة إلى تطوير مواد جديدة أقل تكلفة ألا و هي الخلايا الكهروضوئية العضوية. هذه الأخيرة تستخدم الكربون في بنيتها، مما يكسبها العديد من المزايا، مقارنة بالخلايا التقليدية " غير العضوية" المصنوعة من السيليكون.

إن الخلايا الشمسية العضوية قليلة التكلفة، حيث يمكن تصنيعها على شكل لفات رقيقة قابلة للثني و الانحناء و دمجها حول الهياكل أو داخل الملابس، و تلوينها لتكون جزءا من بيئتنا المحيطة. أوضح الباحثون أن هذه الخلايا حققت كفاءة بنسبة 15%[5–6].

إن الصبغات أو الملونات المستخدمة في الخلايا الشمسية العضوية، عبارة عن مركبات كيميائية من أصل طبيعي، تسمح بتثبيت الألوان على دعامات مختلفة. تم تطبيق الملونات في جميع مجالات حياتنا

اليومية تقريبا لطلاء و صباغة الورق و الجلد و الملابس...إلخ. يمكن أن تحتوي هذه الملونات على مجموعات وظيفية، و التي تكون طبيعية أو تأتي من تفاعلات أو تخليق كيميائي. و لهذه الأخيرة العديد من التطبيقات في مجالات مختلفة مثل الصباغة و الطباعة على الألياف و الأقمشة بكافة أنواعها[7-8].

من المعروف اليوم أن الملونات هي العنصر الرئيسي للإنتاج، حيث يتم إنتاج أكثر من 0.7 مليون طن من الملونات العضوية سنويا في جميع أنحاء العالم[9]. تعد المعادن الثقيلة و الملونات العضوية من الملوثات التي تشكل خطرا كبيرا على البيئة و صحة الإنسان بسبب مقاومتها للتحلل البيولوجي و تراكمها و استخدامها في عدة قطاعات[10]. يصعب تحلل هذه الملونات بسبب هياكلها المعقدة و خصائصها الغريبة الحيوية.

إن وجود الملونات في الماء أمر واضح للغاية و غير مرغوب فيه، يقلل من تغلغل الضوء مما يعطي تأثيرات مهينة لعملية التمثيل الضوئي[11].

هذه المذكرة تحتوي على ثلاث فصول كالتالي:

الفصل الأول: يقدم معلومات عامة حول الخلايا الشمسية الكهروضوئية.

الفصل الثاني: سندرج فيه التركيب الكيميائي و التصنيفات المختلفة للملونات العضوية بالإضافة إلى استخداماتها المهمة، كما يتم ذكر الآثار السامة لهذه الملونات.

الفصل الثالث: دراسة سابقة للتحلل الضوئي للملونات الأربعة (Meo، Rme، BBP، BBT).

المراجع:.

[1] LAURENT. S " Elaboration de Cellules Photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de Zinc nanostructuré" UNIVERSITÉ DE STRASBOURG 30 October 2012.

[2] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, Solar cell efficiency table, Progress in Photovoltaic: Research and Application, August 2009, vol. 17, p. 320-326.

[3] BOUCHAREF. M " Réalisations et Caractérisations optoélectronique de Cellules Solaires Hybrides à colorants à base de ZnO ".Thèse de Doctorat. Universités de Mentouri Constantine, (2010).

[4] HOURI. N «Mise en œuvre d'une Cellule Solaires de type de Grâtzel à partir de l'optimisation des couches minces : TiO_2, SnO_2, ZnO et de colorants» Diplôme de magister, 2014.

[5] BOURASS. M , TOUIMI BENJELLOUN. A, BENZAKOUR. M , MCHARFI. M , HAMIDI,S.M.BOOUZZINE.F.SEREIN-SPIRAU,T.JARROSSON,J.P.LERE-PORTE,J.M.SOTIROPOULOS, M.BOUACHRINE, The computationnel study of The électronique and Optoélectroniques properties of New Matériels Based on Thienopyrazine for Application in Dye Solar Cells J.Mater. Environ. Sci 7(3) 700-712, (2016).

[6] El ASSYRY L. A, Hallaoui. A, R.SADDIK,N.BENCHAT,B.BENALI and A.ZARROUK

"Gaussian électroniques properties studies of Organique Matériels based on pyridazine for efficient photovoltaïque devices Der Pharmacia Lettre", 7(9):295-304,(2015).

[7] BENAISSA. A, « Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle». Mémoire de Master. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie.20/06/2012.

[8] MERZOUG. N « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques». Mémoire de Magister. Université Mohamed Cherif Mas Saadia Souk-Ahras. 2013 -2014.

[9] BOUYAKOUB. A.Z, KACHA. S, OUHIB. R, BELLEBIA, SET LARTIGES. B, (2010), Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électro flottation. Revue des Sciences de l'Eau 23(1) 89-103.

[10] BENTAHAR. Y «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » Thèse de Doctorat de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis. 28 Octobre 2016.

[11] HAMIDI.S, BENGUENEB.W «Élimination de Trois Colorants Textiles par un Adsorbant naturel» Mémoire de Master. University ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM. 10/07/ 2019.

الفصل الأول

عموميات حول الخلايا الشمسية الكهروضوئية

مقدمة:

تظل الشمس أكبر مصدر الطاقة لكوكبنا حتى و لو كانت متقطعة. اليوم، استحوذ السكان على اهتمام الشمس و استغلال طاقتها من أجل تحويلها إلى طاقة كهربائية. تؤدي الحاجة المتزايدة للطاقة في العالم إلى استنفاذ تدريجي لاحتياطات الوقود الأحفوري و زيادة التلوث المرتبط باستخدامها. لذلك من الضروري البحث على مصادر طاقة متجددة جديدة[1-2].

الطاقة الشمسية هي أكثر مصادر الطاقة الواعدة بين الطاقات المتجددة. يتم الحصول على الكهرباء الضوئية من خلال التحويل المباشر لأشعة الشمس إلى كهرباء عن طريق الخلايا الكهروضوئية PV [3].

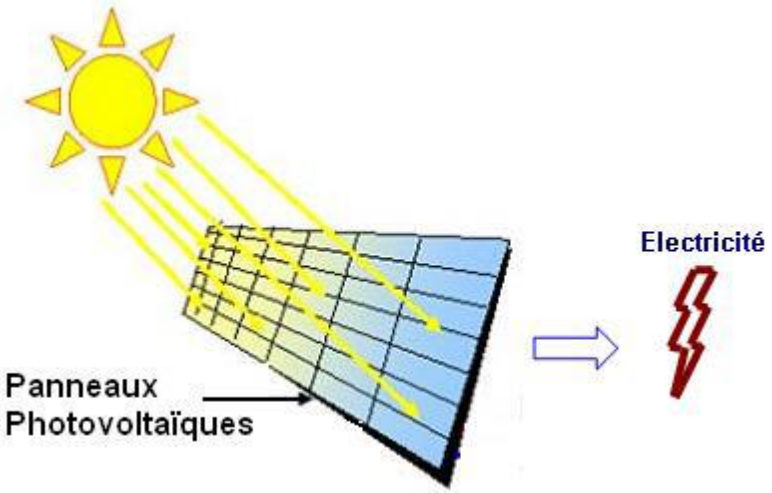
و هي مناسبة بشكل خاص للتحديات الرئيسية لمجتمعنا: تقليل الرواسب الأحفورية و الحاجة إلى مكافحة تغير المناخ. الطاقة الشمسية لا تنضب، و هي متوفرة في جميع أنحاء العالم و لا تنتج نفايات و لا غازات ملوثة. هذا هو السبب في أن الحديقة الكهروضوئية تتطور بشكل كبير في العالم منذ عقود.

تتكون كلمة الكهروضوئية من كلمتين "الصورة" و التي تعني الضوء و"الفولتية" على اسم الفيزيائي الإيطالي أليساندرو فولت(1745-1825) الذي اكتشف أول بطارية كهروكيميائية و التي تعني الكهرباء[4].

في هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم الخلايا الشمسية الكهروضوئية مرورا بالجانب التاريخي لها. كما سندرج دراسة نظرية حول مختلف مكونات و أنواع الخلايا، بما فيها مجالات استخدامها و إيجابياتها و سلبياتها.

I -1 تعريف الخلايا الشمسية الكهروضوئية:

هي جهاز كهربائي يحول طاقة الضوء مباشرة إلى كهرباء، و يتم ذلك من خلال عملية تسمى التأثير الكهروضوئي. هو ظاهرة فيزيائية و كيميائية ، إنه شكل من أشكال الخلايا الكهروضوئية، يعرف بأنه جهاز تختلف خصائصه الكهربائية مثل التيار و الجهد الكهربائي أو المقاومة عند تعرضها للضوء[5-6].

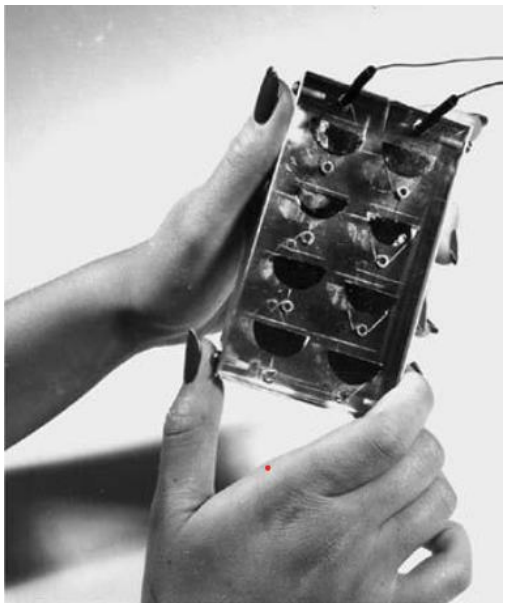


الشكل(I-1): تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء [7].

I -2 تاريخ الخلايا الشمسية الكهروضوئية:

- 1839: اكتشف الفيزيائي الفرنسي إدموند بيكريل عملية استخدام ضوء الشمس لإنتاج تيار كهربائي في مادة صلبة إنه التأثير الكهروضوئي.
- 1875: يعرض wernes von siemens لأكاديمية برلين للعلوم مقالا عن التأثير الكهروضوئي في أشباه الموصلات. ولكن حتى الحرب العالمية الثانية، كانت هذه الظاهرة لاتزال تثير فضول المختبر.
- 1954: قام ثلاث باحثين أمريكيين تشابين و بيرسون و برنس، بتطوير خلية كهروضوئية عالية الكفاءة في وقت تبحث فيه صناعة الفضاء الناشئة عن حلول جديدة لتشغيل أقمارها الصناعية.

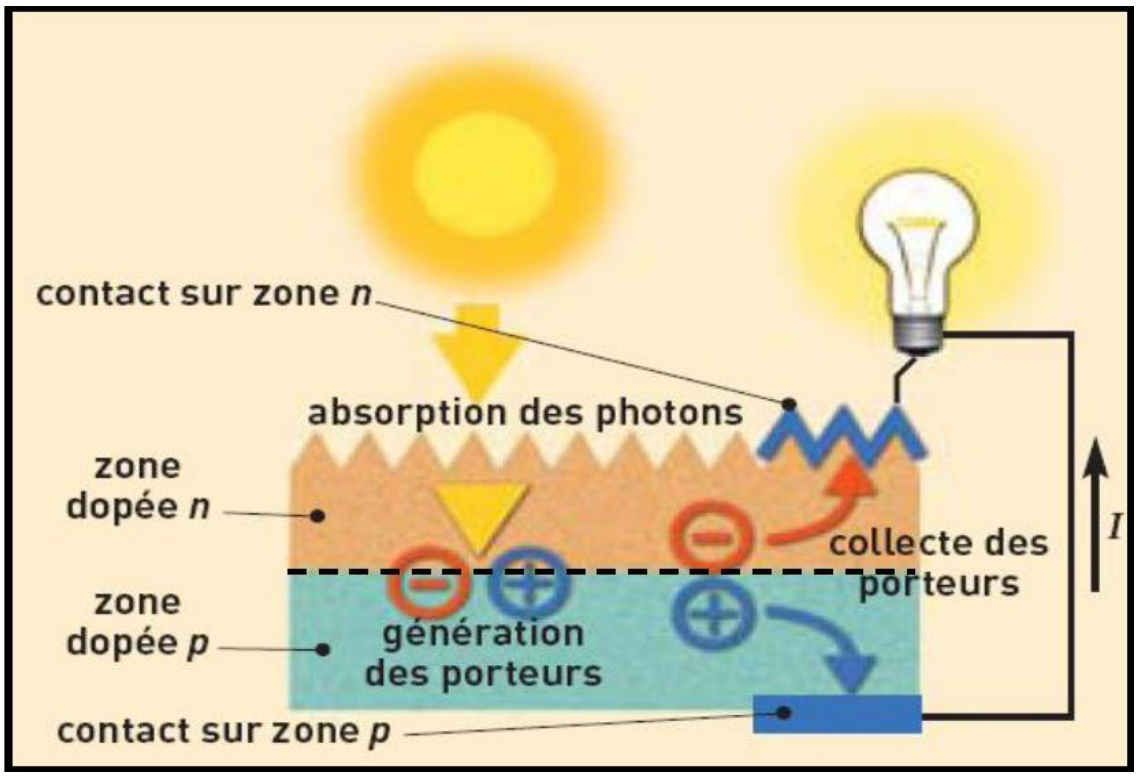
- 1958: تم تطوير أول خلية بكفاءة 9%. تم إرسال الأقمار الصناعية التي تعمل بالخلايا الشمسية إلى الفضاء.
- 1973: تم بناء أول منزل يعمل بالخلايا الكهروضوئية في جامعة ديلا وير.
- 1983: أول سيارة تعمل بالطاقة الكهروضوئية تقطع مسافة4000 كيلومتر في أستراليا[8].
- 2013: تجاوز الإنتاج العالمي للوحدات الكهروضوئية 5 ميجاوات في عام 1982 عند 18 جيجاوات.
- 2013: أطلقت مجموعة Condor Electroniques إنتاج الألواح الكهروضوئية التي تتراوح قوتها بين 70 وات و 285 وات.
- 2019: إنتاج الطاقة الكهروضوئية متاح للصناعة و الشركات و الأفراد، بما في ذلك التطبيقات المحلية[7، 9]



الشكل(I-2):مخترعو أول خلية شمسية حقيقية "شابين" و "فولر" و بيرس". الشكل على اليمين يوضح أول خلية شمسية في العالم(وحدة صغيرة مكونة من 8 وحدات)[4].

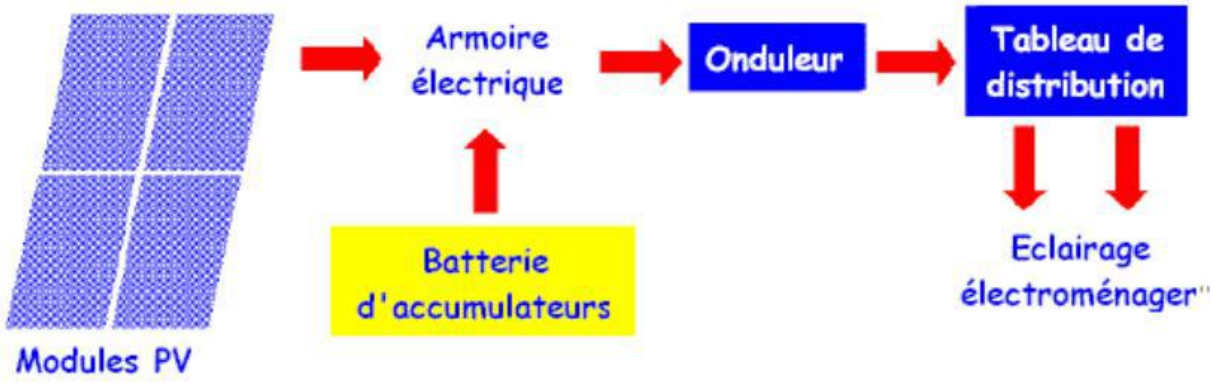
I -3 مبدأ التحويل (الفعل) الكهروضوئي:

تتكون الخلية الكهروضوئية من طبقتين متراكبتين من السليكون، واحدة من الطبقات المخذرة بالبورون و التي تفتقر إلى الإلكترون في طبقتها الأخيرة، أي شحنة موجبة P (الثقوب) و الآخر مخدر بالفسفور الذي يحتوي على إلكترون آخر في آخرها. الطبقة عبارة عن شحنة سالبة N (إلكترونات)، عندما يضرب الضوء سطح الخلية، تتحرك الإلكترونات و الثقوب يمكن أن تتحد مع بعضها البعض، تخلق هذه الحركة منطقة تقاطع PN مع فرق الجهد الكهربائي بين المنطقة N و المنطقة P، مصحوبة بمجال كهربائي يعمل على فصل الشحنات الموجبة و السالبة، بحيث تسعى الإلكترونات إلى الاندماج مع الثقوب، و تضطر إلى المرور عبر الدائرة الخارجية التي تولد تيارا كهربائيا [9-10].



الشكل(I-3):مبدأ التحويل الكهروضوئي [7].

I – 4 مكونات الخلايا الشمسية الكهروضوئية:



الشكل(I-4): رسم تخطيطي عام للخلايا الكهروضوئية[11].

I -4-1 الألواح الشمسية:

تتكون الألواح الشمسية من عدة وحدات كهروضوئية مترابطة في سلسلة و/أو على التوازي(في السلسة يزيد الجهد و يزيد التيار بالتوازي) من أجل إنتاج الطاقة المطلوبة. يتم تركيب هذه الوحدات على إطار معدني يدعم المجال الشمسي بزاوية ميل محددة.

الشكل(I-5):الألواح الشمسية[12].

I -4-2 بطاريات التخزين:

في النظام الكهروضوئي، نظرا لأن المورد الشمسي لا يمكن أن يكون متاحا في جميع الأوقات، فمن الضروري تخزين الطاقة الكهربائية التي تنتجها الألواح الشمسية على أساس يومي أو موسمي. تستخدم بطاريات المجمع لهذا الغرض. البطاريات الأكثر شيوعا هي نوع حمض الرصاص المسطح للتركيبات منخفضة الطاقة و النوع الحمضي للوحة الأنبوبية للتركيبات عالية الطاقة. توجد أيضا بطاريات من النوع النيكل و الكادميوم و هي مكلفة و تسبب مشاكل في تنظيم الجهد. على المدى الطويل، قد نرى أنظمة تخزين أخرى.

تتكون البطارية أساسا من قطبين، أحدهما موجب و الأخر سالب يمثلان طرفيها و إلكتروليت (محلول حمض الكبريتيك ذو اللزوجة المتغيرة). البطاريات متصلة بالمنظم الإلكتروني لأنها مشحونة من خلال المنظم و تقوم بتزويد الأحمال من خلال نفس المنظم. يتم دمج العديد من البطاريات في سلسلة للحصول على جهد متكيف مع الاستخدام و يتم دمجها بالتوازي للحصول على السعة و الطاقة اللازمة للاستقلالية المطلوبة.

سيتم تحديد الفولتية للبطاريات بالنسبة إلى تلك الموجودة في أطراف مستقبلات التيار المباشر و الجهد الكهربائي للوحدات. سيتم تحديد عدد البطاريات من الحكم الذاتي المطلوب [13].

I -4-3 العاكس:

تتمثل الوظيفة الرئيسية للعاكس في تحويل التيار المباشر الناتج عن المولد الشمسي إلى تيار متناوب أحادي الطور. عادة ما يتم تصميم العاكس للعمل على نطاق ضيق إلى حد ما. إنه فعال للغاية لخصائص المدخلات و المخرجات الثابتة تكلفتها العالية نسبيا و الطبيعة المتغيرة للإشعاع الشمسي و

عزم الدوران المقاوم للمضخات بشكل عام قد استبعدت منذ فترة طويلة استخدام محركات التيار المتردد لضخ الطاقة الشمسية. تتمثل الوظيفة الثانية للعاكس في تكييف نقطة التشغيل (الجهد الحالي) مع المولد و الوظيفة الثالثة هي إدارة و حماية التثبيت [14].

I -4-4 منظم الشحن و التفريغ:

يوجد نوعان من المنظم في أنظمة التركيب الكهروضوئية PWN وMPPT

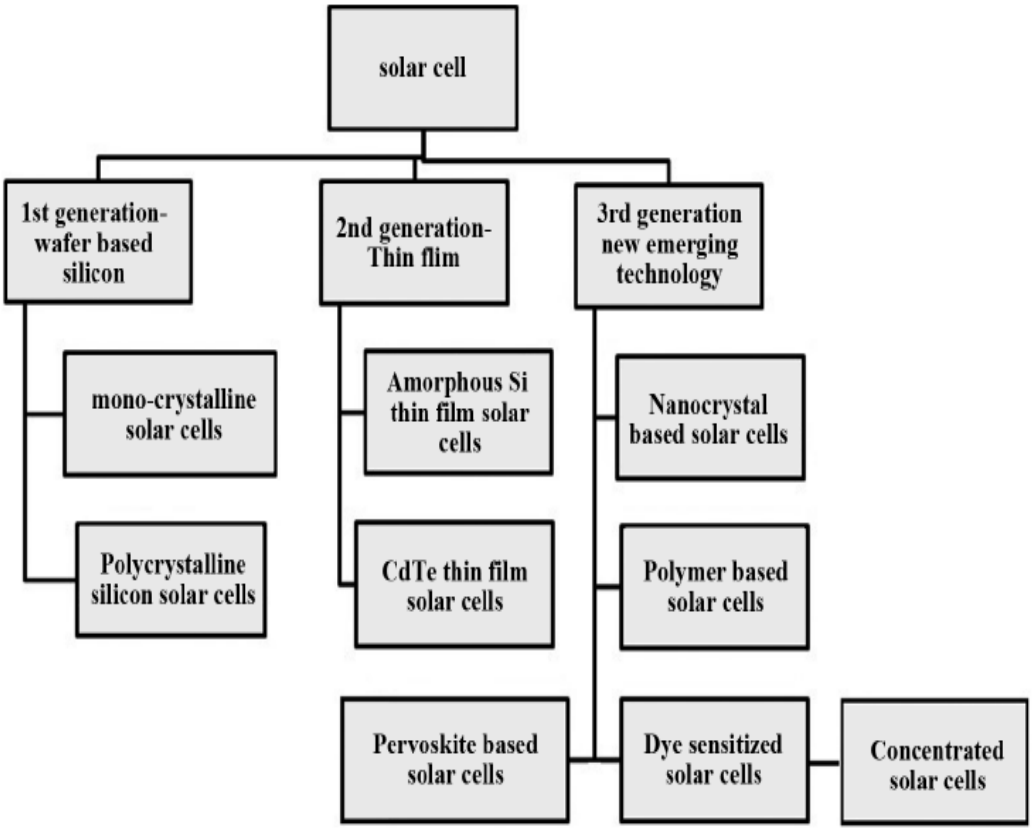
الشكل(I-6):منظم إلكتروني الكهروضوئية[15].

يدير المنظم الإلكتروني في النظام الكهروضوئية شحن و تفريغ البطارية. يحد من جهد البطارية لمنع الشحن الزائد عن طريق فصل البطارية المشحونة عن الوحدات الكهروضوئية. عندما تكون البطارية فارغة جدا يتم فصلها عن الاستخدام بواسطة قاطع دائرة أوتوماتيكي لحمايتها من التفريغ العميق. في نظام الكهروضوئية في حالة عدم وجود منظم يستعرض المجمعات لفقد الماء و بالتالي الشيخوخة المبكرة و كبريتات الألواح. يمكن للمنظم في النظام الكهروضوئي أيضا أداء دور التعويض الحراري. و هي تقع بين مجال الوحدات و بطاريات التخزين [16].

I -4-5 أجهزة الاستقبال أو الأحمال:

تعتبر أجهزة الاستقبال أو الأحمال (الاستخدام) جزءًا من نظام الطاقة الكهروضوئية. تحدد الفولتية التشغيلية الخاصة بهم و قوتهم خصائص عناصر النظام. يجب اختيار أجهزة الاستقبال بعناية. عندما يكون ذلك ممكنًا، بعد اختيار الأحمال التي سيتم تشغيلها بواسطة محطة الطاقة الكهروضوئية الصغيرة الخاصة بنا، سوف نحدد خصائصها التي ستسمح لنا بتحديد الطاقة المراد تركيبها[13].

I-5 أنواع الخلايا الشمسية الكهروضوئية:



الشكل(I-7): تصنيف الخلايا الشمسية على أساس على الأجيال [17-18-19].

I-5-1 الجيل الأول من الخلايا الشمسية:

يتم إنتاج الجيل الأول من الخلايا الشمسية على رقائق السيليكون. إنها أقدم و أشهر التقنيات بسبب كفاءات الطاقة العالية. يتم تصنيف التقنية القائمة على رقاقة السيليكون إلى مجموعتين فرعيتين تسمى [17، 20-21، 18].

-خلية شمسية أحادية/أحادية البلورية من السيليكون (single/ Mono-Cristalline silicon solar celle).

-خلية شمسية بولي متعددة البلورات من السيليكون (poly/ multi cristalline silicone solar celle).

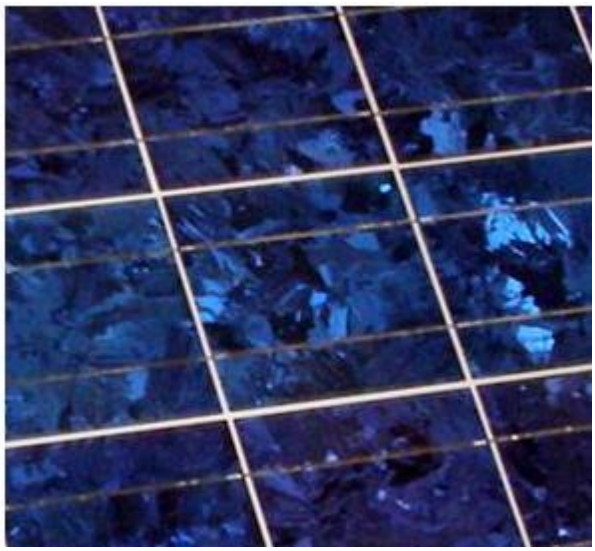
I-5-1-1 خلية شمسية أحادية البلورية من السيليكون:

يتم تصنيع الخلية الشمسية أحادية البلورية، كما يشير الاسم من بلورات أحادية من السيليكون بواسطة عملية تسمى (Czochralski) [18، 22]. أثناء عملية التصنيع يتم تقطيع بلورات Si من سبائك كبيرة الحجم، يتطلب هذه المنتجات البلورية المفردة الكبيرة معالجة دقيقة لأن عملية، إعادة بلورة الخلية تكون أكثر تكلفة و متعددة العمليات. كفاءة الخلايا الشمسية أحادية البلورة من السيليكون تقع بين 17%-18%[23].

الشكل(I-8): خلية أحادية البلورية [24].

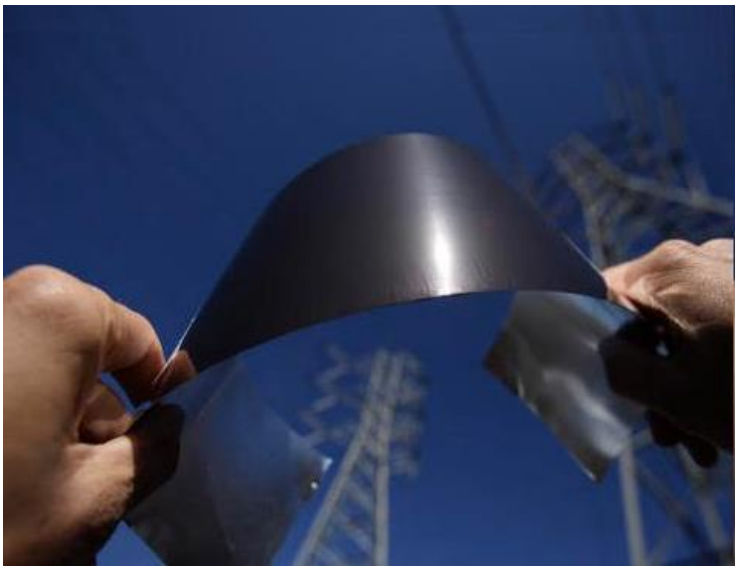
I-5-1-2 خلية شمسية من السيليكون متعددة الكريستالات:

تتكون الوحدات الكهروضوئية متعددة البلورات عموما من عدد البلورات المختلفة، مقترنة ببعضها البعض في خلية واحدة. تعد معالجة الخلايا الشمسية متعددة البلورات Si أكثر اقتصادا و التي يتم إنتاجها عن طريق تبريد قالب الجرافيت المملوء الذي يحتوي على السيليكون المصهور. تعد الخلايا الشمسية متعددة Si حاليا أكثر الخلايا الشمسية شيوعا. يعتقد أنها تشغل ما يصل إلى 48% من إنتاج في جميع أنحاء العالم خلال عام 2008 [25]. أثناء تصلب السيليكون المصهور يتم تكوين هياكل بلورية مختلفة، على الرغم من أنها أرخص قليلا في التصنيع مقارنة بألواح السيليكون أحادية البلورية، إلا أنها أقل كفاءة بنسبة 12%-14%[26].



الشكل(I-9): خلية متعددة البلورات [24].

I-5-2 الجيل الثاني من الخلايا الشمسية (الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة):



الشكل(I-10) :خلية ذات أغشية رقيقة[27].

معظم الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة و a -Si هي خلايا شمسية من الجيل الثاني، و هي أكثر اقتصادا مقارنة بالجيل الأول من خلايا رقاقة السيليكون الشمسية. تحتوي خلايا رقاقة السيليكون على طبقات ممتصة للضوء تصل سماكتها إلى 350 مايكرومتر بينهما تحتوي الخلايا الشمسية ذات الأغشية

الرقيقة على طبقات رقيقة جدا تمتص الضوء، و عموما بترتيب 1 مايكرومتر[28]. تصنف الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة على أنها:

Amorphous silicone(a-si)-

Cadmium Telluride(CDTE)-

Copper Indium-Gallium-Descende(CIGS)-

I-5-2-1 الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة من السيليكون غير متبلور (a-Si):

الوحدات الكهروضوئية غير متبلورة، (a-si) هي الخلايا الشمسية البدائية التي يتم تصنيعها أولا صناعيا. يمكن تصنيع الخلايا الشمسية غير متبلورة (a-si) عند درجة حرارة معالجة منخفضة. و بالتالي السماح باستخدام مختلف التكلفة المنخفضة و البوليمر ركائز مرنة أخرى. تتطلب هذه الركائز كمية أقل من الطاقة المعالجة [29]. لذلك فإن الخلايا الشمسية غير متبلورة (a-si) أرخص نسبيا و متاحة على نطاق واسع.

تعني الكلمة "غير متبلورة" فيما يتعلق بالخلية الشمسية أن مادة السيليكون المشتملة على الخلية تفتقر إلى ترتيب محدد للذرات في الشبكة، أو البنية غير البلورية، أو أنها ليست شديدة التنظيم. يتم تصنيعها عن طريق طلاء مادة السيليكون المخدر على الجانب الخلفي من الركيزة أو اللوح الزجاجي. تكون هذه الخلايا الشمسية بشكل عام ذات لون بني غامق على الجانب العاكس بينما تكون فضية على الجانب الموصل[30]. السبب الرئيسي a-si الشمسية هو الكفاءة الضعيفة و الغير مستقرة تقريبا. تنخفض كفاءة الخلية تلقائيا على مستوى الوحدة الكهروضوئية. حاليا، تختلف كفاءات الوحدة الكهروضوئية التجارية في نطاق 4%-8% و يمكن تشغيلها بسهولة في أماكن مرتفعة، و هي مناسبة لدرجات حرارة الظروف المناخية حيث تشرق الشمس لبضع ساعات[31].

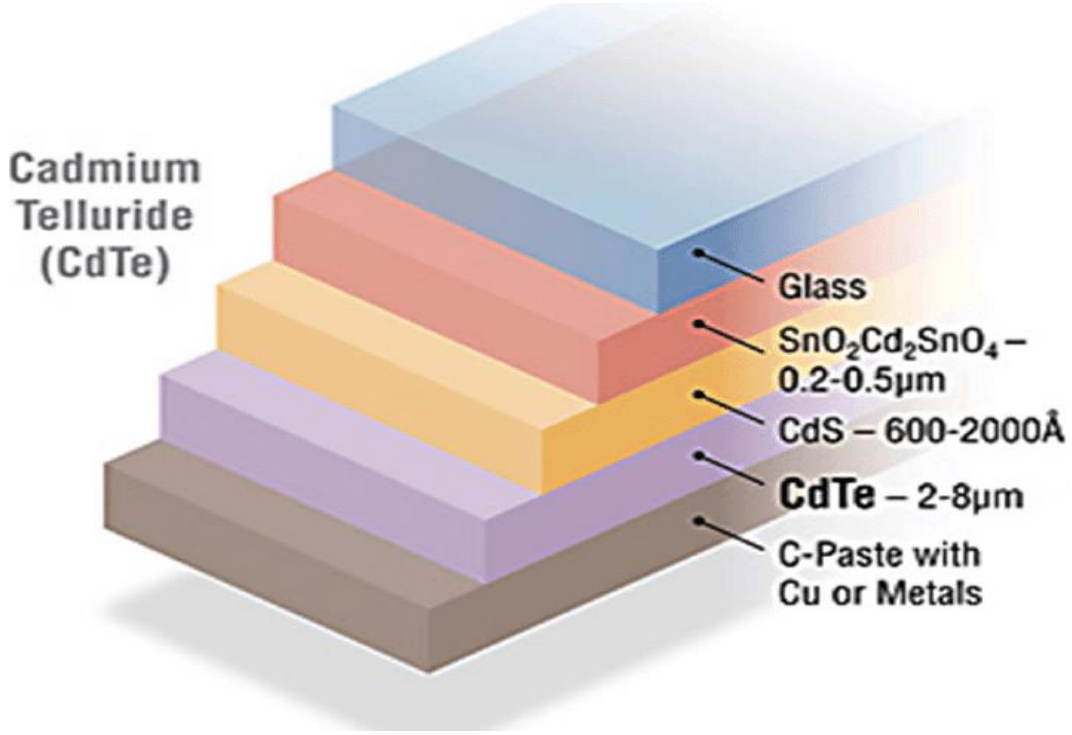
الشكل(I-11): هيكل الخلية الشمسية القياسية[32].

I-5-2-2 الخلايا الشمسية الرقيقة كادميوم تيلورايد (CDTE):

من بين الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة، يعد تيلورايد الكادميوم (CDTE) أحد المرشحين الرئيسين لتطوير أجهزة كهروضوئية (PV) أرخص و قابلة للتطبيق اقتصاديا، كما أنه أول تقنية كهروضوئية بتكلفة منخفضة[23، 33-34]. يحتوي CDTE على فجوة نطاق تبلغ 1.5 فولت تقريبا بالإضافة إلى معامل امتصاص بصري مرتفع و استقرار كيميائي، هذه الخصائص تجعل CDTE مادة أكثر جاذبية لتصميم الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.

CDTE عبارة عن أشباه موصلات بلورية ذات فجوة نطاق مباشرة تجعل امتصاص الضوء أسهل و يحسن الكفاءة. يتم بناءه عن طريق(Sandwiching) بين طبقات كبريتيد الكادميوم لتشكيل صمام ثنائي تقاطع P_n. (P_n-Junction). تتضمن عملية التصنيع ثلاث خطوات: أولا، يتم تصنيع الخلايا الشمسية القائمة علىCDTE من مواد متعددة البلورات و يتم اختيار الزجاج كركيزة. تتضمن العملية الثانية الترسيب، أي أن الطبقات المتعددة من الخلايا الشمسية مغلفة بالركيزة باستخدام طرق اقتصادية مختلفة. لقد سبق ذكره أن لها فجوة نطاق أمثل مباشرة (~1.45فولت) مع معامل امتصاص مرتفع يزيد عن 5×1015/ سم[35]. لذلك تعمل كفاءتها عادة في حدود 9%-11%[23، 36].

يتم تصنيع الخلايا الشمسية CDTE على ركائز بوليمر و مرنة. و مع ذلك، هناك العديد من القضايا البيئية المتعلقة بمكون الكادميوم في الخلية الشمسية. يعتبر الكادميوم معدنا ثقيلا و عاملا ساما محتملا أن يتراكم في جسم الإنسان و الحيوانات و النباتات. يتم التخلص من المواد السامة القائمة على الكادميوم و إعادة تدويرها يمكن أن تكون باهظة الثمن و مضرة ببيئتنا و مجتمعنا[21، 31].



الشكل(I-12): الطبقات الخمس التي تتكون منها الخلايا الشمسية CDTE [6].

I-5-2-3 خلايا النحاس إنديوم ديسيلايند الشمسية (CIGS):

CIGS هو مركب رباعي أشباه المواصلات يتكون من العناصر الأربعة و هي: النحاس و الإنديوم و الغاليوم و السيلينيوم [21، 37]. CIGS هي أشباه مواصلات من نوع فجوة النطاق المباشر. مقارنة بالخلايا الشمسية ذات الاغشية الرقيقة CDTE، بكفاءة أعلى 10%-12% نظرا لكفاءتها العالية و

اقتصادها فإن تقنية الخلايا الشمسية القائمة على CIGS تشكل واحدة من أكثر تقنيات الأغشية الرقيقة على الأرجح. تتم معالجة CIGS من خلال التقنيات التالية: الرش، التبخر، تقنية الطلاء الكهروكيميائي، الطباعة و ترسيب الحزمة الإلكترونية [18، 38]. بالإضافة إلى ذلك يمكن أن يكون الرش عملية من خطوتين أو متعدد الخطوات. يتضمن الترسيب و التفاعل اللاحق مع السيلينيوم لاحقا، أو يمكن أن يكون عملية تفاعلية من خطوة واحدة. و مع ذلك، فإن التبخر يمكن استخدامه في معالجة خطوة واحدة أو خطوتين أو خطوات معالجة متعددة. يمكن اختيار ركائز مادة CIGS من الألواح الزجاجية و ركائز البوليمرات و الصلب و الألمنيوم و ما إلى ذلك. و تشمل مزايا الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة عمرها الطويل دون تدهور كبير. تشير خصائص CIGS هذه إلى حل سهل لتعزيز الكفاءة [23، 29، 36].

I-5-3 الجيل الثالث من الخلايا الشمسية:

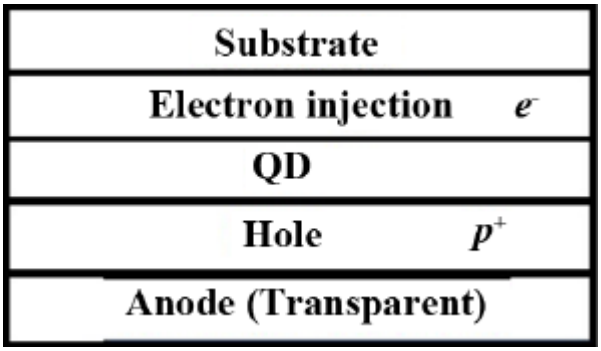
حظي الجيل الثالث من أجهزة الخلايا الشمسية بالاهتمام بسبب التكلفة المنخفضة و سهولة التجميع و مرونة إعداد الطاقة المتجددة من أجل زيادة كفاءة تحويل الطاقة، هناك العديد من الجهود مثل توليف مواد جديدة و تحسين الهيكلة لعرقلة المزيد من التسويق [39]. معظم أنواع الخلايا الشمسية من الجيل الثالث المتطورة هي:

- خلايا شمسية تعتمد على النانو كريستال .
- الخلايا الشمسية البوليميرية .
- الخلايا الشمسية الصبغية الحساسة .
- الخلايا الشمسية المركزة [17].

I-5-3-1 الخلايا الشمسية نانو كريستال:

تعرف الخلايا الشمسية القائمة على البلورات النانوية بشكل عام أيضا بالخلايا الشمسية ذات النقاط الكمية (QD). تتكون هذه الخلايا الشمسية من أشباه مواصلات، بشكل عام من مجموعات معدنية انتقالية تكون في حجم مجموعة البلورات النانوية من مواد شبه موصلة QD هو مجرد إسم للحجم البلوري الذي يتراوح حجمه عادة في حدود بضعة نانو متر، على سبيل المثال، مواد مثل Si المسامية أو Tio_2 المسامية، و التي تستخدم بشكل متكرر في QD [40]. يظهر هيكل الخلايا الشمسية QD في الشكل (13) [21]. مع تقديم تقنية النانو، يتم استهداف هذه البلورات النانوية من مواد شبه موصلة لتحل محل مادة اشباه المواصلات في الحالة السالبة مثل Si و CDTE او CTGS. تم استخدام فكرة الخلية الشمسية القائمة على QD مع الصبغة النظرية لتصميم الخلية الشمسية pin فوق التنظيم الذاتي في نظام As/Ga As [40]. بشكل عام يتم خلط البلورات النانوية في الحمام و تغليفها على الركيزة Si. تدور هذه البلورات بسرعة كبيرة وتتدفق بعيدا بسبب قوة الطرد المركزي.

في الخلايا الشمسية شبه الموصلة المركبة التقليدية، عادة ما يثير الفتون إلكترونا هناك عن طريق زوج ثقب الكترون واحد [41]، و مع ذلك، عندما يضرب الفتون QD مصنوعا من مادة أشباه المواصلات المماثلة، يمكن تكوين العديد من أزواج الثقوب الإلكترونية عادة 2 أو3 و قد لوحظ أيضا 7 في حالات قليلة [17، 42].



الشكل(I-13): طبقات النقطة الكمية (QD)[40].

I-5-3-2 الخلايا الشمسية البوليميرية(PSC):

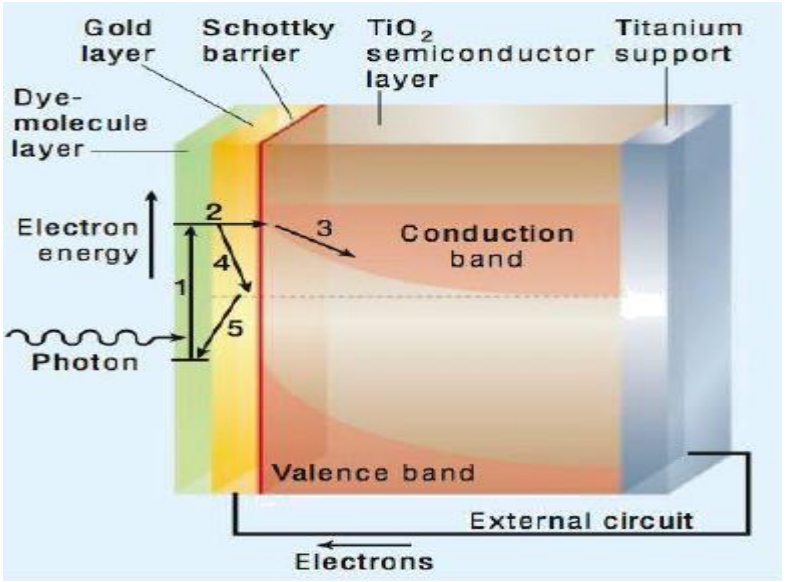
تم اختراع الخلية الشمسية بوليمير/ عضوية من قبل مجموعة البحث Tang et al مختبر أبحاث كوداك [35]. تتمتع هذه الخلايا بالمرونة بسبب مادة البوليمر. تتكون هذه الخلايا من طبقة وظيفية رفيعة متصلة تسلسليا (عادة 100 نانومتر) مغلفة بورق أو شريط بوليمر. يصنع مزيجا من المتبرع (البوليمر) و المقبل (الفوليرين). المواد المستخدمة لهدا الغرض هي: بوليفينيلين، فينيلين و مشتقات كربون C الفوليرين و ما إلى ذلك [43 ،19]. في عام 2000، Heeger و MacDiarmid وShirakawa حصل على جائزة نوبل في الكيمياء لاكتشافه فئة جديدة من مواد البوليمر تعرف بالبوليمرات الموصلة. تعمل خلايا PSC و الخلايا الشمسة العضوية الأخرى على نفس المبدأ المعروف باسم التأثير الكهروضوئي، حيث يحدث تحويل الطاقة على شكل إشعاعات كهرومغناطيسية إلى تيار كهربائي[19].

I-5-3-3 الخلايا الشمسية الصبغية الحساسة (DSSC) :

ركزت الأبحاث الحديثة على تحسين كفاءة الطاقة الشمسية عن طريق التلاعب الجزيئي، و استخدام تقنية النانو لحصاد الطاقة الضوئية[44-45]. تم تقديم أول خلية شمسية DSSC بواسطة Michel Gratzel في المعهد الفيديرالي السويسري للتكنولوجيا[21 ،18]. تستخدم الخلايا الشمسية القائمة على

DSSC بشكل عام على جزيئات الصبغة بين الأقطاب الكهربائية المختلفة. يتكون جهاز DSSC من أربعة مكونات: قطب أشباه الموصلات(النوع n من TiO_2 و النوع PNio)، محسس الصبغة، وسيط الأكسدة و الاختزال و قطب كهربائي مضاد (كربون أو Pt)[46].

تتميز DSSC بأنها جذابة نظرا لأساليب المعالجة التقليدية البسيطة مثل تقنيات الطباعة، فهي مرنة للغاية و شفافة و منخفضة التكلفة أيضا و بالتالي زيادة الكفاءة أكثر من 10%[44، 47، 46، 48].



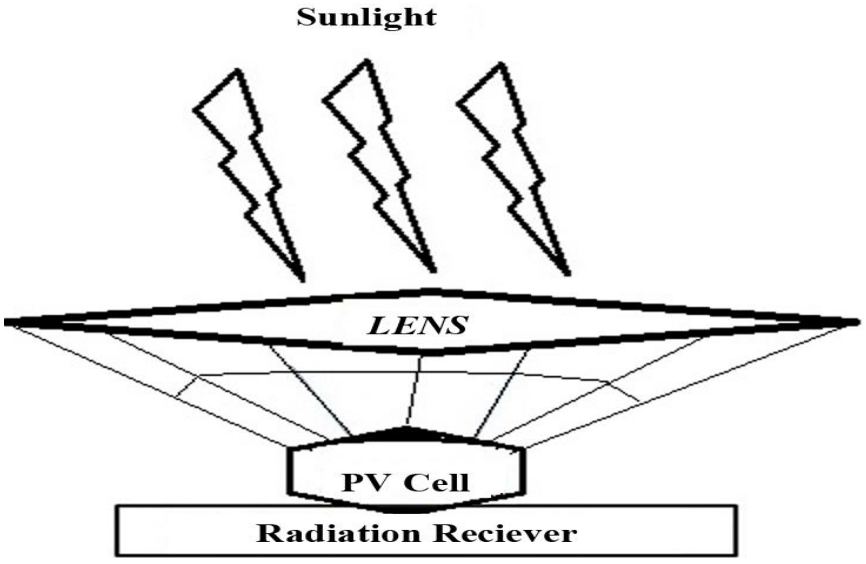
الشكل(I-14): رسم تخطيطي للخلية الشمسية الصبغية الحساسة[19].

I-5-3-4 الخلايا الشمسية المركزة(CPV):

تم إنشاء الخلايا الكهروضوئية المركزة (CPV) منذ السبعينات. إنها أحدث تقنية في أبحاث الخلايا الشمسية و تطويريها. يتمثل المبدأ الرئيسي لهذه الخلايا المركزة في تجميع كمية كبيرة من الطاقة الشمسية على منطقة صغيرة فوق الخلية الشمسية الكهروضوئية كما هو موضح في الشكل(15). و يستند المبدأ الرئيسي لهذه التقنية على البصريات، باستخدام المرايا الكبيرة و ترتيب العدسات لتركيز أشعة الشمس في

منطقة صغيرة على الخلية الشمسية. تقارب إشعاعات ضوء الشمس مما ينتج عنه كمية كبيرة من الطاقة الحرارية. يتم تشغيل هذه الطاقة الحرارية بواسطة محرك حراري يتم التحكم فيه بواسطة مولد طاقة.

أظهرت الأنظمة الفولت ضوئية المركزة طبيعتها الواعدة في العالم الشمسي، و تصنف إلى خلايا شمسية منخفضة و متوسطة و عالية التركيز اعتادا على قوة أنظمة العدسات. تتميز تكنولوجيا الخلايا الكهروضوئية بالمزايا التالية مثل كفاءة الخلايا الشمسية40% و غياب أي أجزاء متحركة، و عدم وجود كتلة حرارية، و وقت استجابة سريع و يمكن أن تكون قابلة للتطوير لمجموعة من الأحجام.



الشكل(I-15): **رسم تخطيطي لخلية شمسية مركزة**[49].

I-6 مجالات استخدام الخلايا الشمسية الكهروضوئية:

أنواع الخلايا الشمسية	كفاءة الخلايا الشمسية %			مجال التطبيق
	نظريا	مخبريا	المتاحة	
سيلكون أحادي البلورية(Si)	%27	%24.7	%14-16	-وحدات ذات أبعاد كبيرة و أسقف و وجهات أجهزة كهربائية فضاء قمر الصناعي
سيليكون متعدد البلورات (a-si)	%27	%19.8	%12-14	-وحدات كبيرة الأسطح و الواجهات و المولدة من جميع الأحجام (شبكة متصلة أو مواقع منعزلة)
سيليكون غير متبلور(a-si)	%25	%13	%6-8	-جهاز منخفض الطاقة إنتاج طاقة على متن الطائرة (ألة حاسبة وحدات كبيرة التكامل المبنى)

زرنخيد الغاليوم Garas	%29	%25.7	%18-20	أنظمة المحورة الفضاء (الأقمار الصناعية)
CIGS	%27.5	%18.2	%10-12	أجهزة منخفضة الطاقة وحدات كبيرة (تكامل في المبنى)
CDTE	%28.5	%16	%8	وحدات كبيرة (دمج في المبنى)
السيليكون البلوري ذو الأغشية الرقيقة	%27	%16.4	%9-11	وحدة غير محددة

جدول (I-1): إنتاجية الطاقة لأنواع مختلفة من الخلايا الكهروضوئية[50].

I-7 ايجابيات وسلبيات الخلايا الشمسية الكهروضوئية:

أ- الإيجابيات:

-تتميز التركيبات الكهروضوئية بشكل عام بموثوقية عالية ، و قليلة التعرض للتآكل، و لا تتطلب سوى القليل من الصيانة.

- الطاقة الكهروضوئية هي طاقة نظيفة و غير ملوثة و لا تنبعث منها غازات الدفيئة و لا تولد نفايات.

-يعد تجميع التركيبات الكهروضوئية أمرا بسيطا و التركيبات قابلة للتكيف مع احتياجات كل مشروع [51].

-يولد الطاقة المطلوبة.

-يقلل من التعرض لانقطاع التيار الكهربائي [7] .

ب- السلبيات:

-يعتبر تصنيع الألواح الكهروضوئية تقنية عالية تتطلب الكثير من البحث و التطوير، و بالتالي استثمارات مكلفة.

- تكلفة الاستثمار في تركيب الخلايا الكهروضوئية باهظة الثمن .

-لا تزال غلة الألواح الكهروضوئية منخفضة.

-يتطلب نظام احتياطي (بطاريات) للتركيبات المنزلية[7].

الخاتمة:

لقد تناولنا في هذا الفصل العديد من المفاهيم الأساسية للطاقة الكهربائية بدءا من تعريف الخلايا الشمسية الكهروضوئية و الجانب التاريخي لها، كما تطرقنا إلى مكونات و أنواع الخلايا الشمسية الأكثر استخداما و كذلك إيجابياتها و سلبياتها.

يتم تطوير توليد، الطاقة الشمسية كواحد من أكثر مصادر الطاقة المتجددة تطلبا لها العديد من المزايا مقارنة بأشكال أخرى من الطاقة مثل الوقود الأحفوري ورواسب البترول، إنه بديل واحد و متسقا لتلبية الطلب المرتفع على الطاقة. من هذا المنطق يبدو أن استخدام مصادر الطاقة المتجددة هو الحل المناسب لإنتاج الطاقة النظيفة من أشعة الشمس.

تعتبر الخلايا الكهروضوئية استراتيجية من منظور التنمية المستدامة. و بالتالي فإن تصنيع هذه الخلايا مكلف مما يحد من استخدامها لإنتاج الكهرباء على نطاق واسع، لذلك من المفيد التفكير في عمليات أقل كفاءة مثل، استخدام المواد الجديدة بما في ذلك المواد العضوية.

المراجع:

[1] BECQUEREL. E « Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques» C.R. Acad. SCI., vol. 9, (1839): 145-149.

[2] HOURI. N «Mise en œuvre d'une Cellule Solaires de type de Grâtzel à partir de l'optimisation des couches minces : TiO_2, SnO_2, ZnO et de colorants» Diplôme de magister, 2014.

[3] CHABANE. F «Etude des propriétés thermique de l'encapsulant EVA dopé par un colorant organique dans le domaine photovoltaïque» Mémoire de Master, 21/06/2018.

[4] MEKEMCHE. A.K «Modélisation a deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Etude de quelques cas particuliers de cellules innovantes» Thèse de Master, 2017-2018.

[5] http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Solar-Cells.html

[6] ASKARI. M, BAGHER, MIRZAEI. M, ABADI. V, MIRHABIBI. O, and MOHSEN "Types of Solar Cells and Application" .American Journal of Photonics. VOL.3, NO.5, 2015, pp. 94-113. doi: 10.11648/j. ajop.20150305.17

[7] BELAID LALOUNI. S «Cours Energie Solaire Photovoltaïque» Université A.MIRA de BEJAIA, 2014/2015.

[8] Flèche. B, Délignes. D «Energie solaire photovoltaïque». /juin 07 p5.

[9] SERRAR. A «Étude et conception des systèmes de recharge solaire pour voiture électrique en Algérie » Université du Québec à Trois-Rivières 2019.

[10] PASTOR. A. C., "Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques, "INSA de Toulouse, 2006.

[11] AMARA. K «Contribution à l'étude de conception d'une centrale photovoltaïque de puissance (1MW) interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension». Mémoire de magister2014/2015.

[12] AHDIBI. S« Etude et simulation des cellules solaires photovoltaïques à base de "Si "et "GaA_S» diplôme de Master Académique2019.

[13] CONRAD. H, YOTTO. S «Etude et conception d'une mini centrale photovoltaïque pour l'alimentation d'une partie de l'installation électriques de la présidence de la république de Benin » 25/10/2011.

[14] ROYER. J, JIAKO. T. D, SCHILLER. E «le pompage photovoltaïque» manuel de cour à l'intention des ingénieurs et techniciens bibliothèque national de CANADA 1998.

[15] MOUZILATH ABÉBI. B «Contribution a la politique énergétique de la société des ciments du bénin SCB ciment-bouclier » UNIVERSITÉ D'ABOMEY-CALAVI UAC/ EPAC / GME Énergétique / 2019-2020/ 13ème Promotion.

[16] BOUKHLIFA. H «Dimensionnement technique d'une installation photovoltaïque De 300kw» diplôme de Master / UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES juin 2017.

[17] CHOUBEY. P.C, OUDHIA. A. and DEWANGAN. R. (2012) "A Review: Solar Cell Current Scenario and Future Trends." Récent Research in Science and Technology, 4, 99-101.

[18] SRINIVAS. B, BALAJI. S, NAGENDRA. B.M. and Reddy. Y.S. (2015) "Review on Present and Advance Materials for Solar Cells" International Journal of Engineering Research-Online, 3, 178-182 .

[19] ANKUR KUMAR BANSAL, DINESH KUMAR, Dr. MUHESH KUMAR «A Review Paper on Development in Material Used in Solar Panel as Solar Cell Material» Volume 6 Issue 6, 35-41, June 2019.

[20] FAHRENBRUCH. A.L, and BUBE. R.H, (1983) Fundamentals of Solar Cells. Academic Press Inc., New York.

[21] BAGHER. A.M., VAHID, M.M.A. and MOHSEN,M. (2015) Types of Solar Cells and Application .American Journal of Op-tics and Photonics, 3, 94-113.

[22] DMITRIJEV, S. (2006) Principles of Semiconductor Devices. Oxford University Press, Oxford.

[23] BERTOILLI, M. (2008) Solar Cell Materials. Course: Solid State II. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville .

[24] Hélène. H.M, Bernard. M "Energie électrique génération photovoltaïque". Edit le 20/01/2020.

[25] Saga. T, (2010) Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Mass Production .NPG Asia Ma-

[26] Jayakumar, P. (2009) Solar Energy Resource Assessment Handbook. Renewable Energy Corporation Network for the Asia Pacific .

[27] TUNAHAN. I, Solar Cells Review January 2015.

[28] CHOPRA. K.L, PAULSON. P.D, and DUTT. V, (2004) Thin-Film Solar Cells: An Overview. Progress in Photovoltaic, 12, 69-92.

[29] IMAMZAI. M, AGHAEI. M, HANUM MD. T , Y. and FOROUZANFAR. M, (2012) A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin-Film CDTE Solar Cells. Proceedings of National Graduate Conference (Nat-Grad2012), Tenaga National University, Putrajaya Campus, 8-10 November 2012, 1-5.

[30] Types of Solar Panels, Green Energy. Published 22 April 2015.

[31] MAEHLUM. M.A, (2015) Energy Informative The Homeowner's Guide To Solar Panels, Best Thin Film Solar Panels—Amorphous, Cadmium Telluride or CIGS? Last updated 6 April 2015.

[32] MANJOT. K, HARJIT. S, A REVIEW: COMPARISON OF SILICON SOLAR CELLS AND THIN FILM SOLAR CELLS International Journal Of Core Engineering & Management (IJCEM) Volume 3, Issue 2, May 2016.

[33] YOGI GOSWAMI. D, and KREITH. F, (2007) Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy. CRC Press, Boca Raton.

[34] LUQUE. A, and HEGEDUS. S, (2003) Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.2nd Edition, J Wiley Sons, Ltd,Hoboken. http://dx.doi.org/10.1002/0470014008.

[35] ELSABAWY. K.M, El-HAWARY. W.F, and REFAT. M.S, (2012) Advanced Synthesis of Titanium-Doped-Tellurium-Cadmium Mixtures for High Performance Solar Cell Applications as One of Renewable Source of Energy. International Journal of Chemical Sciences, 10, 1869-1879.

[36] BADAWY. W.A, (2015) A Review on Solar Cells from Si-Single Crystals to Porous Materials and Quantum Dots. Journal of Advanced Research,6, 123-132. http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2013.10.001.

[37] ANDORK. F, (2014) CIGS Solar Cells Simplified. Solar Power World .

http://www.solarpowerworldonline.com/2014/01/cigs-solar-cells-simplified.n

[38] RAZYKVO. T.M, FEREKIDES. C.S, Morel. D, STEFANAKOS, E., ULLAL, H.S. and UPADHYAY.H.M, (2011) Solar Photovoltaic Electricity: Current Status and FutureProspects.SolarEnergy,85, 15801608. http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.002.

[39] MOVAHEDI. J, HOSSEINNEZHAD. M, HARATIZADEH. H, FALAH. N: Synthesis and Investigation of Photovoltaic Properties of New Organic Dye in Solar Cells Device, Prig. Collar Colorants Coat. 12 (2019), 33-38.

[40] HOPPE. H, and SARICIFTCI. N.S, (2008) Polymer Solar Cells. Advances in Polymer Science,214, 1.

[41] DUBEY. S, SARVAIYA. J.N, and SESHADRI, B. (2013) Temperature Dependent Photovoltaic (PV) Efficiency and Its Effect on PV Production in the World: A Review. Energy Procedia, 33, 311-321. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.072.

[42] SETHI. V.K, PANDEY.M, and SHUKL. P, (2011) Use of Nanotechnology in Solar PV Cell. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2, 77-80.

[43] WUDL. F, and SRDANOV. G, (1993) Conducting Polymer Formed of Poly (2-Methoxy-5-(2'-Ethylhexyloxy)-PPhenylene Vilene). US Patent 5,189,136.

[44] Li. B, WANG. L, KANG. B., WANG. P and QIU. Y, (2006) Review of Recent Progress in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 549-573. http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.039.

[45] NOZIK. A.J, (2010) Nano science and Nanostructures for Photovoltaic and Solar Fuels. NANO Letters, 10, 2735-2741. http://dx.doi.org/10.1021/nl102122x

[46] SUHAIMI. S, SHAHIMIN. M.M, ALAHMED Z.A, CHYSKY. J and RESHAK. A.H, (2015) Materials for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application. International Journal of Electrochemical Science, 10, 28-59.

[47] GRAETZEL. M, JANSSEN. R.A.J, MITZI. D.B and SARGENT. E.H, (2012) Materials Interface Engineering for Solution-Processed Photovoltaic. Nature, 488, 304-312. http://dx.doi.org/10.1038/nature11476.

[48] LIANG. M, Xu. W, CAI. F.S, Chen. P.Q, Pang. B, Chen, J. and Li. Z.M, (2007) New Diphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. The Journal of Physical Chemistry C, 111, 4465-4472. http://dx.doi.org/10.1021/jp067930a

[49] KIRAN. H. RAUT, HIMANI. N, CHOPDE, DINESH. W. DESHMUKH: A Review on Comparative Studies of Diverse Generation in Solar Cell. International Journal of Electrical Engineering and Ethics- Volume 1 Issue 3, May-June 2018.

[50] MERAHI. R «Modélisation d'un dispositif MPPT pour l'étude de l'augmentation de la puissance produite par les générateur photovoltaïque PHOTOVOLTAIQUES»

[51] DEBILI. N «Etude et optimisation en environnement Matlab/Simulink d'un système de pompage Photovoltaïque» Thèse de Magister2014/2015.

الفصل الثاني

الملونات العضوية

مقدمة:

يعود استخدام الملونات في حياة الإنسان إلى العصور القديمة. استخدم السكان البدائيون اللوحات لتزيين الجسم. كما استخدم قدماء المصريين و البروسين الملونات لصبغ اللوحات الصخرية. في ذلك الوقت، كانت مواد التلوين المستخدمة من أصل طبيعي مستخرجة إما من نباتات مثل النيلي أو من حيوانات مثل القرمزي. استمر استخدام هذه الملونات العضوية حتى النصف الأول من القرن التاسع عشر. بعد ذلك، تم استبدالها تدريجيا بملونات اصطناعية. تعد الملونات الاصطناعية حاليا مادة أساسية في العديد من الصناعات مثل المنسوجات، الجلود، الورق، البلاستيك، الأدوية و مستحضرات التجميل و ما إلى ذلك[1]. بدأ تصنيع الملونات الاصطناعية في عام 1856عندما حصل الكيميائي الإنجليزي دبليو إتش بيركين في محاولة لتصنيع الكينين على مادة مزرقة ذات خصائص تلوين ممتازة، و التي أصبحت تعرف فيما بعد باسم الأنيلين الأرجواني أو البنفسجي. قام بيركين البالغ من العمر 18 عاما، بتسجيل براءة اختراعه و إنشاء خط إنتاج. كان هذا المفهوم للبحث و التطوير قريبا تبعها آخرون و بدأت الملونات الجديدة الظهور في السوق [2]. في عام 1991، قدر الإنتاج العالمي من الملونات الاصطناعية بحوالي 700000 طن/سنة [3].يتم تصنيف كل صبغة تحت اسم رمزي يشير إلى فئتها و ظلها و رقمها التسلسلي. ينتج لون الملونات عموما عن وجود روابط مزدوجة مترافقة و حوامل صبغية أخرى مثل روابط و الحلقات العطرية و الحلقات الحلقية الغير متجانسة التي تحتوي على الأكسجين أو الكبريت أو النيتروجين و كذلك مجموعات السلفونات لضمان ذوبان الملون [4-5].

في هذا الفصل سوف نتطرق إلى مفهوم الملونات مرورا بتركيبها الكيميائي و مختلف استخداماتها و كذلك تصنيفها و سميتها.

II-1 تعريف الملونات:

الملونات هي مادة ملونة طبيعية و اصطناعية، تتفاعل مع الوسط الذي تدخل فيه، لها خاصيتان محددتان: اللون و القدرة على التثبيت على دعامات صلبة[6].

تتميز الملونات بقدرتها على امتصاص الإشعاع الضوئي في الطيف المرئي(من 380 إلى 750 نانومتر)[7]. ينتج تحول الضوء الأبيض إلى ضوء ملون عن طريق الانعكاس على الجسم أو عن طريق الإرسال أو الانتشار، عن الامتصاص الانتقائي للطاقة من قبل مجموعات معينة من الذرات تسمى chromophores (حوامل الكروم) و جزئ التلوين هو الكرو موجين[8].

II-2 التركيب الكيميائي للملونات:

يلعب التركيب الكيميائي دورا مهما في تحديد خصائص التلوين للمركبات العضوية. بشكل عام تستخدم المركبات العضوية غير المشبعة و العطرية كملونات. يتكون جزئ الملون النموذجي من3 أجزاء أي: الكر وموفور، الأوكسكروم و مجموعة الذوبان[9].

مجموعة حوامل الكروم(chromophores):

الكروموفورات هي أنظمة ذات روابط مترافقة أو معقدات من معادن انتقالية [8]. تسمح بامتصاص كبير للضوء في النطاق المرئي أو فوق البنفسجي. لذلك فهو يمثل الجزء المسؤول عن لون المركب بالنسبة للملونات العضوية فإن أهم ثلاثة كر وموفور هي: الآزو بنزين و ثلاثي فينيل ميثان و أنثرا كينون[10].

مجموعة أوكسكروم (aux chrome):

يرجع التحول في الامتصاص نحو أطوال موجية أطول في النطاق المرئي في جزئ الملون إلى وجود مجموعات auxochromic مقترنة بمجموعات chromophore و بالتالي فإن أوكسكروم هو الجزء الذي يؤثر على شدة التلوين و يثبت الملون بشكل فعال على الدعامة (الجدولII –1). إذا تم تقليل تردد الامتصاص، يقال أنه التأثير يكون لون الحمام. ثم ينتقل الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة (نحو الأشعة تحت الحمراء) و مع ذلك يقال أن التأثير هو hypsochrome، إذا زاد تقليل تردد الامتصاص ثم يتحرك الامتصاص نحو الأطوال الموجية الصغيرة (نحو الأشعة فوق البنفسجية). الارتباط في جزئ الملونات العضوية بين حوامل الكروم و الأوكسكروم يعطي كروموجين.

مجموعة الذوبان:

تحسن قابلية الملونات للذوبان و بالتالي يمكن تطبيقها في الوسط المائي[11].

مجموعة الكرو موفور	مجموعة الأوكسكروم
آزو(−N=N−)	أمين أساسي(−NH2)
نيترسو(−N=0أو −N−OH)	أمين ثنائي (−NHCH_3)
كاربونيل(=C=O)	أمين ثلاثي$_2$(−NH($CH3$)
فينيل(−C=C−)	هيدروكسيل(−OH)
نيترو(−NH2 أو=NO−OH)	ألكوكسيل(−OR)
كبريتيد(C=S)	مجموعات التبرع بالإلكترون

الجدول(II–1): مجموعة الكرو موفور و الأوكسكروم الرئيسية مصنفة حسب الكثافة المتزايدة[12].

II-3 استخدام الملونات:

تشكل صناعة الملونات سوقا اقتصاديا كبيرا لأن العديد من المنتوجات الصناعية يمكن تلوينها بشكل أساسي و أهمها:

-ملونات (صناعة البلاستيك).

-حبر و ورق (طباعة).

-الملونات الغذائية (الصناعات الغذائية).

-أصباغ الدهان، مواد البناء، السيراميك (صناعة البناء).

-ملونات أو صبغات الشعر(صناعة مستحضرات التجميل).

-الملونات و المواد الحافظة (صناعة الأدوية).

-الوقود و الزيوت (صناعة السيارات و ما إلى ذلك).

-ملونات النسيج للألبسة، الديكور و البناء، النقل، ملونات النسيج للاستخدام الطبي[13].

II-4 تصنيف الملونات:

II-4-1 التصنيف الفني (Technique):

عادة ما تحتوي الملونات المستخدمة في صناعة النسيج على مجموعات حمضية أحماض السلفونيك التي تمنحهم قابلية مناسبة للذوبان في الماء و التي تسمح لجزيء الملون للارتباط الأيوني بالمواقع المشحونة في الشبكة البوليميرية للنسيج[14]. يمكن تصنيف الملونات العضوية إلى فئتين حسب تركيبها:

الملونات الطبيعية:

و هي منتشرة على نطاق واسع، خاصة في النباتات (الخشب، الجذور، البذور، الزهور و الفواكه) و حتى في الكائنات الحية الدقيقة و أجسام الحيوانات. توجد في الحالة الحرة أو مرتبطة بالكربوهيدرات أو البروتينات، على سبيل المثال: الفوة، القرمزي، النيلي، الأرجواني. اليوم، تضاءلت الأهمية الاقتصادية للملونات العضوية للطبيعية بشكل كبير. نظرا لارتفاع تكلفتها، فإنها تستخدم فقط في المنسوجات و الجلود و الورق للمعالجات الخاصة. و مع ذلك، فهي لاتزال مستخدمة على نطاق واسع في الأغذية و مستحضرات التجميل و المنتجات الصيدلانية الخاضعة للوائح أكثر صرامة[15]. تكون الملونات العضوية مفيدة للصحة، تشتهر بعض هذه الملونات بأنظمتها المضادة للأكسدة و المضادة للطفرات و حتى المضادة للسرطان[16].

الشكل(II-1): مثال عن الملونات الطبيعية[17].

الملونات الاصطناعية:

تهيمن الملونات الاصطناعية على السوق اليوم، خاصة و أن خصائصها يمكن تكييفها بدقة مع استخدامها. يتم تصنيع كل هذه الملونات بشكل أساسي من المنتجات البترولية و خاصة البنزين و

مشتقاته (التولوين، النفتالين، الزيلين و الأنثراسين)[18]. يتم استخدامها بشكل متزايد في صناعات الصبغ و النسيج بفضل تركيبها السهل نسبيا و الإنتاج السريع و تنوع الألوان مقارنة بالملونات الطبيعية[19].

إن تسمية الملونات التجارية بعيدة كل البعد عن صرامة المركبات الكيميائية لأنها من ناحية ليست منتجات نقية بشكل عام، و من ناحية أخرى، يفضل المصنعون في كثير من الأحيان عدم الكشف عن تركيبتها. بالضبط أدى ذلك، بإلهام شعري إلى تعميد الملونات الأولى بأسماء النباتات (موفين، فوشن، فوة ..إلخ) ثم بأسماء معدنية (أخضر الملاكيت و أورامين...إلخ) بعد ذلك، تم تصنيفهم وفقا للدستور الكيميائي للمركب الأساسي (الميثيلين الأزرق، الأنيلين الأسود، النفتالين الأخضر... إلخ).

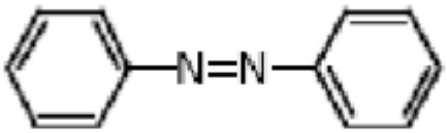
في الوقت الحالي، تقوم الشركات المصنعة لمواد التلوين بملف العلامات المحمية التي لا تشير إلى الهيكل، و لكنها تميز الظل و طرق التطبيق. و بالتالي يتم تحديد كل ملون من خلال لونها و علامتها التجارية و رمزها الذي يسمح بالإصرار على فارق بسيط (على سبيل المثال: R=أحمر،=Y أصفر، G=أخضر، B= أزرق، 2B=أزرق أكثر... إلخ). أو جودة (L=Lightfast). يقدر إجمالي الإنتاج العالمي من الملونات بحوالي700000 طن/سنة[20].

II-4-2 التصنيف الكيميائي:

يعتمد التصنيف الكيميائي للملونات وفقا لتركيبها الكيميائي على طبيعة الكروموفور، مما يؤدي إلى التمييز بين العائلات الرئيسية: ملونات آزو، أنثرا كينون، نيلي، ملونات بولي ميثيلين، ملونات فينيل ميثان، فثالوسيانين، نيترو و ملونات نيتروسية[21].

II-4-2-1 ملونات آزو:

هي أنظمة عطرية أو شبه عطرية (عطرية زائفة) مرتبطة بمجموعة آزو كروموفور(-N=N-). تعتبر هذه الفئة من الملونات حاليا هي الأكثر انتشارا من حيث التطبيق، حيث تمثل أكثر من 50% من الإنتاج العالمي للملونات[22-23]. تنقسم ملونات آزو إلى عدة فئات: الملونات الأساسية القابلة للذوبان، الملونات الحمضية، الملونات المباشرة و المتفاعلة، الملونات غير الأيونية غير القابلة للذوبان في الماء و ملونات الآزو الحادة. تشير التقديرات إلى أن 10-15% من الكميات الأولية تفقد أثناء إجراءات الصباغة و يتم تفريغها دون معالجة مسبقا في النفايات السائلة[22]. و مع ذلك، فإن هذه المركبات العضوية المسببة للسرطان تكون مقاومة لعمليات المعالجة التي يتم تنفيذها عادة و هي شديدة المقاومة للتحلل البيولوجي.

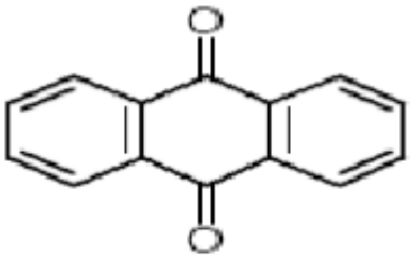


الشكل(II-2): مثال عن ملونات آزو [24].

II-4-2-2 ملونات أنثرا كينون:

يمثلون بعد ملونات الآزو، أهم مجموعة من الملونات بطلائها الزرقاء و الفيروزية. تكمل ملونات الآزو الصفراء و الحمراء الجزء الأساسي لهذه المجموعة من الملونات هو أنثراكينون الذي يقدم مجموعة الكربونيل اللوني على حلقة كينون و هي الكرو موجين[25]. من ناحية أخرى، تؤدي ملونات الأنثراكينون

باللونين الأزرق و الفيروزي إلى خصائص أفضل لثبات الضوء و حيوية اللون و بالتالي، فإن هاتين الفئتين من الملونات تكملان بعضها البعض بشكل مثالي لتكوين لوحة الظلال. تعتبر كروموجينات أنثراكينون أساس معظم الملونات الحمراء الطبيعية، و أشهرها فوة و التي بعد تحديد الصيغة الكيميائية (ديهيدروكسي-2 ،1أنثراكينون) تم تصنيعها تحت اسم أليزارين. اكتشاف النيليات من خلال تركيبها الكيميائي، و لكن بجودة أقل لأنها شديدة المقاومة للضوء و العوامل المختلفة[26].



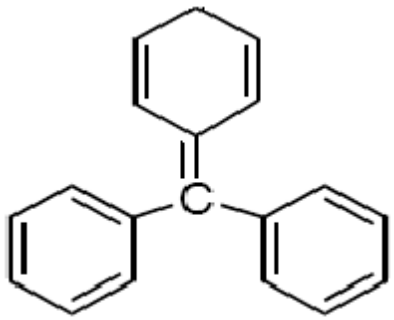
الشكل(II-3):مثال على ملون أنثراكينون.

II-4-2-3 ملونات ثنائي فينيل أمين و ثلاثي فينيل ميثان:

تشتق ملونات ثنائي فينيل أمين من ثلاثي فينيل ميثان، و هو هيدروكربون به ثلاث حلقات فينيل متصلة بكربون مركزي. يتم العثور على هذا الهيكل الأساسي في عدد كبير من المركبات العضوية الملونة.

ملونات ثلاثي ميثيل فينيل ميثان و مشتقاته الحلقية الغير متجانسة هي أقدم فئة من الملونات الاصطناعية. حاليا أقل أهمية بكثير من ملونات الآزو و الأنثراكينون، فقد احتفظت ببعض القيمة التجارية لأنها تغطي النطاق الكامل للظلال. تستخدم ثلاثي فينيل ميثان على نطاق واسع في صناعات الورق و المنسوجات لصبغ النايلون و الصوف و الحرير و القطن، استخدامها لا يقتصر على الصناعة.

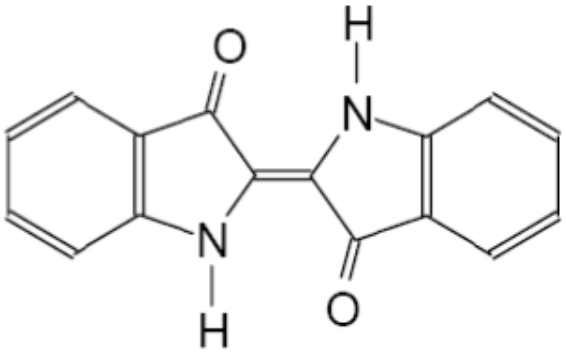
توجد أيضا في المجال الطبي كعلامات بيولوجية و كعوامل مضادة للفطريات في الأسماك و الدواجن[27].



الشكل(II-4): ملون ثلاثي فينيل ميثان[24].

II-4-2-4 الملونات النيلية:

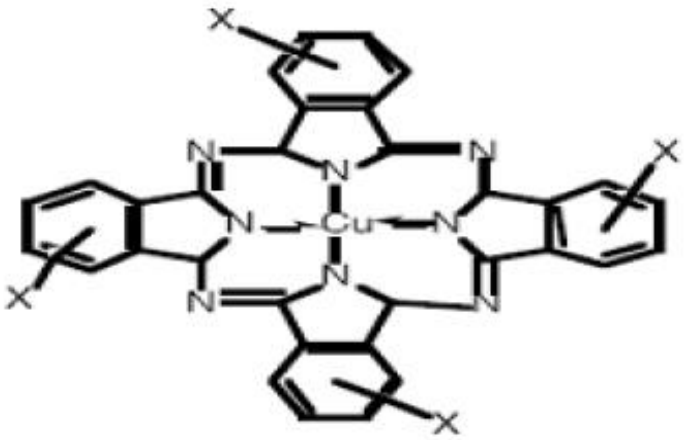
تأخذ الملونات اسمها من اللون النيلي الذي اشتقت منه. و بالتالي، فإن متماثلات السيلينيوم و الكبريت و الأكسجين للأزرق النيلي تسبب تأثيرات شديدة الصبغية بألوان تتراوح من البرتقالي إلى الفيروز. تستخدم الملونات النيلية كملون في المنسوجات و كمضافات الصيدلانية و الحلويات و كذلك في التشخيص الطبي[28][29].



الشكل(II-5): هيكل الملونات النيلية.

II-4-2-5 ملونات فثالوسيانين:

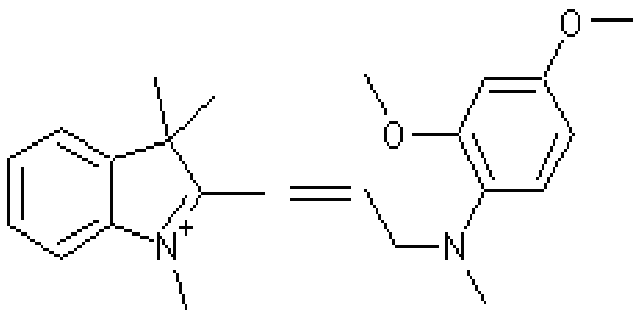
الفثالوسيانين له هيكل معقد مع ذرة معدنية مركزية. يتم الحصول على الملونات في هذه المجموعة عن طريق تفاعل ثنائي سيانو بنزين في وجود هاليد معدني (النحاس، النيكل، الكوبالت و البوتاسيوم و ما إلى ذلك) يعطي الشكل مثال على ملون الفثالوسيانين.



الشكل(II-6): مثال على ملون فثالوسيانين[25].

II-4-2-6 ملونات بوليميثيلين:

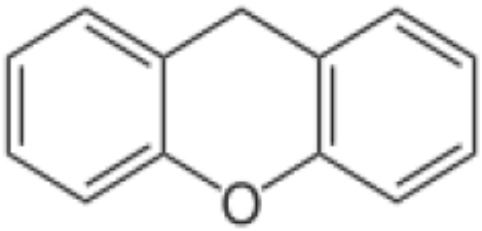
مثال مهم على ملون البوليميثيلين التي تكون مجموعة الكروموفور لها (-CH=) أو (-CR=) أصفر 11 صيغته كما يلي:



الشكل(II-7):أصفر 11 [15].

II-4-2-7 ملونات الزانثين:

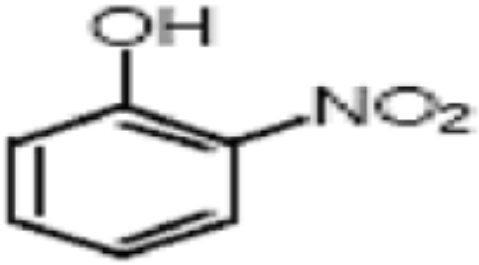
هي مركبات مشتقة من الفلورسين المهلجن. لديهم مضان مكثف و مع ذلك فإن ممتلكاتهم كعلامات أثناء الحوادث البحرية أو كمتتبعات التدفق للأنهار الجوفية راسخة. كما أنها تستخدم كملون في المواد الغذائية و مستحضرات التجميل و المنسوجات و الطباعة[30-31].



الشكل(II-8):التركيب الجزيئي لملون الزانثين.

II-4-2-8 ملونات نيترو و نيتروت:

تشكل ملونات النيترو و الينتروت فئة محدودة للغاية و قديمة نسبيا من الملونات. لاتزال تستخدم حاليا، نظرا لسعرها المعتدل جداً المرتبطة ببساطة هيكلها الجزيئي الذي يتميز بوجود مجموعة نيترو $(-NO_2)$ في الوضع الرأسي لمجموعة مانحة للإلكترون (مجموعة هيدروكسيل أو أمينية)[32].



الشكل(II-9):هيكل ملونات النيترو و نيتروت.

II-4-2-9 الملونات الكبريتية:

هذه ملونات عالية الوزن الجزيئي، يتم الحصول عليها عن طريق كبريت المركبات العضوية. يتم تحويلها إلى مشتق ليوكيو الصوديوم عن طريق الاختزال باستخدام كبريتيد الصوديوم. تتميز الألوان التي تم الحصول عليها بمقاومة جيدة للضوء و كذلك الماء. و مع ذلك، فإن هذه الملونات ليست مقاومة للكلور [27].

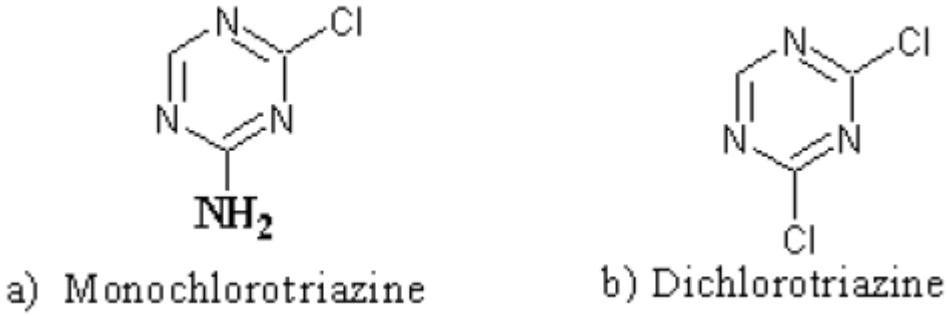
II-4-3 تصنيف الأصباغ:

إذا كان التصنيف الكيميائي يهم الشركة المصنعة للملونات، فإن الصباغ يفضل التصنيف حسب مجالات التطبيق.

II-4-3-1 الملونات التفاعلية:

هي أحدث فئة من الملونات تظهر في السوق. استخدامها مهم للغاية، خاصة في مجال الملابس (الثبات للضوء يكفي فقط لتطبيقات الأثاث). هذه ملونات اصطناعية تتكون من جزء ملون الكروموجينيك (مجموعة الكروموفور) و التي يتم لتثبيت مجموعات تفاعلية (أو أكثر) محبة للكهرباء تهدف إلى تكوين

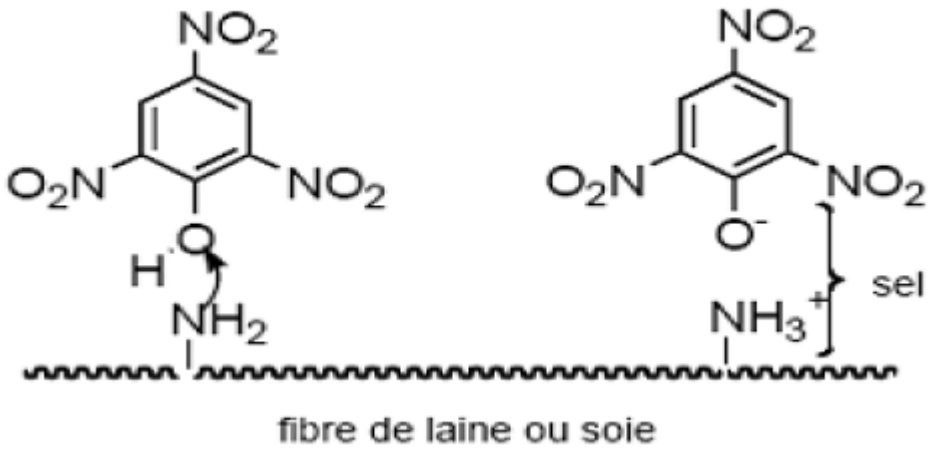
رابطة كيميائية ثابتة و تساهمية صلبة مع وظائف الهيدروكسيل من السيليلوز و NH_2 و NH من مادة البولي أميد، أو حتى في حالات نادرة مع وظائف الأمين أو الكبريتيد لبروتينات الصوف[33]. يتم الحصول على التفاعل بين الملون و السيليلوز من خلال عمل عامل قلوي(الصودا الكاوية، كربونات الصوديوم... إلخ) و الذي يمتص الذرة أو المجموعة الكهربائية المتفاعلة للملونات بينما يرتبط الأيون الملون بالسيليلوز. هذه الملونات لها الهياكل التالية[34]:



الشكل(II-10): المجموعات التفاعلية للملونات التفاعلية.

II-4-3-2 الملونات المباشرة:

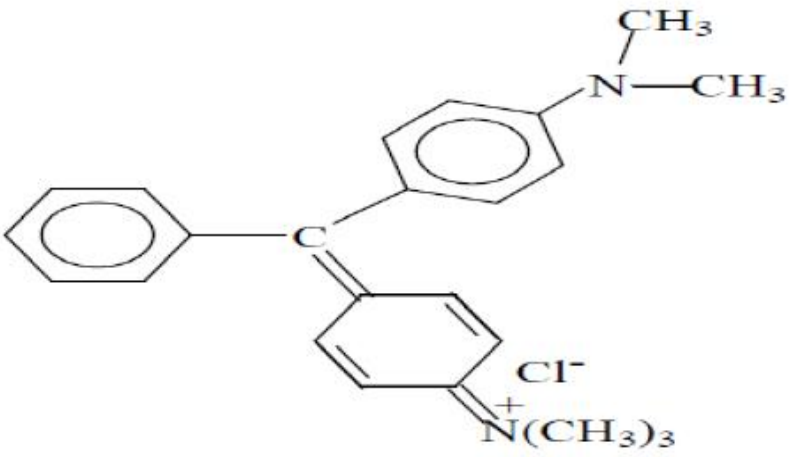
هي عبارة عن جزيئات كبيرة نسبيا ذات صلة عالية بألياف السليلوز بشكل خاص الملونات المباشرة هي في الغالب ملونات آزو مع أكثر من مركبات أزوبوند أو فثالوسيانين أو ستيلبين أو أوكسازين [35]. تحتوي الملونات المباشرة أو قادرة على تكوين شحنات موجبة أو سالبة تنجذب كهربائياً إلى شحنات الألياف. و هي تتميز بتقاربها مع الألياف السيليلوزية دون استخدام مادة لاذعة مرتبطة بالبنية المستوية لجزيئها يعطي الشكل 11 مثالا عن الملونات المباشرة [26].



الشكل(II-11):الملونات المباشرة.

II-4-3-3 الملونات الأساسية أو الموجبة:

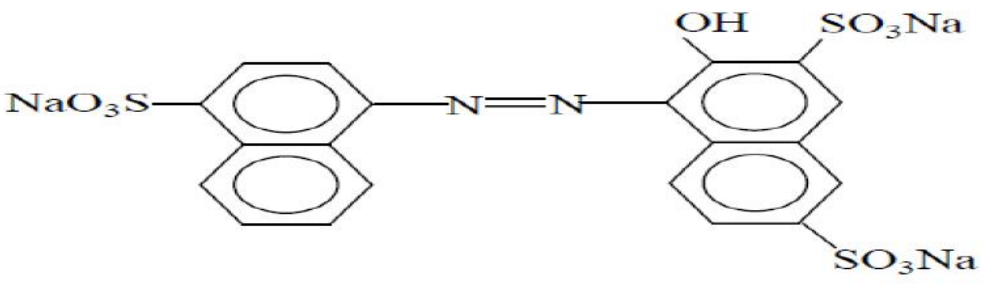
هي أملاح الأمينات العضوية، مما يمنحها قابلية جيدة للذوبان في الماء. يتم عمل الروابط بين الواقع الموجبة للملونات و الواقع الأيونية للألياف. في مرحلة الاختفاء في صباغة الصوف و الحديد، استفادت هذه الملونات من الاهتمام المتجدد بظهور ألياف الأكريليك، و التي تسمح بظلال حيوية للغاية [36]. يعطي الشكل 12 مثالا على ملون أساسي و من أهم الملونات في هذه الفئة: الميثيلين الأزرق.



***الشكل(II-12)*: ملونات خضراء أساسية *Ci4*.**

II-4-3-4 الملونات الحمضية أو الأنيونية:

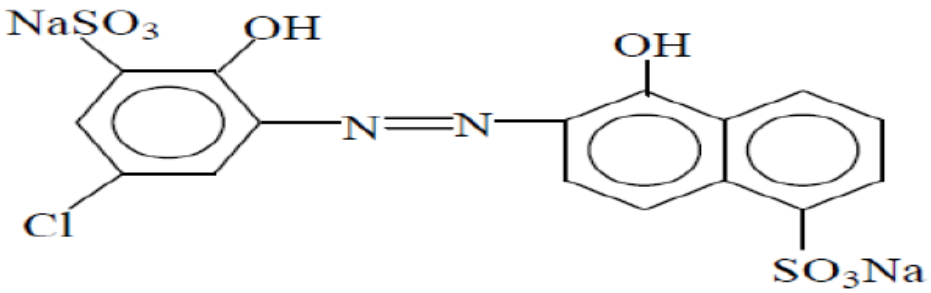
قابلة للذوبان في الماء بفضل مجموعات السلفونات أو الكربوكسيل، و يسمى كذلك لأنها تجعل من الممكن صبغ الألياف الحيوانية (الصوف و الحرير) و بعض ألياف الأكريليك العدلة (النايلون، البولي أميد) في حمام قليل الحمضية. إن تقارب ألياف الملونات هو نتيجة الروابط الأيونية بين جزء حمض السلفونيك من الملون و المجموعات الأيونية لألياف النسيج [37-38]. يعطي الشكل مثالا على ملونات حمضية.



***الشكل(II-13):ملونات حمراء حمضية27*.**

II-4-3-5 الملونات اللاذعة:

تحتوي الملونات الحادة عموماً على ليجند وظيفي قادر على التفاعل بقوة مع ملح الألمنيوم أو الكروم أو الكوبالت أو النحاس أو النيكل أو الحديد لإعطاء معقدات ملونة مختلفة مع النسيج، يعطي الشكل 14 مثالاً على ملونات لاذعة[38].

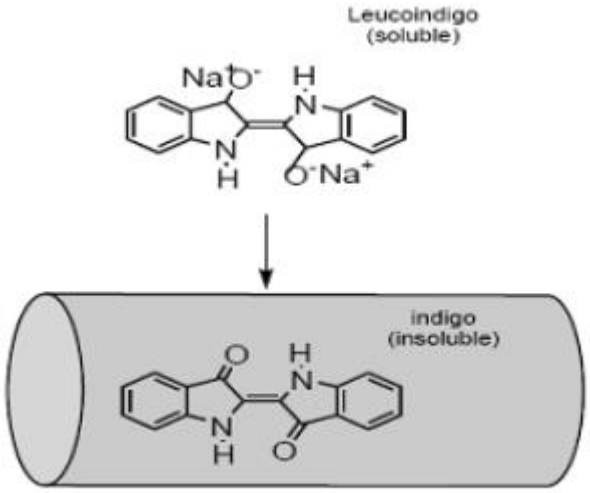


الشكل(II-14):ملون أزرق لامع 9.

II-4-3-6 ملونات ضريبة القيمة المضاعفة :

هي ملونات غير قابلة للذوبان في الماء. و مع ذلك، تحت تأثير عامل الاختزال، ديثيونت الصوديوم $(NO_2S_2O_8)$، تعطي ملونات ضريبة القيمة المضاعفة مشتق leuco ، أي منتج تقليل قابل للذوبان في الماء عديم اللون أو أبيض. مشتق leuco له صلة ببعض ألياف النسيج مثل القطن و الكتان و الصوف و الحديد. عن طريق الأكسدة في الهواء أو بمساعدة عامل مؤكسد، يتم تحديد الملونات الأولية غير قابلة للذوبان في الماء داخل الألياف. تنتمي ملونات ضريبة القيمة المضاعفة إلى الصنف الكيميائي للأنثراكينون و النيلي، و خصائصها المقاومة على وجه الخصوص تجعلها واحدة من أهم مجموعات

الملونات الاصطناعية [39]. وجدت بعض هذه الملونات مكاناً بين ملونات صناعة الورنيش نظرا لثباتها الخفيف العالي [40].



الشكل(II-15): ملونات ضربية القيمة المضاعفة[24].

II-5 سمية الملونات الاصطناعية:

تأتي سمية الملونات من جهل الباحثين أو مستخدمي تركيباتها الكيميائية التي تختلف من نوع إلى آخر. و كذلك تعليمات العمل أثناء الاستخدام.

II-5-1 سمية ملونات آزو:

أظهرت دراسة أجريت على الفحص المتقاطع لLD50 مع التصنيفات الكيميائية و الصغيرة للملونات أن أكثر الملونات العضوية الاصطناعية سمية هي الديازو و الكاتيونية. و مع ذلك، فإن طبيعة سحب الإلكترون لمجموعات الآزو تولد عيوبا إلكترونية، مما يجعل مركبات الآزو مترددة في التفويض التأكسدي في ظل الظروف البيئية الهوائية.

إن سمية مركبات الآزو بالتعرض للملونات و مستقبلاتها ليست حقيقة جديدة، و قد أظهر العمل الذي تم على هذه الملونات أن هذه المركبات الكيميائية لها تأثيرات مسرطنة للإنسان و الحيوان[41].

من المعروف أن Azo benzène مركب سام للجينات مثل القطيفة، التارترازين و الأحمر القرمزي. و هي من بين ملونات الآزو الأكثر خطورة على البشر و قد تم إزالتها من قوائم تلوين الطعام في معظم البلدان. يتم التعبير عن التأثيرات المسببة للسرطان لمركبات الآزو من خلال مشتقاتها الأمينية. رابطة الآزو هي الجزء الأكثر قابلية للتغيير في هذه الجزيئات و يمكن كسرها بسهولة تحت التأثير الإنزيمي لكائنات الثديات بما في ذلك الإنسان، لتتحول إلى مركب أميني مسرطن.

تزداد سمية مركبات آزو بوجود بدائل على النواة و الهالوجين (خاصة Cl). وفقا لمجموعات النيترو العطرية ($-NO_2$) وكالة حماية البيئة، يتطلب تقدير مخاطر الإصابة بالسرطان تحديد حد تركيز قدره3.1 ميكروغرام /لتر لملونات الآزو في مياه الشرب[42].

II-5-2 سمية ثلاثي فينيل ميثان:

مركبات عائلة ثلاثي فينيل ميثان هي مركبات معروفة بأنها سامة للجينات للخلايا البكتيرية و الثدية. ثبت أن أخضر الملاكيت، ملون شائع الاستخدام في الصناعة و كمضاد للفطريات، و هو مركب شديد السمية لخلايا الثديات. تتجلى الطبيعة المسببة للسرطان لثلاثي فينيل ميثان بشكل رئيسي من خلال مستقبلات leuco، حيث يتم الحصول على مشتقاتN-demethylated عن طريق البكتيريا أو الخميرة. يمكن أن تخضع هذه المركبات لتنشيط أيضي مشابه لما لوحظ مع الأمينات العطرية، قبل أن تتفاعل مباشرة مع الحمض النووي. في حالة الملكيت الأخضر، فإنه بعد التعرض لمستقبله،leuco (الملكيت الأخضر) يزداد عدد السرطان في الجرذان و الفئران. يتحلل نظيره، الكريستال البنفسجي، عن طريق

الهضم البكتيري إلى كتيون ميتشلر و p-dimethylaminophenol و مع ذلك، يتم تحويل هذه المركبات بسهولة عن طريق التحلل البيولوجي إلى أمينات مسرطنة و مطفرة. وبالتالي، فإن المعالجة البيولوجية لمثل هذه المركبات من المرجح أن تجعل المحلول أكثر سمية من الأول[27].

II-5-3 سمية ملونات الزانثين:

ملونات الزانثين سامة لمجموعة واسعة من الحشرات. امتدت هذه الدراسات لتشمل النيماتودا المعوية في الأبقار بواسطة هوكينز. عندما أثبتوا أن الإريثروسين ب، ملون الزانثين الموصوفة الكيميائية باسم رباعي يودوفلوريسئين، كانت سامة ضوئيا ليرقات المرحلة الثالثة(L3) من هذه الطفيليات. في الآونة الأخيرة، ثبت أن ملونات الزانثين تعزز النشاط المضاد للفيروسات لعدد قليل من المركبات المحددة.

الألية الأساسية التي من خلالها يكون لملونات الزانثين تأثير سام على الكائنات الحية هي تفاعل الأكسدة الضوئية المعتمد على الضوء، و المعروف باسم الحركة الضوئية[15].

II-5-4 سمية الملونات النيلية:

تعتبر الملونات النيلية شديدة السمية، و يمكن أن يسبب التلامس معها تهيجا في الجلد و العينين. يمكن أن تسبب أيضا أضرارا دائما للقرنية و ملتحمة العين. يمكن أن يكون استهلاك ملوناتها قاتلا لأنها مسببة للسرطان أو يمكن أن تنتج أو تتطور إلى سمية عصبية حادة[43]. كما ثبت أن هذه الملونات تسبب الأورام في موقع تطبيقها. النيلي القرمزي، عند حقنه عن طريق الوريد لتشخيص الجهاز البولي، يمكن أن يسبب ارتفاع ضغط الدم الشديد و تأثيرات القلب و الأوعية الدموية و الجهاز التنفسي للمرضى. كما يمكن أن يسبب تهيجا معديا معويا مصحوبة بالغثيان و القيئ و الاسهال[41].

II-6 آثار الملونات على البيئة:

تم تصميم معظم الملونات المستخدمة في صناعة النسيج بحيث تكون مقاومة للظروف البيئية مثل الضوء و درجة الحرارة و الهجوم الميكروبي و كذلك العوامل المؤكسدة [3]. و بالتالي، فهي تساهم في مشاكل التلوث المتعلقة بتوليد كمية كبيرة من المياه العادمة المحتوية على بقايا الملونات [44]. يعتبر تصريف المياه العادمة في النظام الإيكولوجي مصدرًا دراماتيكيًا للتلوث و التغذيات و الاضطراب في الحياة المائية، و بالتالي يمثل خطرًا محتملاً للتراكم الأحيائي الذي يمكن أن يؤثر على البشر عن طريق النقل عبر السلسلة الغذائية [45].

الخاتمة:

تستخدم الملونات الاصطناعية بشكل متزايد في الصناعة نظرا لسهولة تركيبها و سرعة انتاجها و تنوع ألوانها بالمقارنة مع الملونات الطبيعية. يرجع التنوع الهيكلي للملونات الاصطناعية إلى تنوع المجموعات الكروموفورية التي تتكون منها(مجموعات آزو، أنثراكينون، ثلاثي ميثيل فينيل) و إلى تنوع تقنيات التطبيق (التفاعلية، المباشرة و المشتتة).

تعد صناعة الملونات قطاعا مهما في الكيمياء و مجموعة واسعة من المجالات منها صناعة النسيج و الطباعة و الأدوية و مستحضرات التجميل و كذلك صناعة المواد الغذائية. من بين العديد من عائلات الملونات الاصطناعية، فإن ملونات الآزو هي الأكثر استخداما(60−70%) تشكل هذه الملونات مجموعة من المركبات التي تتميز بواحد أو أكثر من روابط الآزو (R_1=N=N−R_2) بالاشتراك مع مجموعة عطرية واحدة أو أكثر، مما يجعلها مستقرة جدا و قابلة للتحلل الحيوي نسبيا.

أظهرت العديد من الدراسات من ناحية أخرى، الآثار السامة أو المسببة للسرطان لملونات الآزو مما يجعل من الضروري معالجة النفايات السائلة التي تحتوي على هذه الملونات قبل تصريفها في البيئة الطبيعية.

المراجع:

[1] BENTAHAR. Y «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » Thèse de Doctorat de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis. 28 Octobre 2016.

[2] WELHAM. A, (2000): The theory of dyeing (and the secret of life) J. Soc.Dyers Color 116:140-143.

[3] PAGGA.U, BROWN.D: The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests Chemosphere 15 (1986), pp. 479-491.

[4] CARRIERE et al, JONES.J.P and BROADBENT .A.D: Decolonization of textile wastewaters by Ozonation AATCC Book of Papier (1991), p. 232.

[5] CHENOUF. S « Modification des Diatomites et Bentonites Algériennes par des Espèces Chimique Minérale et Organiques .Synthèse, Caractérisations et Applications» Thèse de Doctorat. Université Mustapha stambouli de Mascara.2019-2020.

[6] GOMRI. F « Etude des interfaces solide-liquide : Application à l'adsorption des Micropolluants» Thèse de Doctorat. UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1. 26/04/2017.

[7] WITT (1876). Ber. Deutsch. Chem. Ge8. 9, 552p.

[8] M.CAPON. V, COUAILLEU. C, VALETTE : Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique 1999.

[9] BOUAHCID. K, BOUBAAYA. M« Elimination de la pollution industrielle de textile par adsorption» Mémoire de Master. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA2019 /2020.

[10] BENAISSA. A «Etude de la dégradation photo-catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif» Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine. 2010/2011.

[11] ZILLE. A, (2005) «Laccase Réactions for Textile Applications». Thèse de Doctorat, Universiade do Minho Escala de Engenharia.

[12] LAKHACHE. S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée» Diplôme de Master. UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR SAÏDA. 08 / 02/017.

[13] MAHAMMEDI. F «Adsorption des poly Organique en Solution Aqueuse par des Argiles de la région de Tlemcen» Thèse de Doctorat 14/02/2017.

[14] DORE. M, Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris.

[15] OUBAGHA. N « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux» Mémoire de Magister.University Mouloud Mammeri TIZI OUZOU 15 / 11 / 2011.

[16] BEN MANSOUR. H, LATRACH TLEMCANI. L: Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires Journal de Phytothérapie, vol 7, (2009), 202–210.

[17] CUILLERMO. C, l'évolution des colorants à travers les âges revues.Fr Histotechnol .n°1 pp 8-38 (1998).

[18] SIMONT. G : Guide des techniques de l'ennoblissement textile Chaper 11, Edition industry textile 1982.

[19] GRIFFITHS.J, Developments in the light absorption properties of dyes color and photochemical reaction In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes Society of Chemistry Industry, Oxford, pp. 1-30. (1984).

[20] ZOLLINGER. H: Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments VCH Publications, New York, N.Y (1991).

[21] Encyclopédie universaliste. Les colorants paris 2003.

[22] GUILLARD.C, LACHHEB. H, HOUAS. A, KSIBI. M, ELALOUI M., HERRMANN J.M, (2003).Photo hem. Photo biology. A: Cham, Vol 158, p27-36.

[23] ROBERT. D, PARRA. S, PULGARIN. C, KRZTON. A, WEBER J.V, (2000). Appl. Surf. SCI, Vol 167, p51-58.

[24] MERZOUG. N « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques». Mémoire de Magister. Université Mohamed Cherif Mas Saadia Souk-Ahras. 2013-2014.

[25] BARKA. N, (2008) « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO2 supporté» .Mémoire de Magister Université Ibn Zohra Agadir, N°65, p40-65.

[26] MANSOURI. L,(2010).« Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux

aqueux par les procédés d'oxydation avancés». Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, p 23-27.

[27] MADANI. M.A «Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différentes adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite).Mémoire de Master Juin 2014.

[28] AMALRIC. L, GUILLARD.C, E. BLANC-BRUDE P. PICHAT, Water Res, 30 1137-1142, 1996.

[29] Chen. J.P, Wang. L, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors Chemosphere 54, 397-404 2004.

[30] COLIN. A, Chimie Organique. Tome $2^{ème}$ Editions Paris. (1970).

[31] E.R. NESTMANN, G.R. Douglas, T.I. MATULA , C.E. Grant, D.J. KOWBEL , Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.

[32] SAIDI. F.Z (2013) «Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée »Thèse de magister. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

[33] ROSENBERG. N, ROUSSELIN. X : Rhinite et asthme professionnels aux colorants Réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988

[34] HEDYATULLAH. M : Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, 1976.

[35] FRANK. P, VAN DER Zee, 2002. Anaerobic Azo dye Reduction. Doctoral Thesis, n University Wageningen , The Netherlands, 142 pages.

[36] SHORE. J, (1990). Colorant and auxiliaries, Organic Chemistry and application properties. Volume 1 colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colorists Manchester, Angle Terre.

[37] SALLEH. M.A.M, MAHMOUD. D.K, KARIM. W.A., IDRIS A., (2011): Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. Désaliénation, Vol 280, p1-13.

[38] ERRAIS. E, (2011) « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques » Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.

[39] PERRIN. R, SCHAREF.J.P : Chimie industrielle. Tome $2^{ème}$ Edition Masson Paris, 1995.

[40] WALACE. T,R « Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Texte Wastewater Containing Azo Dye Compounds ».Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).

[41] BELHADJ. K, A «Sorption d'une colorant sur des Bio solides Modifies par des procèdes Chimique». Mémoire de Magister .université Mohammed Boudiaf D'Oran. 26/01/2017.

[42] FADDEL.I « Contribution à L'élimination d'une Polluant Organique, en milieu Hydrique : Bleu de Méthylène (BM), sur des Matériaux argileux modifies »Thèse de Doctorat. 17 Novembre2016.

[43] BOUTHAINA. N « Elimination d'un colorant Basique en solution Aqueuse par une Bentonite purifiée» Mémoire de Master. UNIVERSITY BORDJ MOKHTAR- ANNABA Juin2019.

[44] HAMMAMI. S, (2008) «Étude de Dégradation Des Colorants De Textile Par Les Procèdes D'oxydation Avancée. Application A La Dépollution Des Rejets Industriels» (Doctoral Dissertation, Université De Marne La Vallée).

[45] ANLIKER. R, Moser. P, POPPINIGER. D, (1988) Bioaccumulation Of D'esteufs And Organique Pigments In Fish.Relationships To Hydrophobicité And Stérique Factor. Chemophere, 17(8), 1631-1644.

.

الفصل الثالث

دراسة سابقة

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف:

NOUR BOUANIMBA

و الذي جاء بعنوان:

Etude comparative de la dégradation photochimique et photo catalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre adsorption et l'activité photo catalytique de T_{io2} [1].

تمت مناقشته بتاريخ 12 جوان 2014.

مقدمة:

التقنيات الضوئية الكيميائية سهلة الاستخدام و نظيفة و غير مكلفة. بالإضافة إلى ذلك، لديهم القدرة على تطهير و معالجة الملوثات. و بالتالي في السنوات الأخيرة، أصبحت جذابة للغاية و من المرجح أن تحل محل تقنيات العلاج التقليدية مثل الامتزاز على الكربون المنشط و التحلل البيولوجي. إن اقتران الأشعة فوق البنفسجية بالمؤكسدات القوية مثل الأوزون و بيروكسيد الهيدروجين يجعل من الممكن تحلل الملوثات بثلاث طرق مختلفة: 1) التحلل الضوئي (التفكك الضوئي) باستخدام الأشعة فوق البنفسجية لإثارة الجزيئات الملوثة و التحلل، 2) الأكسدة عن طريق العمل المباشر للمؤكسدات O_3 و H_2O_2 و 3) الأكسدة عن طريق التحلل الضوئي للمادة المؤكسدة التي تحفز تكوين الجذور الحرة للهيدروكسيل.

تبدأ التفاعلات الكيميائية الضوئية (III–1، III–6) بامتصاص الضوء بواسطة المادة R (الملوث العضوي) المراد تحللها. يتم تنشيط الجزيئات التي تمتص الطاقة الضوئية*R أو تدميرها. تعتمد الآلية الكيميائية الضوئية على نوع الركيزة المدروسة [2]. يتبع التحلل التحفيزي للركائز من النوع R عموما آلية بطيئة جدا وفقا للتفاعلات التالية (III–1، III–3):

$$R + h\vartheta \rightarrow R^* \qquad (III-1)$$

$$R^* + O_2 \rightarrow R^{*+} + O_2^{\cdot -} \qquad (III-2)$$

$$R^{\cdot +} \rightarrow Produits \qquad (III-3)$$

يتبع التحلل الضوئي للركائز من نوع RX آلية تدهور سريع بسبب وجود الهالوجينات في هياكلها وفقا للتفاعلات التالية (III-4، III-6):

$$RX + h\vartheta \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot} \qquad (III-4)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow R_{O_2}^{\cdot} \qquad (III-5)$$

$$R_{O_2}^{\cdot} \rightarrow produits \qquad (III-6)$$

*R يمثل جزء الملوث المثير و X يمثل المجموعة الخارجة أو ذرة الهاليد. يمكن بعد تمعدن المنتجات الضوئية جزئيا عن طريق تفاعلات الأكسدة. في بعض الحالات، تتشكل مواد وسيطة سامة أكثر من الملوثات الأولية[3].

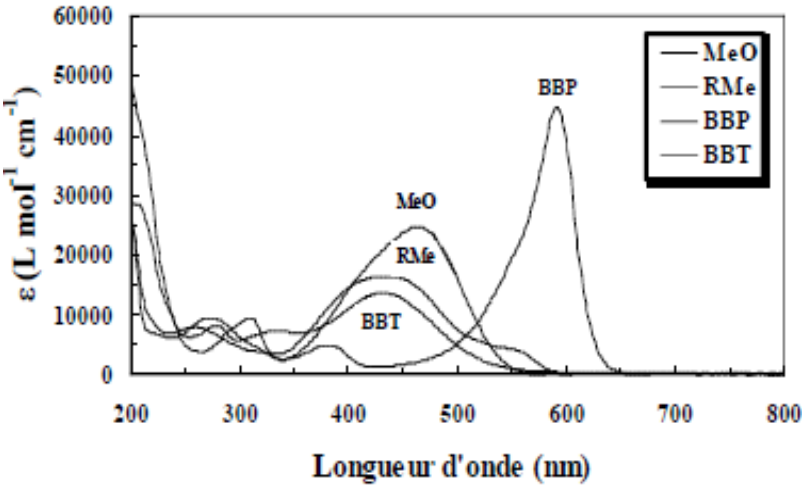
أظهرت العديد من الدراسات أن التحلل الضوئي هو عملية فعالة لأكسدة مركبات معينة، مثل الملونات[4-5-6].

في هذا الفصل، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها و المناقشات المتعلقة بالتجارب التي أجريت على التحلل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية و اقتران UV/H_2O_2 لتحلل أربعة ملونات مختارة: ميثيل أورانج(Meo)، أحمر الميثيل (Rme)، أزرق بروموفينول(BBP) و أزرق بروموثيمول(BBT)، من

خلال دراسة تأثير التركيز الأولي للملون، و درجة الحموضة في المحلول و تدفق الفوتون و تلك الخاصة ببيروكسيد الهيدروجين.

III-1 الأشعة فوق البنفسجية - أطياف الامتصاص المرئي للملونات:

تم تسجيل أطياف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لمركبات النموذج الأربعة من الحلول التالية: [MeO]=[Rme]=[BBP]=[BBT]=10ملغ/ل(الشكلIII-1):



الشكل(III-1):أطياف الامتصاص المرئية للأشعة فوق البنفسجية للملونات الأربعة في محلول مائي:([ملون]=10ملغ/ل، $PH=6.1\pm0.2$)[1].

يوضح الجدول (III- 1) قيم معاملات الامتصاص المولي للملونات الأربعة عند الطول الموجي λ= 254nm و عند أقصى طول موجي يتوافق مع نطاق الامتصاص الرئيسي لكل ملون عند الرقم الهيدروجيني الطبيعي.

$\varepsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1})$		$\lambda_{max}(nm)$	اللون
λ = 254 nm	λ_{max}		
7641	24685	465	Meo
7785	16397	440	Rme
4305	44715	592	BBP
6198	13643	432	BBT

الجدول(III -1): قيم معاملات الامتصاص(ε) للملونات الأربعة في محلول مائي[1].

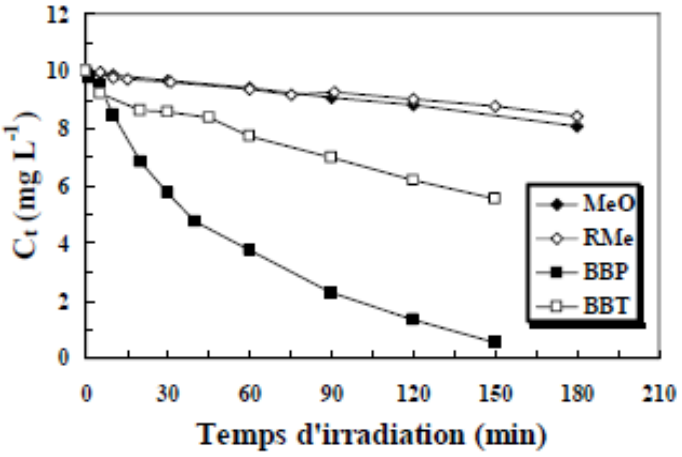
معاملات الامتصاص للمركبات المدروسة بالترتيب التالي:

à λ_{max} : BBP > MeO > Rme > BBT

à λ_{254nm} : Rme ≈MeO > BBT >BBP

III-2 تقييم النشاط الكيميائي الضوئي بواسطة الأشعة فوق البنفسجية:

الأشعة فوق البنفسجية لمحاليل Meo و Rme و BBP وBBT عند 10ملغ/ل مع مصباح ينبعث منه بشكل رئيسي عند254 نانومتر، في ظل ظروف التشغيل من درجة الحموضة الطبيعية ودرجة الحرارة ، يؤدي إلى انخفاض في تركيز الركائز كما هو مبين في الشكل (III-2):



الشكل(III-2): حركية تلون الملونات الأربعة بالتحلل الضوئي المباشر عند 254 نانومتر: ([ملون] = 10 ملغ/ل ،

$Ph=6.1\pm 0.2$ ، $T=20\,C^0$ و $I=0.04mW/Cm^2$) [1].

أظهرت النتائج أن تشعيع المحلول أدى إلى إزالة لون مشابهة و بطيئة جدًا للركيزة لملونات الآزو (MeO و Rme) على عكس الملونات الأخرى (BBT و BBP) حيث يكون معدل إزالة اللون أعلى

و لكنه مختلف. تم التخلص من حوالي 50 % من التركيز الأولي لـ BBT و لوحظ اختفاء كامل لـ BBP بعد 150 دقيقة من التشعيع ، مما يشير إلى كفاءة التحلل الضوئي المباشر في القضاء على هاتين الملونين.

على الرغم من أن معاملات امتصاص ملونات الآزو أعلى من تلك الخاصة بملونات ثلاثي فينيل ميثان عند 254 نانومتر، إلا أن التحلل الضوئي المباشر كان أكثر كفاءة في تحلل الأخرين. أيضا، أمر تتلاشى على العكس يتناسب مع قيم معاملات الامتصاص المولية عند 254 نانومتر[7-8]. في الواقع، فإن معامل الامتصاص للمركب ليس هو العامل المحدد الوحيد لقدرته على التحلل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، كما أن العائد الكمي للمركب أمر حاسم أيضا. تتوافق هذه النتائج مع الأدبيات الواردة في

العديد من الدراسات حول تحلل المركبات العضوية المختلفة عن طريق التحلل الضوئي المباشر عند 254 نانومتر.

يمكن أيضًا تفسير هذه النتيجة من خلال وجود الهالوجينات في التركيب الكيميائي لاثنين من ملونات ثلاثي ميثيل فينيل ميثان، يكون التحلل عن طريق التحلل الضوئي للمركبات التي تحتوي على ذرة الكلور(Br في حالتنا) أسرع مقارنة بتلك التي لا تحتوي عليها. من ناحية أخرى، فإن تلون BBP أعلى بكثير من تلون BBT ، نظرًا لأن عدد بدائل البروميد في هياكل BBP (أربعة بروميد) أعلى من BBT (بروميدان).

III-2-1 تحديد الترتيب الحركي لتفاعل اللون مع التبييض:

إذا افترضنا أن البيانات التجريبية تحكمها الخواص الحركية الظاهرة من الدرجة الأولى، فإن التوازن المادي للمادة الملوثة في مفاعل مغلق يتم الحصول عليه من خلال المعادلة التالية:

$$-\frac{dc(t)}{dt} = K_{app}C(t) \qquad (III-7)$$

يتم إعطاء تكامل هذه المعادلة بين لحظة t = 0 min و لحظة t غير محددة من خلال العلاقة التالية:

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{app}t \qquad (III-8)$$

أو

$$\ln C_t = -k_{app}t + \ln(C_0) \qquad (III-9)$$

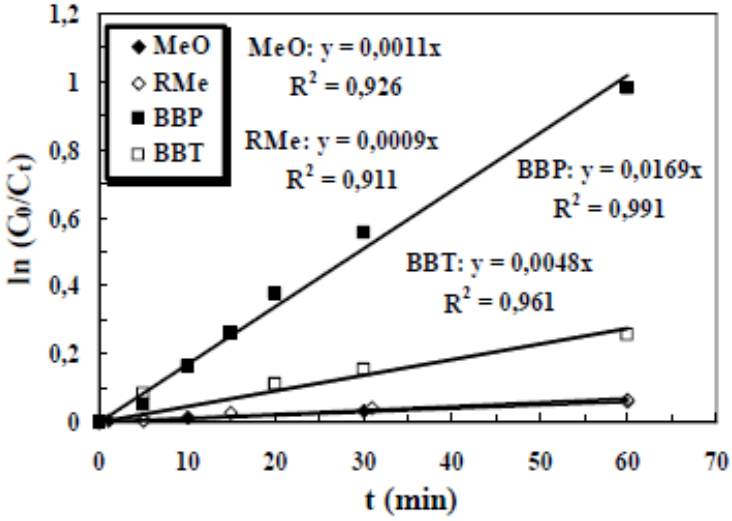
مع:

k_{app} :ثابت معدل التفاعل (min^{-1}).

C : تركيز الملون في الوسط (m_g/L).

C_0: تركيز الملون عند t=0min (m_g/L).

يوضح الشكل (III-3) التمثيل الرسومي ل lnC_0 /C_t كدالة للوقت t :



الشكل(III-3): الاستغلال الحركي بواسطة قانون المعدل العام لتغير لون MeO و Rme و BBP و BBT بالتحلل الضوئي المباشر عند λmax = 254 نانومتر: (ملون] = 10 ملغ/ل، Ph=6.1±0.2 ، $T=20C^0$ و $(I=0.04mW/Cm^2$[1].

يتم الحصول على خطوط مستقيمة بخطية جيدة لأن معاملات الارتباط أكبر من 0.9. قيم ثابت معدل التفاعل مجمعة في الجدول(III-2):

R^2	$K_{app}(min^{-1})$	اللون
0,926	0,0011	Meo
0,911	0,0009	Rme
0,991	0,0169	BBP
0,961	0,0048	BBT

الجدول(III-2): التحلل الضوئي عند 254 نانومتر من الملونات: الثوابت الحركية الزائفة من الدرجة الأولى:

([ملون]= 10ملغ/ل، 0.2 $\pm$ Ph=6.1 ، $T=20C^0$ و $I=0.04mW/Cm^2$)[1].

ترتيب الثوابت الحركية الزائفة من الدرجة الأولى لتغير لون الملونات الأربعة بتركيز أولي يساوي 10 ملغ /ل بالترتيب التالي:.Rme ≈ MeO < BBT < BBP .

III-2-2 معدل تلاشي ملونات التحلل الضوئي:

يوضح الجدول III-3 تأثير وقت التشعيع على كفاءة الإزالة (معدل التبييض) للملونات التي تمت دراستها بواسطة التحلل الضوئي المباشر. يتم تحديد كفاءة الإزالة من خلال:

$$R\% = 100 \times \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \qquad (III-10)$$

C_0: تركيز اللون الأولي (ملغ/ل).

C_t :تركيز اللون في المحلول في الوقت t(ملغ/ل).

$R_{t=}180\text{min}(\%)$	$R_{t=}120\text{min}(\%)$	$R_{t=}60\text{min}(\%)$	$R_{t=}30\text{min}(\%)$	اللون
18,94	11,64	06,00	03,17	Meo
15,66	09,81	06,19	03.95	Rme
95,18	86,61	62,51	42,70	BBP
58,75	37,97	22,55	14,41	BBT

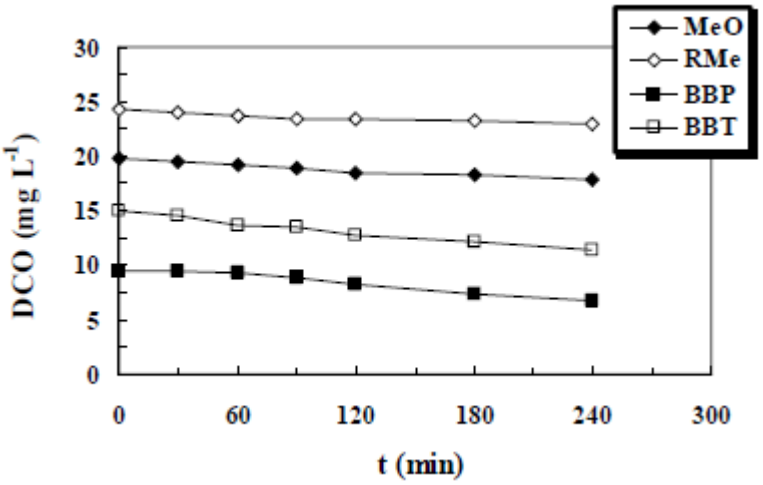
الجدول(III-3): تطور كفاءة إزالة الملونات الأربعة عن طريق التحلل الضوئي المباشر (ملون] = 10ملغ/ل، $Ph=6.1\pm0.2$ ، $T=20\,C^0$ و $I=0.04mW/Cm^2$) [1].

تزداد كفاءة إزالة الملون مع زيادة أوقات التشعيع للملونات الأربعة المستخدمة. بعد ثلاث ساعات من التشعيع، تكون كفاءة إزالة تغير اللون للمركبات المدروسة بالترتيب التالي:

$$BBP > BBT > MeO \approx Rme.$$

III-2-3 معدن التحلل الضوئي للملونات:

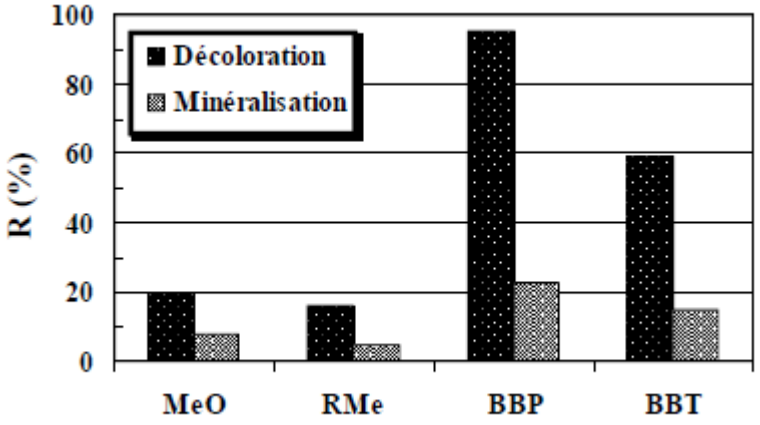
تمت متابعة تطور DCO كدالة وقت تشعيع الملونات الأربعة بتركيز أولي قدره 10ملغ/ل تحت إشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر. يظهر تطور قيم DCO المقاسة للملونات الأربعة بمرور الوقت في الشكل (III-4):



الشكل(III-4): تطور DCO كدالة للوقت أثناء المعالجة بالتحلل الضوئي المباشر تحت إشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر من الملونات الأربعة([ملون] = 10ملغ/ل، Ph=6.1± 0.2 ، $I_{254\,nm}$= 0.04 mW/cm^2)[1].

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن تمعدن المحلول يحدث ولكن بطريقة بطيئة للغاية. يستغرق الأمر أربع ساعات من الإشعاع لملاحظة انخفاض بنسبة 10% و 5% و 27% و 20% في DCO لـ MeO و Rme و BBP و BBT على التوالي.

يقدم الشكل (III-5) مقارنة بين معدل تغير اللون و معدل تمعدن الملونات التي تمت دراستها تحت إشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر، بعد وقت ملامس مدته ثلاث ساعات.



الشكل(III-5): مقارنة بين معدلات تلون وتمعدن MeO و Rme و BBP و BBT تحت إشعاع فوق البنفسجي عند 254 نانومتر([ملون]=10ملغ/ل، PH=6.1±0.2 ، I_{254} nm= 0.04 mW/cm^2 و (temps de contact = 180 min

.[1]

من المثير للاهتمام أن نلاحظ أن DCO ينخفض بشكل أبطأ من معدل إزالة اللون من محاليل الملونات التي تمت دراستها عن طريق التحلل الضوئي المباشر عند 254 نانومتر. سيتم تفسير هذه النتيجة من خلال حقيقة أن الملونات لا يتم تمعدنها بشكل مباشر، و لكن يتم تحويلها إلى منتجات ضوئية وسيطة.

معدلات تمعدن الملونات المدروسة بترتيب تنازلي حسب التسلسل:

BBP > BBT > MeO > Rme

هذا في نفس ترتيب معدلات إزالة اللون (BBP> BBT> MeO ≈ Rme) ، وتؤكد هذه النتيجة أن أفضل ملونات مزيلة اللون هي أفضل تمعدن. ومع ذلك، فإن معدل تمعدن ملونات MeO أكبر من تلك الموجودة في Rme و مع ذلك فإن معدلات تلونها متطابقة تقريبًا، و يمكن تفسير هذا الاختلاف في

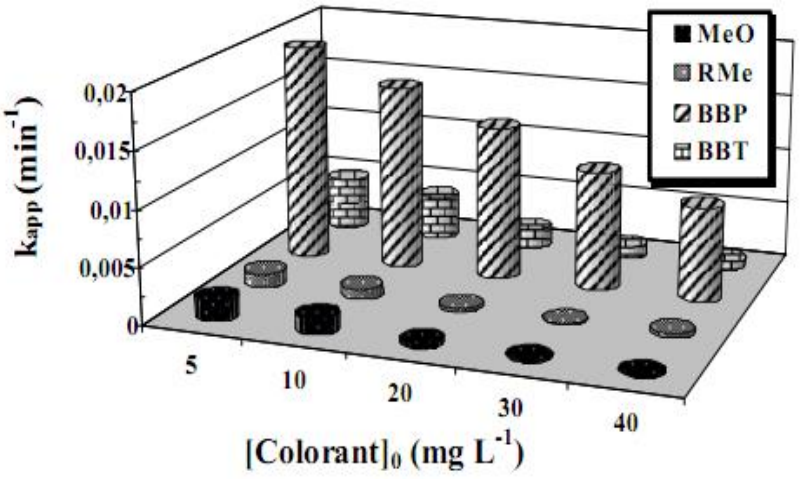
الترتيب بين التمعدن و تغير اللون من خلال المساهمة بطريقة مختلفة من المنتجات الثانوية أثناء التحلل الضوئي[9].

و تجدر الإشارة إلى أن التباين في قيم DCO المقاسة كدالة لوقت الإشعاع صغير جدًا، ما يعني أن التحلل الضوئي المباشر عند 254 نانومتر غير فعال لتمعدن الملونات المدروسة. هذه النتائج تتفق مع الأدبيات. ذكر أنه في معظم الحالات، يظل التمعدن عن طريق التحلل الضوئي جزئيًا، و في بعض الحالات تتشكل المستقبلات التي قد تكون أكثر سمية و / أو ثباتًا من المادة الأولية (الجزيء الأصلي) نفسها. في معظم الحالات، طبيعة هذه المستقبلات غير معروفة إلى حد كبير. لذلك ثبت أن التحليل الضوئي المباشر للملونات العضوية صعب في البيئة الطبيعية لأن معدل التحلل يعتمد بشكل كبير على تفاعل الملونات و حساسيتها للضوء. و بالتالي فإن الملونات التجارية مصممة بشكل عام لتكون خفيفة الوزن[10-11].

III-4 تقييم تأثير بعض المتغيرات على التحلل الضوئي المباشر:

III-4-1 تأثير التركيز الأولي للملونات:

أجريت تجارب تحلل MeO و Rme و BBP و BBT عن طريق التحلل الضوئي المباشر للأشعة فوق البنفسجية عند 254 نانومتر لتركيزات أولية مختلفة للمركبات عند الأس الهيدروجيني الطبيعي. يوضح الشكل (III-6) تطور الثوابت الحركية لعملية تغير اللون للملونات الأربعة لتركيزات أولية مختلفة.

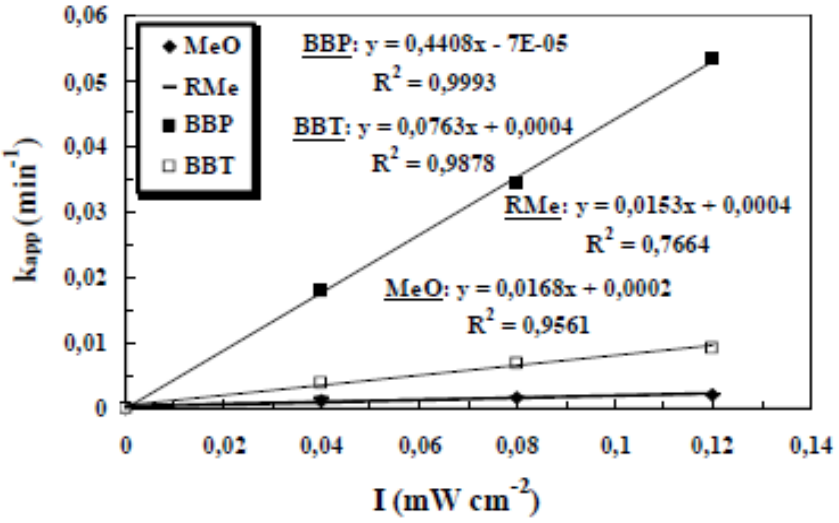


الشكل(III-6): تطور k_{app} الثابت لمعدل إزالة اللون كدالة للتركيز الأولي للملونات الأربعة عن طريق التحلل الضوئي المباشر عند 254nm : ([ملون]=5-30 mg/L، Ph=6.1±0.2، $T=20^{\circ}C$ و $I=0.04mW/cm^2$) [1].

تؤدي زيادة تركيز الملون الأولي إلى انخفاض معدل بهتان الملونات الأربعة المدروسة. في الواقع، غالبا ما يولد اللون المكثف، الذي يعكس تركيزا عاليا، ظاهرة شاشة تكونت بواسطة الجزيئات الموجودة على سطح المحلول. ومع ذلك، فإن شدة التشعيع هي أيضا معلمة يجب أخدها بعين الاعتبار عند تفسير هذه النتائج ، ومن ناحية أخرى ، فإن الزيادة في تركيز الملونات تزيد من عدد الجزيئات العضوية التي سيتم تمعدنها في المحلول لنفسه. عدد الفوتونات الساقطة، مما يؤدي إلى انخفاض معدل الخبؤ.

III-4-2 تأثير تدفق الفوتون :

تم إجراء دراسة تباين التدفق الضوئي عن طريق تغيير عدد المصابيح (من1 إلى 3 مصابيح) في نطاق يتراوح من0.04 إلى 0.12 ميغاواط/ $سم^2$ لتركيزات ثابتة من الملونات 10 ملغ/ل. يوضح الشكل (III-7) تطور الثابت الحركي الظاهر لتغير لون الملونات كدالة لشدة الضوء.



الشكل(III-7): تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي للملونات الأربعة: ([ملون]=10ملغ/ل، 0.2± Ph=6.1 ، $T=20\,C^0$ ، $I=0.04-0.12\ mW/cm^2$) [1].

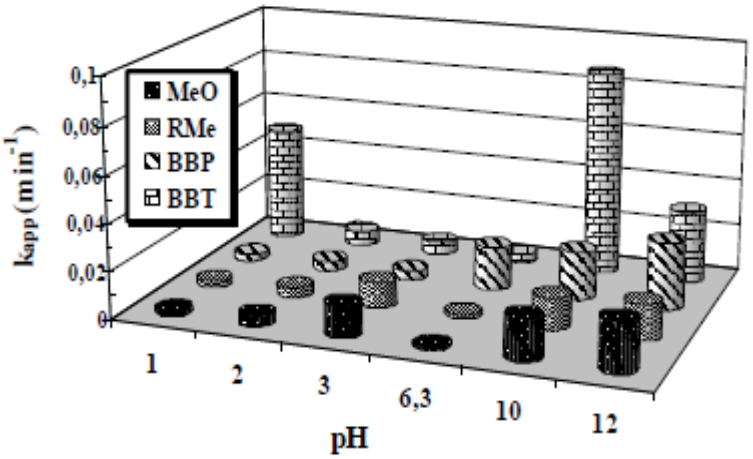
أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الثوابت الظاهرة لمعدل تحلل الملونات تزداد خطيا مع تدفق الفوتون المطبق في مجال الدراسة.

كانت هذه النتيجة متوقعة لأن الزيادة في الكثافة مرادفة لمساهمة أكبر في عدد الفوتونات الساقطة و بالتالي تسريع عملية التحلل الضوئي للملونات المدروسة.

III-4-3 تأثير الرقم الهيدروجيني:

يعتبر الرقم الهيدروجيني أحد المعلمات الفيزيائية و الكيميائية لوسط التفاعل الذي له أكبر تأثير على العملية الكيميائية الضوئية. تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على التحلل الكيميائي الضوئي للملونات (MeO وRme وBBP وBBT) على مدى الحموضة بين1 و 12. تم تعديل الأس الهيدروجيني بإضافة هيدروكسيد الصوديوم(1مول/ل) للوسائط الأساسية و حمض الكبريت(1مول/ل) للوسائط الحمضية. تم إجراء التجارب على المحاليل بتركيز ملون أولي قدره 10ملغ/ل تحت تدفق ضوئي ثابت

($I=0.04\,mw.cm^{-2}$). يوضح الشكل (III–8) مقارنة بين التقييم كدالة للرقم الهيدروجيني لثوابت التبييض الظاهرة للملونات المدروسة.



الشكل(III–8): تطور ثابت معدل التلون للملونات الأربعة عن طريق التحلل الضوئي المباشر كدالة للرقم الهيدروجيني

للمحلول: ([ملون]=10ملغ/ل، ph=1–12، $T=20^0$، $I=0.04\ mW/cm^2$)[1].

بشكل عام، تظهر ملونات الآزو(MeO و Rme) تأثيرا مشابها في إعدادات الأس الهيدروجيني المختلفة و لوحظ تفاعل عالي التحلل الضوئي عند الرقم الهيدروجيني Ph=3 وعند قيم الأس الهيدروجيني الأساسية مع درجة الحموضة المثلى Ph=12 لكليهما . من ناحية أخرى، تتفاعل ملونات Triphénylméthaneses بشكل مختلف أثناء اختلاف درجة الحموضة في الوسط و تزداد سرعة تغير لون BBP مع زيادة الرقم الهيدروجيني حتى الوصول إلى المستوى الأمثل عند Ph=12، و مع ذلك تلون BBT يقدم تلونا كبيرا عند درجة الحموضة الحمضية جدا (Ph=1) وأيضا في الوسط الأساسي مع درجة الحموضة المثلى عند Ph=10. يمكن تفسير هذه الاختلافات من خلال التغيرات في مواصفات كل ملون، ممثلة بالبروتون أو نزع البوتون من جزيئات كل ملون، و التي يمكن أن تغير خصائص النشاط الكيميائي الضوئي.

III-4-4 تأثير تركيز بيروكسيد الهيدروجين:

يمكن لعملية التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية(على وجه الخصوص الأشعة فوق البنفسجية 254نانومتر) أن تغير لون المركبات المدروسة (خاصة ملونات الآزو)، و لكن لها قدرة تمعدن منخفضة، و بالتالي احتمال كبير لتكوين منتجات ثانوية أو مركبات وسيطة.

تتمثل إحدى طرق تحسين كفاءة هذه العملية في إضافة بيروكسيد الهيدروجين إلى الوسط. في الواقع، يحدث التحلل الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين، مما يؤدي إلى تكوين جدور الهيدروكسيل بسرعات و تركيزات يمكن التحكم فيها.

يتسبب التحلل الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين، بأطوال موجية تتراوح بين 200 و300 نانومتر، إلى أقسام متجانسة لرابطة O-O لجزيء H_2O_2 يؤدي إلى تكوين جذور الهيدروكسيل التي تشارك أيضا، من خلال تفاعلات ثانوية، في تحليل بيروكسيد الهيدروجين[12-13]:

$$\text{Initiation : } H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2OH \qquad (III-11)$$

$$\text{Propagation : } OH + H_2O_2 \xrightarrow{hv} H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad (III-12)$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2 \qquad (III-13)$$

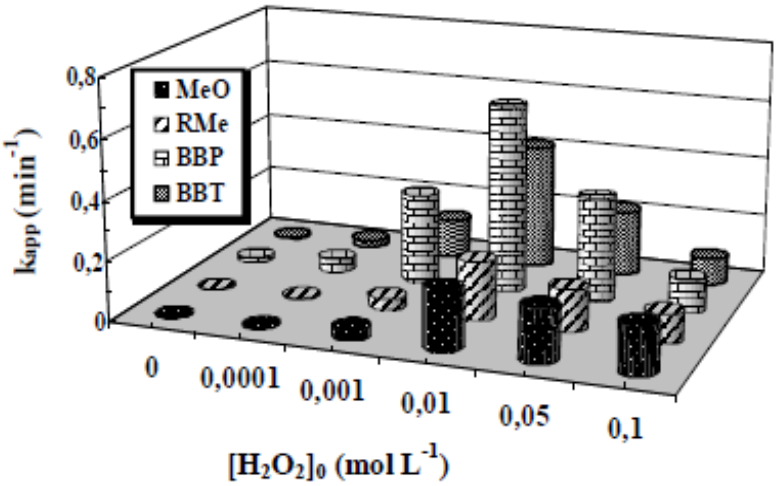
$$OH + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + OH^- \qquad (III-14)$$

$$\text{Terminaison : } 2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (III-15)$$

$$OH + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (III-16)$$

$$2OH \rightarrow H_2O_2 \qquad (III-17)$$

يعتبر تركيز بيروكسيد الهيدروجين عاملا مهما في عملية UV/H_2O_2. و هكذا، حاولنا تحديد التركيز الأمثل لبيروكسيد الهيدروجين لتحسين كفاءة العملية. يتم تثبيت تركيز الملونات عند 10ملغ/ل، و قمنا بتغيير تركيز H_2O_2 من 10^{-4} إلى 10^{-1} مول/ل يوضح الشكل (III–9) تطور الثابت الحركي الظاهر لتغير لون الملونات الأربعة كدالة لتركيز بيروكسيد الهيدروجين.



الشكل(III–9) : تأثير تركيز بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) على إختفاء الملونات الأربعة بالتحلل الضوئي المباشر:

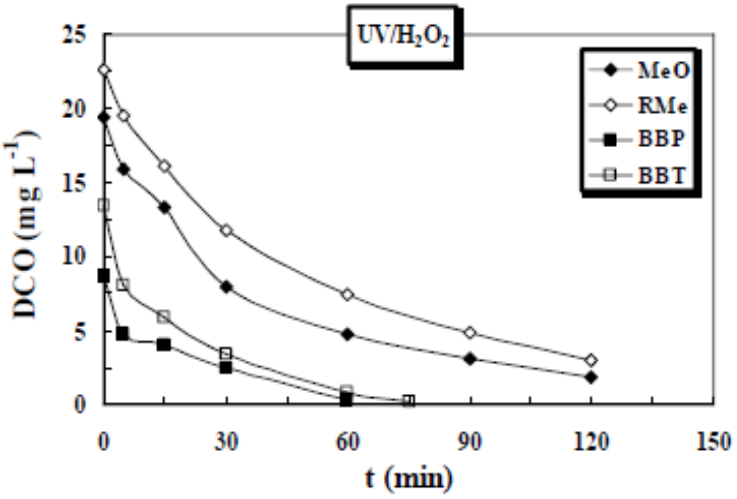
([ملون]= 10ملغ/ل، $[H_2O_2] = 10^{-1}10^{-4} mol/L$ ، $T = 20^{\circ}C$، $Ph = 6.1 \pm 0.2$ ،

$I = 0.04 mw/cm^2$ [1].

من هذا الشكل، يبدو أن زيادة تركيز بيروكسيد الهيدروجين من10^{-4}ملغ/ل إلى 10^{-1} ملغ/ل يحسن كفاءة عملية UV/H_2O_2 للملونات الأربعة. في الواقع، تسمح الزيادة التدريجية في تركيز بيروكسيد الهيدروجين بإنتاج كمية أعلى من جذور الهيدروكسيل اللازمة لأكسدة المادة العضوية. يمر معدل تحلل الملونات بحد أقصى لتركيز H_2O_2 بترتيب10^{-2} مول/ ل للملونات الأربعة. تركيز H_2O_2 يتعدى هذه القيمة لأن الفائض منH_2O_2 يتفاعل مع جزيئات $HO^{\bullet}$ ، و بالتالي يقلل من كفاءة العملية. في هذه الحالة، يوجد تفاعل تنافسي بين جذور الهيدروكسيل و الملوثات العضوية مع بيروكسيد الهيدروجين

الزائد. و بالتالي، تم اختيار تركيز 10^{-2} مول/ل كقيمة مثالية لا يجب تجاوزها لبيروكسيد الهيدروجين المضاف إلى المحلول في بداية التشعيع لضمان تدهور أفضل للمادة العضوية.

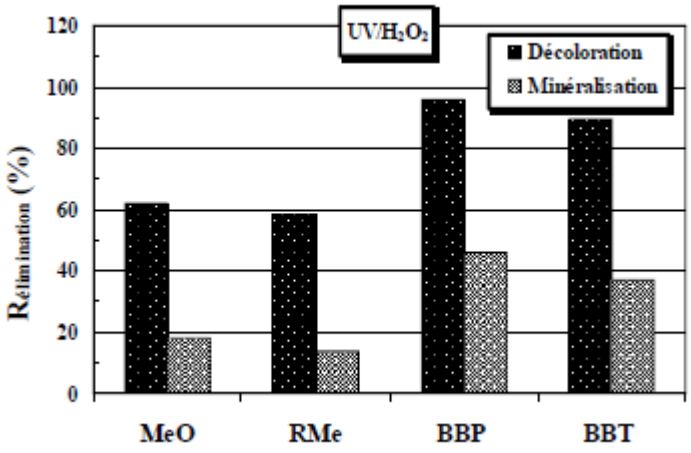
تمت متابعة تطور DCO كدالة لوقت التشعيع للملونات الأربعة بتركيز أولي قدره 10ملغ/ل عند الرقم الهيدروجيني الطبيعي، في وجود 10^{-2} مول/ل من H_2O_2، تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية عند 254 نانومتر بتدفق $0.04\ mw.cm^{-2}$ تظهر قيم DCO المقاسة للملونات الأربعة كدالة للوقت في الشكل (III-10).



الشكل(III-10): تطور DCO للملونات الأربعة التي تمت دراستها كدالة للوقت أثناء المعالجة بواسطة عملية UV/H_2O_2 عند 254نانومتر([ملون]=10ملغ/ل، $[H_2O_2]= 10^{-2} mol/L$، $Ph=6.2\pm 0.2$ ، $I_{254nm}= 0,04\ mw/cm^2$ [1].

معدلات تمعدن اثنين من ملونات ثلاثي فينيل ميثان أعلى من تلك الخاصة بملونات الآزو. بعد ساعة واحدة من التشعيع لكل ملون، تكون نسب تقليل DCO هي: 75% و67% و 96%و 85% على التوالي بالنسبة إلى MeO وRme وBBP وBBT .

يقدم الشكل (III-11) مقارنة بين معدلات تغير اللون والتمعدن للملونات التي تمت دراستها تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية في وجود بيروكسيد الهيدروجين، بعد خمس دقائق من وقت الاتصال.



الشكل(III-11) : مقارنة بين معدلات إزالة اللون والتمعدن لـ MeO وRme وBBP و BBT تحت إشعاع UV في وجود بيروكسيد الهيدروجين (UV/H_2O_2):([ملون]=10ملغ/ل، $[H_2O_2]=10^{-2}\ mol/l$، $Ph=6.1\pm0.2$، $I_{254}nm= 0,04mW/cm^2$ ، و وقت الاتصال=5دقائق) [1].

تشير النتائج بوضوح إلى أن DCO للملونات المدروسة يتناقص خلال فترة التشعيع في وجود بيروكسيد الهيدروجين (UV/H_2O_2) ولكن بطريقة أبطأ مقارنة بمعدلات تعير لونها، مما يشير إلى أن الأخيرة ليست مباشرة ممعدنة، لكنها تتحول إلى منتجات ضوئية وسطية. يمكن أن تقدم هذه المنتجات الضوئية المتولدة دورات تدهور تتطلب وقتا أطول للتمعدن الكلي. تظهر هذه النتائج أن نظام UV/H_2O_2 عند 254 نانومتر فعال في التحلل الكامل للملونات في معالجة مياه الصرف الصحي.

الخاتمة:

أظهرت النتائج أن تشعيع محاليل الملونات التي تمت دراستها عند 254 نانومتر أدى إلى إزالة لون الركيزة بشكل بطيء التركيز لملوني الآزو(MeO و Rme) على عكس ملوني triphénylméthanes (BBP وBBT) التي تتلاشى بشكل أسرع. و مع ذلك، فإن قيم DCO تظهر على معدل تمعدن منخفض جداً نسبياً، مما يعني أن العملية الكيميائية الضوئية للملونات المدروسة لا تؤدي إلى تمعدن كبير لهذه المركبات.

يزيد معدل تغير اللون مع زيادة وقت التشعيع . يتناقص معدل التفاعل مع وقت الشعيع لأنه يتبع الخواص الحركية الظاهرة من الدرجة الأولى، علاوة على ذلك، قد تحدث المنافسة على التحلل بين المادة المتفاعلة و المواد الوسيطة.

يزيد معدل التحلل مع تناقص تركيز الملون. كما لوحظ تحسن في معدل الخبو مع زيادة شدة الضوء. يعتمد تلون الملونات الأربعة المدروسة على تباين الأس الهيدروجيني و يلاحظ زيادة في معدل أكسدة الملونات الأربعة في الوسط الأساسي.

يمكن زيادة كفاءة العملية بإضافة عامل مؤكسد (H_2O_2) في المحلول، مما يجعل من الممكن تسريع التحلل و الحصول على عوائد أعلى بعد 15 دقيقة من التشعيع لتركيز في H_2O_2 بمقدار 10^{-2} مول/ل، مع معدلات تمعدن أعلى للملونات الأربعة التي تمت دراستها عند تركيز H_2O_2. يوضح هذا أن العملية الكيميائية الضوئية في وجود بيروكسيد الهيدروجين عند 254 نانومتر (UV/H_2O_2) فعالة في التحلل الضوئي الكامل للملونات.

المراجع:

[1] NOUR. B « Etude comparative de la dégradation photochimique et photo catalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre adsorption et l'activité photo catalytique de TiO2»12/06/2014.

[2] HAMMAMI. S «Étude de Degradation Des Colorants De Textile Par Les Procèdes D'oxydation Avancée. Application A La Dépollution Des Rejets Industriels» (Doctoral Dissertation, Universities De Marne La Vallée 2008).

[3] CRINI. G, BADOT. P. M «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées» Presses universitaire de Franche – Comté (2007) .

[4] ALIOUCHE.S «Etude de dégradation Photochimiques à différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux» Magister en chimie, Université Mentouri, (2008) .

[5] TAFER. R «Photo dégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas dro-polluants organiques». magister en chimie, Université Mentouri, (2007) .

[6] BELHADJ. H « Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse ». Magister en chimie, Université Mentouri, (2011).

[7] WAN. H. B , WONG .M .K , MOK. C.Y « Comparative Study on the Quantum Yields of Direct Photolyses of Organophosphorés Pesticides in Aqueuse Solution » J. Agric. Food Cham, 42, (1994) 2625-2630.

[8] HOANG. L.V « Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux ». Docteur de l'université de Poitiers, (2006).

[9] HOANG. L.V « Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux ». Docteur de l'université de Poitiers. (2009).

[10] MALLAKIN. A, MCCONKEY. B. J, MIAO. G, MCKIBBEN. B, SNIECKUS. V, DIXON .D. G, GREENBERG .B. M « Impacts of Structural Photo modification on the

Toxicité of Environnemental Contaminants: Anthracène Photo oxydation Product ». Ecotoxicology and Environmental Safety 43 (1999), 204-212.

[11] CHU. W, TSUI. S.M « Modeling of photo discoloration of azo dye in a cocktail photolysis system » Water Res, 36 (13) (2002), 3350-3358.

[12] BUXTON. G.V, GREENSTOCK. C.L, HELMAN .W.P and ROSS .A.B « Critical review of rate constants for reaction of hydrated elections, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\bullet}OH/O^{\bullet -}$) in aqueous solution ». J- Phys. Cham Réf Data 17, (1988), 513-886.

[13] CRISSOT. F « Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène ». Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, (1996) ; 152 p .

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

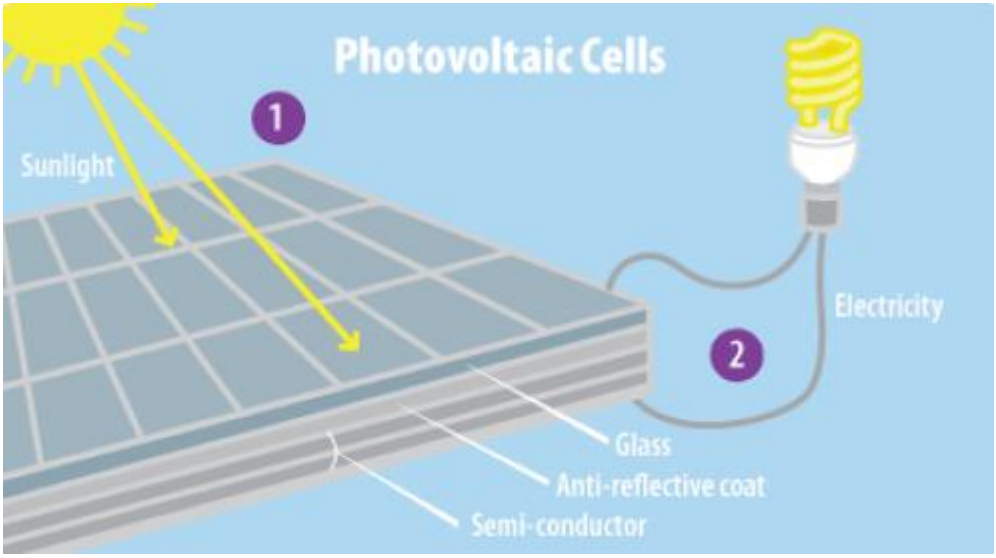
يتزايد الإنتاج العالمي للكهرباء من الخلايا الشمسية بشكل كبير و له العديد من المزايا: النظافة و الصمت و الموثوقية و قبل كل شيء مصدر متجدد. هذه النقطة الأخيرة ذات أهمية كبيرة في السياق الحالي لنهاية النفط الرخيص. و مع ذلك، لا تزال حصة الكهرباء الكهروضوئية اليوم هامشية للغاية في مشهد الطاقة العالمية : أقل من 0.001% من إنتاج الكهرباء، و هي قطرة في المحيط.

و من هنا سجل مجال الخلايا الشمسية الكهروضوئية تطوراً كبيراً كحل غير ملوث لديه أفاق رائدة في النظام العالمي. يتكون هذا المجال من استخدام الخلايا الشمسية الكهروضوئية المصنوعة من مواد معروفة مثل: الملونات العضوية التي يعد استخدامها أحد أكثر المسارات الواعدة .

لقد انصب الاهتمام من خلال هذه المذكرة حول مجموعة من الملونات العضوية، تم تقييم استخدامها في الخلايا الشمسية من خلال الحسابات النظرية لمختلف خصائصها. حيث تستعمل هذه الأخيرة في العديد من القطاعات الصناعية مثل: تلوين النسيج و الورق و الجلود و الصناعات الغذائية و مستحضرات التجميل. تشتهر الملونات بأنها مواد سامة و ثابتة في البيئة، فهي تتطلب تقنيات فيزيائية و كيميائية لتدميرها.

و في الأخير قمنا بدراسة سابقة لبعض النتائج التي تم الحصول عليها و المناقشات المتعلقة بالتجارب التي أجريت على التحلل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية و اقتران UV/H_2O_2 لتحلل أربعة ملونات، مما يضفي أصالة معينة على هذا العمل.

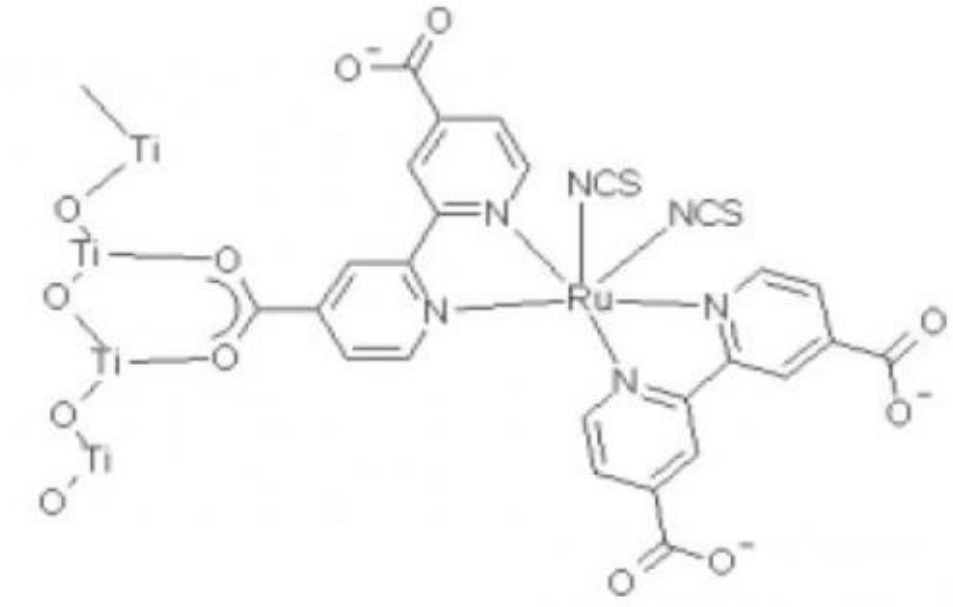
الـمــلاحــق

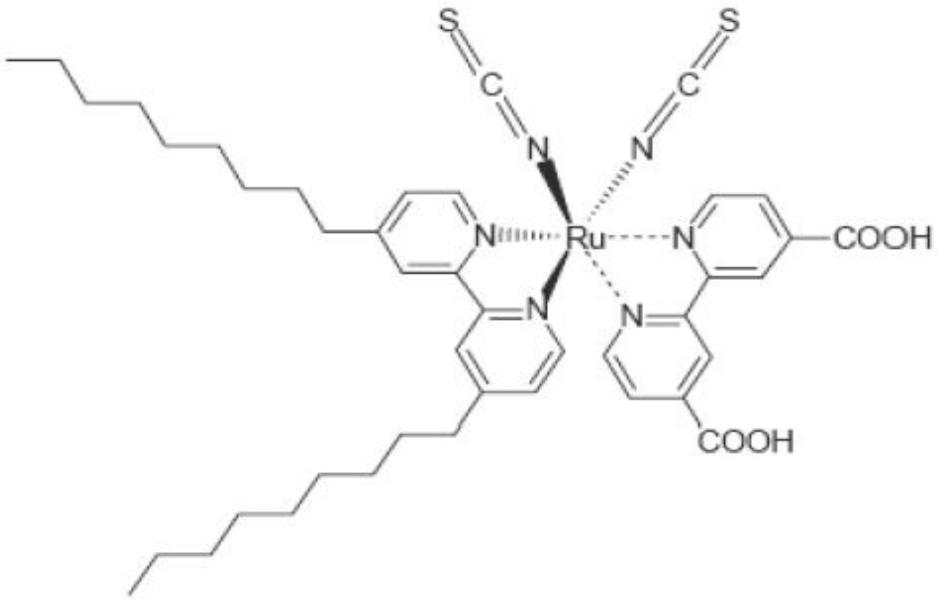


خلية كهروضوئية

أول منزل يعمل بالخلايا الشمسية

أول سيارة تعمل بالطاقة الشمسية





بعض الملونات الحساسة للضوء

الملخص:

تناولنا في موضوعنا دراسة نظرية حول الخلايا الشمسية الكهروضوئية بمختلف مجالات استخداماتها. حيث مر تصنيعها من خلال عدد كبير من التحسينات من جيل إلى آخر على أساس التكلفة المنخفضة و الكفاءة العالية.

ثم تطرقنا إلى تركيب الملونات العضوية و التي تستخدم على نطاق واسع و خاصة في صناعة النسيج نظرا لاستقرارها الكيميائي و سهولة تركيبها. و مع ذلك، تعتبر مصدر للتلوث بمجرد تصريفها في البيئة. و ختمنا دراستنا بدراسة سابقة متعلقة بالتجارب التي أجريت على التحلل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية و اقتران (UV/H_2O_2) لتحلل أربع ملونات: Meo، Rme، BBP ، BBT .

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية الكهروضوئية، الكفاءة العالية، الملونات العضوية، الأشعة فوق البنفسجية.

Abstract:

In our topic, we dealt with a theoretical study on photovoltaic solar cells in their various fields of use. Its manufacture has gone through a large number of improvements from one generation to the next on the basis of low cost and high efficiency.

Then we touched on the composition of organic dyes, which are widely used, especially in the textile industry, due to their chemical stability and ease of installation. However, it is considered a source of pollution once it is discharged into the environment. And we concluded our study with a previous study related to the experiments carried out on UV photolysis and coupling (UV/H_2O_2)to décompose four Dyes: Meo, Rme, BBP, and BBT.

Key Words: Photovoltaic Solar Cells, high efficiency, Organic Dyes, Ultraviolet rays.