Declaration

I declare that the work embodied in this thesis has not previously been submitted, and is not currently being submitted, for any other degree than that of the degree of Doctor of philosophy of the Sudan University of science and Technology. All work reported herein is my own, except where acknowledged in the text.

_____(CANDIDATE)

_____(SUPERVISORS)

_____

_____

Dedication

I dedicate this work to the soul of My Father, To My Mother, To My Wife (Abeer), To My Children (Eiman, Abdalla, Raya, Deema, and Duha), To My Sisters (Yusra, Yusr, Myasar, and Muneera). To Mousab, Assem, Ahmed, Qutaeba, Jenan, Hannan, and Mahasen.

Acknowledgement

First and for most, I should offer my thanks, obedience and gratitude to Allah the great from whom I receive guidance and help.

I would like to express my deepest thanks, appreciation and gratitude to my Supervisory committee members Associate Prof . Mohammed Adam Abbo and, Assistant Prof. Elfatih Ahmed Hassan for their direct supervision, encouragement and assistance in the experimental work, correcting the manuscript and continous advice and guidance.

Thanks are due to Dr. Ahmed Al-Ajlouni for assistance in doing the research inside his lab in the Department of Chemical Sciences at Jordan University of Science and Technology – Irbid – Jordan.

I am very grateful to my friends, Ibrahim Javarneh, Ayman Amarat, Dr. Abbas Al–Akhras, Amer Al-sheikh, Adeeb Al-Faqeeh, Mohammed Al-Shorman, Faris-Jaradat, and Ata-Bader .for their encouragement

Table of Contents

List of Figures

List of Tables

n

ملخص

تم دراسة سرعة أكسدة الفينـولات فـي الميـاه العادمـة بواسـطة مفاعلتهـا مـع مركبـات المعـادن عديـدة الأكاسـيد لتنشيط بيروكسيد الهيدروجين. الفينولات التي تمـت دراسـتها هي: فينول، بارا- كريسول، ميتا - كريسول، بارا –كلوروفينول، وبارا – نيتروفينول.

مركبات المعـادن عديـدة الاكاسـيد الـتي تمـت دراسـتها هـي: HWPA,

Ph-HWPA, HMoPA و HMoVPA.

تم حساب السرعة وثابت السرعة لجميع هذه التفـاعلات بتغيير تركيز كل من الفينول، بيروكسـيد الهيـدورجين ومركـب المعدن، وتبين بأن ميتا –كريسول له اكثر ثـابت سـرعة وبـارا-نيتروفينول له أقل ثابت سرعة. وقد تبين أيضاً بأن سرعة هذه التفاعلات تزداد بزيادة تركيز المتفاعلات وزيادة درجة الحرارة وتزداد قليلاً بزيادة القوة الأيونية.

تم استخدام معادلة هامت من أجـل دراسـة تـأثير وجـود مجموعات مانحة للإلكترونات (مجموعـة ميثيـل) ومجموعـات كاسبة للإلكترونات (مجموعة كلورو، ومجموعـة نـايترو) علـى الفينول على سرعة هـذه التفـاعلات وتـبين بـأن المجموعـات المانحـة للإلكترونـات تزيـد مـن سـرعة التفـاعلات ولكـن المجموعـات الكاسـبة للإلكترونـات تقلـل مـن سـرعة هـذه التفـاعلات، وكـذلك تـم حسـاب ثـابت التفاعـل (ρ) لجميـع التفاعلات باستخدام معادلة هامت.

تـم اسـتخدام معادلـة إيرنـج مـن أجـل حسـاب حـرارة التنشيط لهذه التفاعلات وتبين بان الـ HWPA لـه اقـل طاقـة تنشيط (KJ/ mole 38.7) وأن HMoVPA له أكثر طاقة تنشيط (KJ/mole 110.8).

تـم دراسـة تـأثير الأوكسـجين (الهـواء) علـى سـرعة التفاعلات وتبين بأنه ليس له تأثير على سرعة هذه التفـاعلات. تقل سـرعة هـذه التفـاعلات بزيـادة الحامضـية وزيـادة نسـبة الاسيتونايترايل وكذلك بإضافة الإميدازول إلى هذه التفـاعلات. الماء هو أفضل مذيب يستخدم لهذه التفاعلات. الـ HWPA هو أفضل مركب معدن عديد الأكاسـيد (عامـل مسـاعد) لتحطيـم الفينولات كاملاً في المياه العادمة.

تم استخدام جهـاز غـاز الكروماتوغرافيـا وجهـاز الأشـعة تحت الحمراء من اجل تشخيص نواتـج هـذه التفـاعلات والـتي من الممكن أن تكون: غاز ثاني أوكسيد الكربون، مـاء، وبعـض الحوامض العضوية.

Abstract

The rate of oxidation of substituted phenols in wastewater was studied by reaction of phenols with polyoxometalate catalysts to activate H_2O_2. The substituted phenols used in this study are, phenol, para-Cresol, meta-Cresol, para-Chlorophenol, and para-nitrophenol. The polyoxometalates used are, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HWPA), $ph\text{-}H_3PW_{12}O_{40}$ (ph-HWPA), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HMoPA), and $Na_5Mo_{10}V_2PO_{40}$(HMoVPA).

The catalyzed rate and catalyzed rate constants were calculated for these catalytic reactions. meta-Cresol has the highest value of rate constant, while para-nitrophenol has the lowest value. The rate of these reactions increases with increasing the concentration of H_2O_2, catalyst, and substituted phenol. Also, increase in temperature increases the rate of these reactions while increase in ionic strength increases them only slightly.

Hammet equation was used to study the effect of the presence of electron donating and withdrawing groups on phenol on the rate of these reaction. Electron donating groups (eg. -CH_3 group) on phenol increase the rate of these reactions, but electron withdrawing groups (NO_2, and CL groups) on phenol decrease the rate. Also, the reaction constant (ρ) was calculated for these reactions by using Hammet equation and it was observed to be negative value, which indicates that, the reaction follows free-radical mechanism.

Eyring equation was used to calculate the enthalpy of activation for these reactions. HWPA has the lowest value of enthalpy of activation ($\Delta H^{\#}$=38.7 kJ/mole), but HMoVPA has the highest value (($\Delta H^{\#}$=110.8 kJ/mole). It means that, HWPA is the most reactive catalyst, while HMoVPA is the lowest reactive among the catalysts studied.

The effect of oxygen (air) was studied. It was found that it has no effect on the rate of these reactions. The rate of these reactions decreases with increase in acidity, and also with increase in volume percentage of Acetonitrile. Immidazole decreases the rate of these reactions.

Water was found to be the best solvent for these reactions. HWPA was the most effective catalyst among the group of catalysts studied, for complete degradation of substituted phenols in wastewater. GC-Mass spectroscopy and IR - spectroscopy were used to identify the products of these reactions, which were CO_2, H_2O, and some organic acids. Methacrylic acid test was used to prove that, the reaction follows free-radical mechanism.