



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّـه لخضر-الوادي-

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتين:

سارة زايد و سهام شكيمة

تحت عنوان:

دراسة و تحسين إمتزاز الأطيان المعدنية للملوثات العضوية و غير العضوية من المحاليل المائية

نوقشت يوم:

2021/06/21

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمّـه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر الصنف (أ)	دباش حنان
مناقشا	جامعة الشهيد حمّـه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر الصنف (أ)	تجاني سكيّنة
مشرفا	جامعة الشهيد حمّـه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر الصنف (أ)	العربي حدّاد

السنة الجامعية: 2020 / 2021

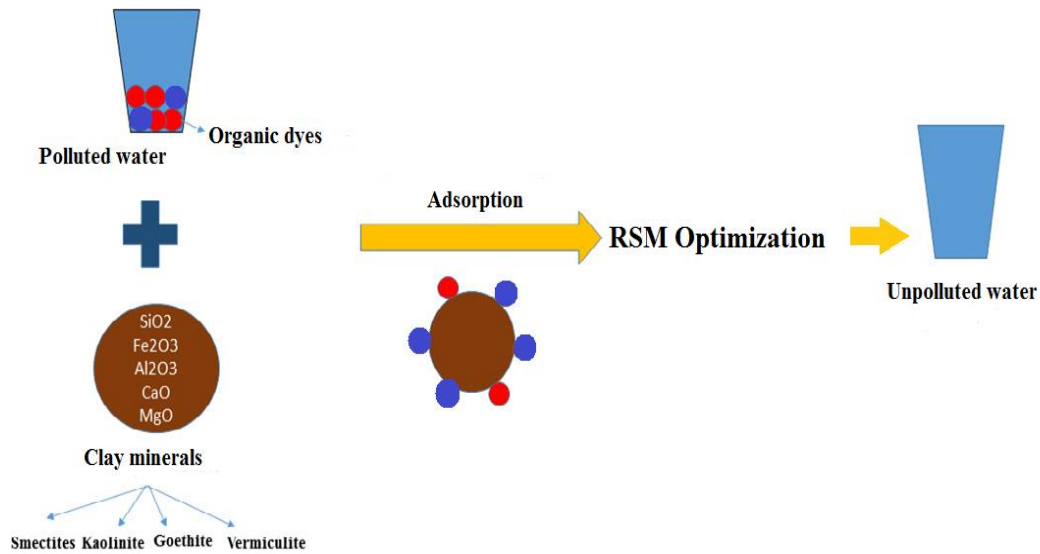
ورقة بيضاء

المخلص

الهدف من دراستنا هو إستغلال وتثمين مورد طبيعي هام لنزع الملوثات العضوية من الماء الأ وهو الطين المعدني لمنطقة عين عجرود (تلمسان)، حيث تعتبر الجزائر من بين الدول الغنية بهذا المورد الطبيعي. أظهرت نتائج تجارب الإمتزاز على صبغة أزرق الميثيلين أن هذا الطين المعدني المحلي فعال للغاية في إزالة الملوثات العضوية. من خلال الدراسة متساوية الحرارة تبين أن صبغة أزرق الميثيلين تتبع إيزوتارم فروندلتش وذلك وفقا لمعامل الإنحدار $R^2=0.9958$ مقارنة بمعامل الإنحدار لإيزوتارم لونجمير و تيمكن 0.9736 , 0.8510 على التوالي. تظهر النمذجة الحركية أن صبغة أزرق الميثيلين تتلاءم بشكل واضح مع نموذج شبه الدرجة الثانية بمعامل إنحدار $R^2=1$. توقع النموذج الرياضي نتائج كل من الصبغتين BM ، CR كانت النتائج متطابقة مع النتائج التجريبية، حيث يظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر تطابق كل القيم مع المنصف الأول. تم أيضا دراسة تغيرات الإستجابة لـ CR , BM بدلالة متغيرين وأظهرت المحاكاة تأثيرا تفاعليا بين زمن الإمتزاز وكتلة الطين، حيث أن مناطق الإستجابة القصوى واضحة من خلال السطوح المشكلة. وأخيرا إقترح النموذج القيم المثلى والتي كانت لتركيز ابتدائي 100 ملغ/ل وكتلة 50 ملغ من الطين ودرجة حرارة 31°م بالنسبة لأزرق الميثيلين و 56°م لأحمر الكونغو.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز، الطين المعدني، أزرق الميثيلين، أحمر الكونغو، النمذجة الترموحركية، نمذجة إستجابة السطوح.

Graphical Abstract



Keywords : Adsorption ; Mineral Clay ; Methylene blue ; Congo red ; Thermo-Kinetic modeling ; Response surface methodology

شكر وتقدير

بعد أن من علينا الله بإنجاز هذا العمل ، فإننا نتوجه إليه سبحانه وتعالى أولاً وأخيراً بالشكر على فضله وكرمه الذي غمرنا به فوفقنا إلى ما نحن فيه راجين منه دوام نعمه وكرمه إنطلاقاً من قوله صلى الله عليه وسلم :

"من لا يشكر الناس لا يشكر الله "

فإننا نتقدم بالشكر والتقدير والعرفان إلى الأستاذ المشرف "العربي حدّاد" على إشرافه هذه المذكرة وعلى الجهد الكبير الذي بذله معنا ، وعلى نصائحه القيمة التي مهدت لنا الطريق لإتمام هذه الدراسة ، فله منا فائق التقدير والإحترام.

كما نتوجه في هذا المقام بالشكر لطالبة الدكتوراه "البيهي راوية" التي رافقتنا طيلة مراحل إنجاز هذا البحث ولم تبخل في تقديم يد العون لنا.

وندين بالشكر أيضاً للجنة المناقشة على قبولهم مناقشة مذكرتنا و إعطائهم كل الملاحظات والتصحيحات التي من شأنها أن تضيف مصداقية أكبر لعملنا.

وفي الختام نشكر كل من ساعدنا من قريب أو بعيد حتى ولو بكلمة طيبة في جعل هذا المشروع مذكرة وأعمالاً بحثية نفتخر بأن كان لنا شرف تحضيرها.

الإهداء

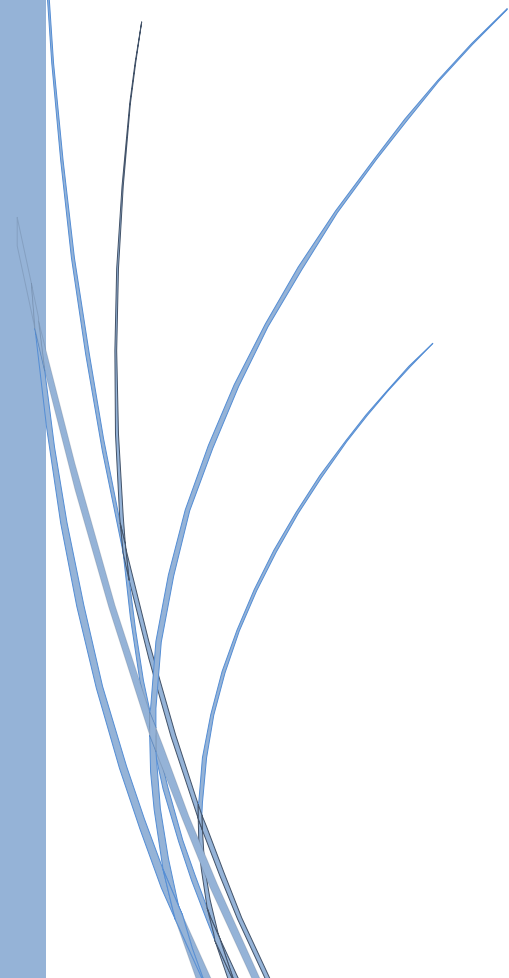
الحمد لله الذي أعاننا بالعلم وزيننا بالحلم وأكرمنا
بالتقوى وأجملنا بالعافية ، أتقدم بإهداء عملي
المتواضع إلى من قال فيهما

"وأخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل رب
ارحمهما كما ربياني صغيرا" الإسراء الآية 24

إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله وأطال في عمرهما
، إلى الإخوة والأخوات ، إلى كل الأهل والأقارب ،
إلى جميع الإصدقاء ، إلى كل من ساندنا في إتمام هذا
البحث ، إلى كل من تعرفنا عليهم في مشوارنا
الدراسي.

يارب لاتدعني أصاب بالغرور إذا نجحت ولا أصاب
باليأس إذا فشلت بل ذكرني دائما بأن الفشل هو
التجربة التي تسبق النجاح.

فهرس المحتويات



المُلخَص

I	شكر و تقدير
a	الإهداء
i	فهرس المحتويات
vii	قائمة الأشكال
viii	قائمة الجداول
x	قائمة الصور
xi	قائمة الرموز
1	مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الأول : دراسات سابقة

4	1-مقدمة
6	2-دراسات إحصائية
8	3-عرض لدراسات سابقة

مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني : عموميات حول الإمتزاز والأصبغة

13	1-مقدمة
13	2-تعريف الإمتزاز
13	3-أنواع الإمتزاز
13	1-3 إمتزاز كيميائي

14	2-3 إمتزاز فيزيائي
14	4-مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي
15	5-العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز
15	5-1 طبيعة ومساحة السطح الماز
15	5-2 تأثير الممتز
16	5-3 درجة الحرارة
16	5-4 درجة الحموضة pH
16	5-5 سرعة الرج
16	6- آلية الإمتزاز
16	6-1 قوى فاندرفالس
16	6-2 قوى كولوم
17	6-3 الروابط الهيدروجينية
17	7- نماذج الإمتزاز
17	7-1 إيزوتارم فريندلثش
18	7-2 إيزوتارم لونجمير
20	7-3 إيزوتارم تيمكن
20	8- حركية الإمتزاز
20	8-1 نموذج حركية شبه الرتبة الأولى
21	8-2 نموذج حركية شبه الرتبة الثانية
21	8-3 نموذج الإنتشار داخل الجزيئات
22	9-تطبيقات الإمتزاز
22	10- الأصباغ
22	10-1 تعريف الأصباغ
23	10-2 تصنيف الأصباغ
23	10-2-1 التصنيف الكيميائي
23	10-2-2 التصنيف حسب الإستعمال

الجزء العملي

الفصل الثالث : الأجهزة والطرق

26	1-وصف منطقة الدراسة
26	1-1 الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة
26	2-1 مكان أخذ العينة
27	2-تحضير ودراسة خصائص الطين المعدني
27	1-2 تحضير الطين المدروس
28	1-1-2 المعالجة الأولية
29	2-1-2 المعالجة الكيميائية
30	2-2 دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين
30	1-2-2 حيود الأشعة السينية XRD
31	2-2-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR
31	3-2-2 المسح المجهر الإلكتروني SEM
32	3- الأصبغة المدروسة للإمتزاز
32	1-3 صبغة أزرق الميثيلين
32	1-1-3 تعريف الصبغة وبنيتها
32	2-1-3 الخصائص الفيزيائية والكيميائية
33	2-3 صبغة أحمر الكونغو
33	• تعريف البنية وصبغتها
34	3-3 تحضير محلول المعايرة (calibration)

38	4- تجارب الإمتزاز
40	1-4 نمذجة السطوح
41	2-4 تأثير الزمن على الإمتزاز
41	3-4 تأثير درجة الحرارة
مراجع الفصل الثالث		

الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

الدراسة الفيزيوكيميائية للطين

43	1-حيود الاشعة السينية XRD
44	2-الأشعة تحت الحمراء FTIR
45	3- تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني SEM

أولاً: أزرق الميثيلين

45	1-النمذجة الرياضية لأزرق الميثيلين
45	1-1 التحليل الإحصائي
47	2-1 التناسب الإحصائي
47	1-3 المعادلات الرياضية
47	1-3-1 المعادلة النهائية بإستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة
48	2-3-1 إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken

48	3-3-1 المعادلة النهائية بإستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة
49	4-1 التشخيص
51	5-1 نموذج الرسومات البيانية
53	6-1 القيم المثلى
54	2 – نماذج الإمتزاز
55	1-2 دراسة إيزوتارم الإمتزاز
55	1-1-2 إيزوتارم لونجمير
47	2-1-2 إيزوتارم فروندلتش
58	3-1-2 إيزوتارم تيمكن
59	2-2 النمذجة الحركية
59	1-2-2 الدراسة الحركية من الرتبة شبه الأولى
60	2-2-2 الدراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية
61	3-2-2 نموذج الإنتشار داخل الجسيمات
63	3 – النمذجة الترموديناميكية

ثانيا : أحمر الكونغو

65	1-النمذجة الرياضية لأحمر الكونغو
65	1-1 التحليل الإحصائي
66	2-1 التحليل التناسبي
67	3-1 المعادلات الرياضية
67	1-3-1 المعادلة النهائية بإستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة
67	2-3-1 إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken

68	3-3-1 المعادلة النهائية بإستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة
69	4-1 التشخيص
70	5-1 نموذج الرسومات البيانية
72	6-1 القيم المثلى
73	2- النمذجة الترموديناميكية

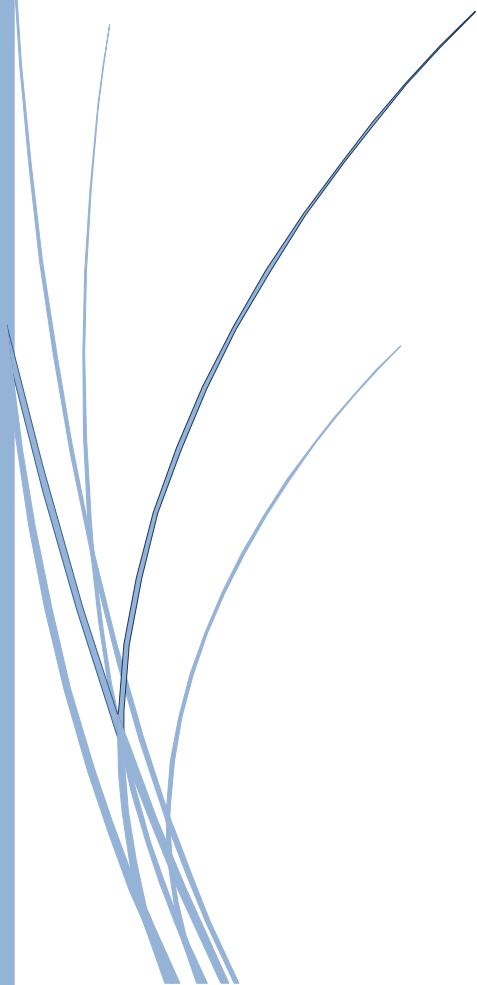
مراجع الفصل الرابع

75	خلاصة عامة
----	-------	------------

الملحقات

أ	الملحق 1 نموذج الحركة لأزرق الميثيلين
/	الملحق 2 بيانات السلامة لأزرق الميثيلين
/	الملحق 3 بيانات السلامة لأحمر الكونغو

قائمة الأَشْكال



الفصل الأول

الصفحة	العنوان	الشكل
9	منحنى نموذج حركية شبه الدرجة الثانية	الشكل 2
11	نماذج الإمتزاز	الشكل 3
12	رسم تخطيطي لتحلل BM على 2 DM-Fe	الشكل 4

الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	الشكل
15	حدوث التفاعلين الفيزيائي والكيميائي على السطح	الشكل 1
18	منحنى لنموذج فرنديتش للكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الإتزان	الشكل 2
19	إمتزاز أحادي الطبقة	الشكل 3

الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	الشكل
32	التركيب الكيميائي لأزرق الميثيلين	الشكل 1
34	التركيب الكيميائي لأحمر الكونغو	الشكل 2

الفصل الرابع

الصفحة	العنوان	الشكل
43	مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة	الشكل 1
44	طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين	الشكل 2
45	صورة المسح بالمجهر الإلكتروني لعينة الطين	الشكل 3

أولاً: أزرق الميثيلين

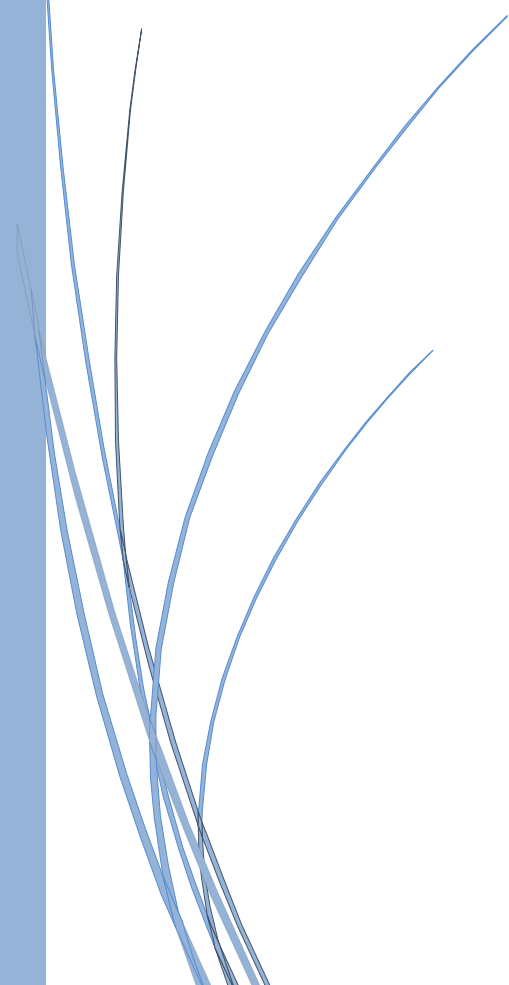
50	منحنى القيم المتوقعة والقيم التجريبية	الشكل 4
51	منحنى تغير كمية المادة الممتزة بدلالة الكتلة	الشكل 5
51	التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة و زمن الإمتزاز	الشكل 6
52	التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين و زمن الإمتزاز	الشكل 7
53	التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة و كتلة الطين	الشكل 8

54	منحنيات القيم المثلى	الشكل 9
54	تأثير التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين على الكمية الممتازة	الشكل 10
56	إيزوتارم لونجمير	الشكل 11
57	إيزوتارم فرندلتش	الشكل 12
58	إيزوتارم تيمكن	الشكل 13
60	النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى	الشكل 14
61	النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية	الشكل 15
62	نموذج الانتشار داخل الجسيمات	الشكل 16
64	ترموديناميكية الإمتزاز	الشكل 17

ثانيا : أحمر الكونغو

69	منحنى القيم المتوقعة والقيم التجريبية	الشكل 18
70	منحنى تغير كمية المادة الممتازة بدلالة الكتلة	الشكل 19
70	التغير لمقدار الكمية الممتازة بدلالة درجة الحرارة و زمن الإمتزاز	الشكل 20
71	التغير لمقدار الكمية الممتازة بدلالة كتلة الطين و زمن الإمتزاز	الشكل 21
72	التغير لمقدار الكمية الممتازة بدلالة درجة الحرارة و كتلة الطين	الشكل 22
73	منحنيات القيم المثلى	الشكل 23
74	ترموديناميكية الإمتزاز	الشكل 24

قائمة التجدد اول



الفصل الأول

الصفحة	العنوان	الجدول
11	نماذج إيزوتارم الإمتزاز	الجدول 1

الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	الجدول
14	نقاط الإختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	الجدول 1
25	جدول تلخيصي لمختلف الأصبغة	الجدول 2

الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	الجدول
33	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ BM	الجدول 1
34	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CR	الجدول 2
40	شروط تجارب الإمتزاز	الجدول 3
40	إسناد المستويات المستقلة	الجدول 4

الفصل الرابع

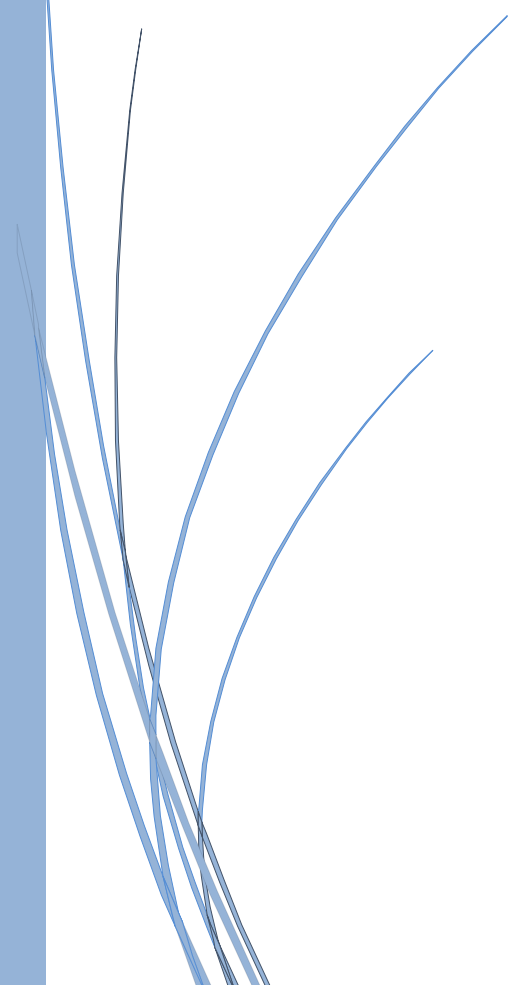
أولاً: أزرق الميثيلين

الصفحة	العنوان	الجدول
45	تحليل التباين الـ ANOVA	الجدول 1
47	التناسب الإحصائي	الجدول 2
48	إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken	الجدول 3
49	القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة	الجدول 4
59	نتائج إيزوتارم الإمتزاز لصبغة BM	الجدول 5
61	قيم المعاملات لنموذجي من الدرجة شبه الأولى والثانية	الجدول 6
63	قيم عوامل نموذج الإنتشار الداخلي	الجدول 7
64	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز BM عند درجات حرارة مختلفة	الجدول 8

ثانيا : أحمر الكونغو

الصفحة	العنوان	الجدول
65	تحليل التباين الـ ANOVA	الجدول 1
66	التناسب الإحصائي	الجدول 2
67	إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken	الجدول 3
68	القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة	الجدول 4
74	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز CR عند درجات حرارة مختلفة	الجدول 5

قائمة الصور



الفصل الأول

الصفحة	العنوان	الصورة
7	دراسات بحثية بين 1996 و2022 لأزرق الميثيلين	الصورة 1
8	دراسات بحثية بين 1996 و2022 لأحمر الكونغو	الصورة 2
10	عملية نزع الملوثات العضوية	الصورة 3

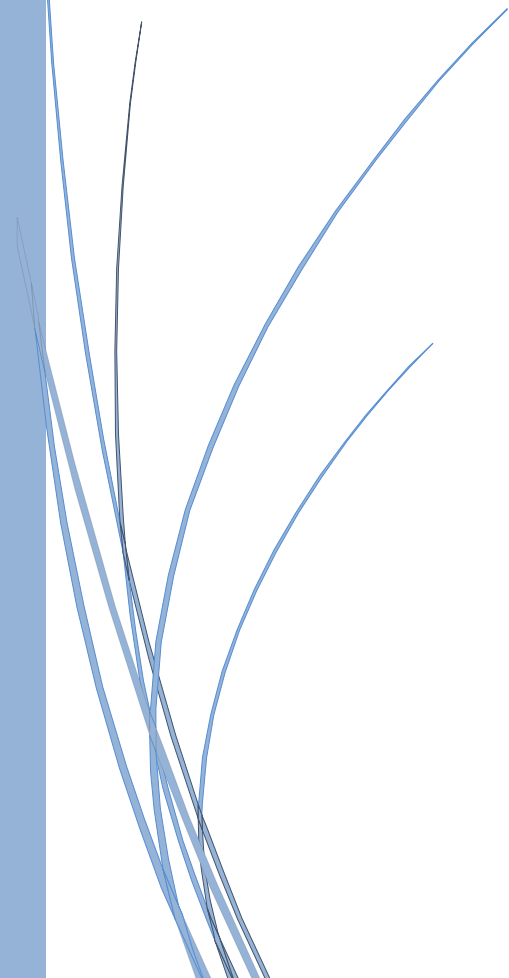
الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	الصورة
23	صورة تعبيرية لبعض الأصبغة التجارية	الصورة 1

الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	الصورة
26	الموقع الجغرافي لولاية تلمسان	الصورة 1
27	الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة	الصورة 2
29	خرائط تصفية تجارية	الصورة 3
30	جهاز الطرد المركزي SIGMA 2-16KL	الصورة 4
36	صورة تعبيرية لمحلول الأم تركيزه 50 مغ/ل	الصورة 5
37	منحنى طول الموجة الاعظمي لـ BM (الأصلي)	الصورة 6
37	منحنى طول الموجة الاعظمي لـ CR (الأصلي)	الصورة 7

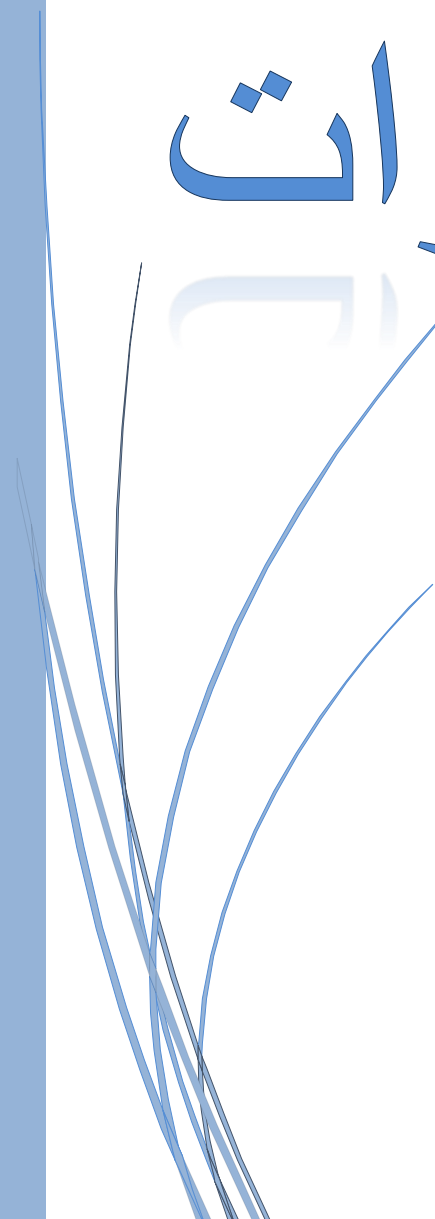
قائمة الرموز



الوحدة	المدلول	الرمز
/	الإمتصاصية	Abs
(جول/ملغ)	ثابت تيمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز	b
/	أزرق الميثيلين	BM
(مول/ل)	التركيز	C
(ملغ/غ)	التركيز الابتدائي للمادة الممتزة	C ₀
(ملغ/غ)	تركيز المادة الممتزة عند التوازن	C _e
/	أحمر الكونغو	CR
/	شدة الإشعاع الذي يمر عبر العينة (الضوء الوارد)	I ₀
/	شدة الإشعاع الذي يمر عبر العينة (الضوء المنبعث)	I
(1/دقيقة)	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الأولى	K
(ملغ/غ.دقيقة)	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الثانية	K ₂
(1/دقيقة)	ثابت الانتشار داخل الجزيئات	K _d
(ل/ملغ)	ثابت لونجمير	K _L
(ملغ/ل.غ)	ثابت فروندلتش	K _f
(سم)	سمك الخلية	L
(ملغ)	كتلة المادة المازة	m
/	سعة الإمتزاز لفروندلتش	n _f
(ملغ/غ)	الكمية الممتزة عند التوازن	q _e
(ملغ/غ)	الكمية الممتزة الأعظمية	q _m
(ملغ/غ)	الكمية الممتزة عند الزمن t	q _t
(جول/مول.كلفن)	ثابت الغازات المثالية	R
/	معامل الإنحدار	R ²
/	نسبة نوعية الإمتزاز	R _L
(ميكرومتر)	نصف قطر الحبيبية	r
(ثانية)	الزمن اللازم لسقوط حبيبية	t
(ثانية)	الزمن	t
(كلفن)	درجة الحرارة	T
/	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية	Uv-visible
(مل)	الحجم	V
/	ثابت تيمكن	β
(نانومتر)	الطول الموجي الأعظمي	λ _{max}
(جول/مول)	الطاقة الحرة	ΔG
(جول/مول.كلفن)	الأنتروبي	ΔS
(جول/مول)	الأنتالبي	ΔH
(ل/مول.سم)	معامل الإمتصاصية الجزيئية	ε

الإختصارات

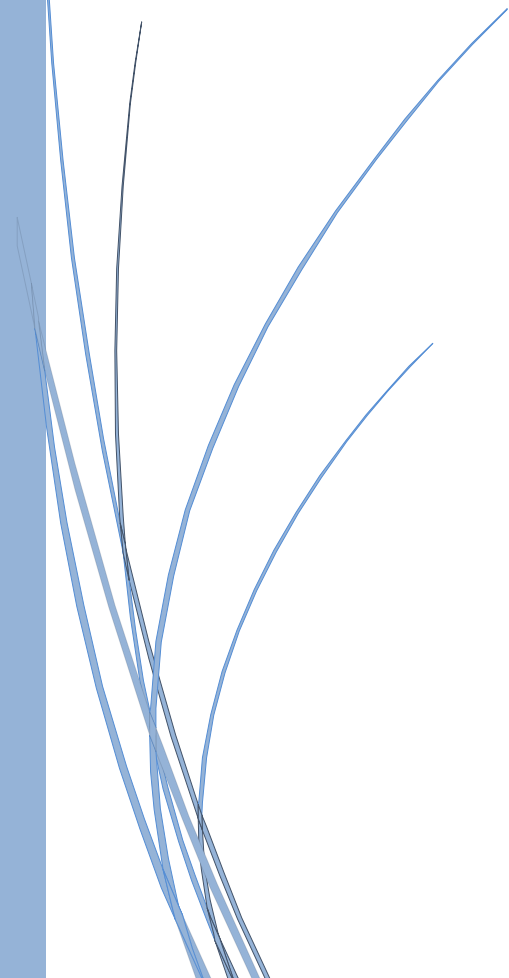
الإختصارات



الإختصار	المدلول	الترجمة
ANOVA	Analysis of variance	تحليل التباين
BBD	Box-Benhnken design	/
BET	Brunauer-Emmett-Teller	/
Cal-pal	Clay algerian palygorskite	/
CEC	Cationic Exchange Capacity	/
FTIR	Fourier Tranform infra Red spectroscopy	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
SEM	Scanning electron microscopy	المسح المجهرى الإلكتروني
XRD	X-Ray Diffraction	أشعة الحيوذ السينية
/	Isotherm Langmuir	إيزوتارم لونجمير
/	Isotherm Frenlich	إيزوتارم فراندلتش
/	Isotherm Temkin	إيزوتارم تيمكن
/	Isotherm Touth	إيزوتارم توث

ورقة بيضاء

مقدمة عامة



الماء هو أهم مركب للحياة على الأرض، ويمثل الحصول على مياه صالحة للإستعمال تحديا عالميا كبيرا للقرن الحادي والعشرين. المياه النقية وغير الملوثة هي المطلب الأساسي لجميع الكائنات الحية ، أكثر من نسبة 71% من سطح الأرض مغطى بالمياه، لكن أقل من 1% فقط من المياه الصالحة للشرب وفقا للمعايير الدولية بسبب الملوثات المختلفة.

تشمل المصادر الرئيسية لتلوث المياه تصريف مياه الصرف الصحي من الصناعات والأنشطة الزراعية والتغيرات البيئية والعالمية. إن وجود المعادن الثقيلة و الأصباغ والكائنات الحية الدقيقة حتى بكميات ضئيلة أمر خطير للغاية على صحة الإنسان والأنظمة البيئية والمائية ، ويمكن أن تكون سببا لأمراض مختلفة [4-1].

إن إزالة هذه العناصر والمركبات السامة الموجودة بتركيز منخفضة مهمة صعبة جدا ، حيث تم تطوير تقنيات معالجة مختلفة لإزالة الملوثات بما في ذلك المعادن الثقيلة السامة والأصباغ والمبيدات والأسمدة والأحماض العضوية والمركبات المهلجنة والفينولية، من بين أمور أخرى إستعملت قديما تقنيات مثل : الترسيب، الحرق، التخثر، تبادل الأيونات، التناضح العكسي، الترشيح الغشائي، الكيمياء الكهربائية، الكيمياء الكهروضوئية، عمليات الأكسدة المتقدمة و الطرق البيولوجية، حيث أظهرت درجات مختلفة من كفاءة المعالجة [5]. بعض عيوب هذه الأساليب هي : إنخفاض كفاءة الإزالة، زيادة تكلفة الطاقة، توليد منتجات ثانوية سامة، زيادة على الحاجة بإضافة المزيد من المواد الكيميائية السامة المحتملة إلى البيئة. أثبتت الدراسات أنه يمكن الإعتماد على تقنية الإمتزاز لتكون العملية الأكثر فعالية وإقتصادية و لما تتميز به من سهولة في الإستخدام. خلال السنوات الأخيرة، تم إجراء الكثير من الأبحاث حول إستخدام الممترات المختلفة لتقنية مياه الصرف الصحي [6].

تمثل الأنشطة الصناعية مصدرا مهما جدا للتلوث وتساهم بطريقة معينة في تدهور البيئة والصحة العامة. تشمل هذه الأنشطة التي يولد عنها التلوث المجالات التالية : الأغذية الزراعية، تعدين ومعالجة الفوسفات، معالجة الورق، مواد البناء، توليد الطاقة والمنسوجات [7].

تعتبر المخلفات من صناعة النسيج مصدر إزعاج كبير لصحة الإنسان، وخاصة الأصباغ المختلفة التي تستخدم بشكل زائد لتحسين التلوين. ونتيجة لذلك، تتركز الأصباغ بشكل كبير في مياه الصرف الصحي، مما يجعل من الصعب تطبيق العلاجات البيولوجية و هو الأمر الذي يشكل مصدرا للتدهور البيئي.

الأصباغ العضوية الإصطناعية هي مركبات تستخدم في العديد من القطاعات الصناعية مثل السيارات والكيماويات وعلى وجه الخصوص قطاع النسيج. تختلف أوجه التشابه بين النسيج والأصباغ اعتمادًا على التركيب الكيميائي للأصباغ ونوع الألياف التي يتم التطبيق عليها. تشكل هذه المواد الملونة مشكلة جمالية ، ولكنها أيضًا مشكلة صحية لأن عددًا كبيرًا من هذه الأصباغ سامة [8].

أظهر العديد من الباحثين أن مجموعة متنوعة من المواد ذات الأصل الطبيعي أو البيولوجي لديها القدرة على ربط كميات كبيرة من المعادن الثقيلة والمركبات العضوية من المحاليل. من بين هذه المواد الطبيعية، كان الطين موضوع دراسات و تطبيقات مختلفة مثل الإمتزاز والحفز. يتميز الطين بكثرة أنواعه و إختلاف قدراته على نزع الملوثات من المحاليل المائية مما يجعله موضوعًا لعدة دراسات [9] و أيضا موضوع دراستنا الحالية.

الهدف من عملنا هو إجراء دراسة تجريبية لإمتزاز ملوثات المياه بإستخدام طين تلمسان الذي كان لنا السبق في دراسته على المستوى الوطني، لذلك فهي مسألة تطوير و إستغلال مورد مهم من الموارد الطبيعية. أجريت هذه الدراسة التجريبية للأغراض التالية :

تحديد الظروف المثلى لإمتزاز (أزرق الميثيلين وأحمر الكونغو) في المحاليل المائية بالطين المعدني لعين عجروود بولاية تلمسان للحصول على أفضل مردود لإزالة هذه الملوثات، تهدف الدراسة أيضا إلى دراسة النمذجة الحرارية والحركية لظاهرة الإمتزاز للطين محل الدراسة على الصبغات المذكورة سابقا. وللخروج عن الدراسة الكلاسيكية ومواكبة الأبحاث الحالية تم الإعتماد على النمذجة الرياضية الإحصائية باستعمال برنامج تصميم التجارب.

تحقيقا لهذه الغاية، قمنا بتقسيم المذكرة كلاسيكيا إلى قسمين رئيسيين : نظري وتجريبي.

يحتوي الجزء الأول على فصلين مرتبين على النحو التالي :

الفصل 1 : نستعرض فيه دراسات سابقات في مجال استعمال تقنية الامتزاز في مجال معالجة المياه.

الفصل 2 : الإمتزاز و النمذجة الترمو- حركية.

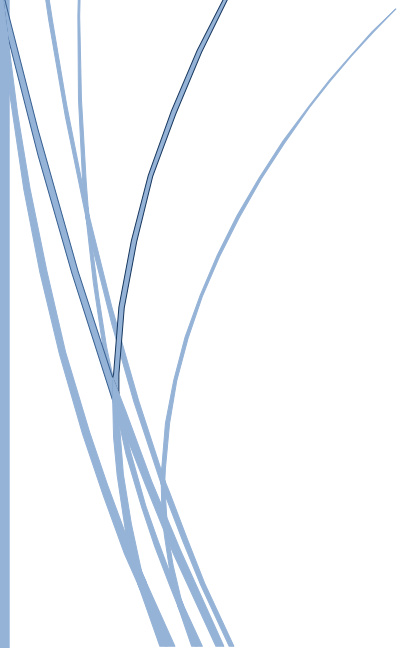
في الجزء الثاني ألا وهو العملي نجد:

الفصل 3 : الخطة التجريبية.

الفصل 4 : عرض النتائج ومناقشتها.

من خلال هذه الدراسة نهدف إلى الإجابة على مجموعة من التساؤلات : هل يمكن إستعمال هذا الطين في معالجة المياه ؟ وهل له القدرة على نزع الأصبغة الكاتيونية والأنيونية ؟ و إن كان يمتلك هذه القدرة، فما هي حدودها و ما هي أحسن الشروط للحصول على أحسن نتائج بمعيار الكمية الممتازة و مردود الإزالة. هذا ما سنعرفه من خلال بحثنا المتواضع.

المراجع



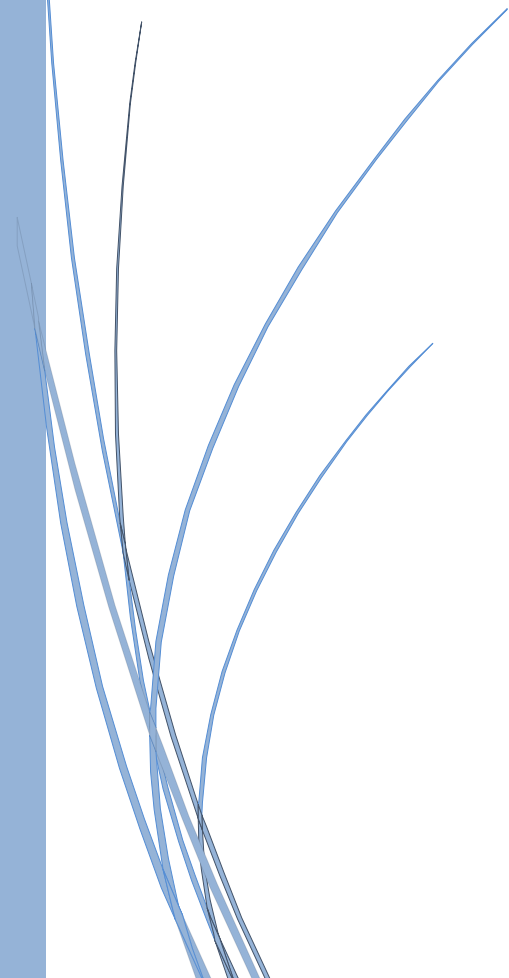
- [1] Jamil, M., Zia, M.S., Qasim, M., Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation. *J. Chem. Soc. Pak.*32 (3), 370–378. 2010.
- [2] Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G., Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 152 (3), 686–692. 2008.
- [3] Singh, A., Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food Chem. Toxicol.* 48, 611–619. 2010.
- [4] Peng, S.H., Wang, W.X., Li, X.D., Yen, Y.F., Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches. *Chemosphere* 57, 839–851. 2004.
- [5] Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, Q., He, H., Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Appl. Clay Sci.*123, 239–258. 2016.
- [6] Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K., Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *J. Environ. Manag.* 179, 1–20. 2016.
- [7] Errais, Emna. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Étude de l'adsorption de colorant anionique, thèse de doctorat, université deStrasbourg. 2011.

[8] Oubagha, Noura. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par les matériaux naturels et synthétique, université Mouloud Mammeri - Tizi -Ouzou. 2011.

[9] Martínez-Hutile, A. C., Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Appl. Cat. B: Environ. 87, 105-145. 2009 .

ورقة بيضاء

الجزء النظري



الفصل الأول:

دراسات سابقة

1- مقدمة :

يعد تلوث البيئة من أخطر المشاكل التي تواجه البشرية في الوقت الحالي، فلم تكن البيئة ملوثة بهذا الشكل سابقا، وجاء تلوث البيئة نتيجة الملوثات الصناعية الفتاكة والناجمة بفعل النشاط الإنساني الغير مسؤول من خلال إضافة ملايين الأطنان من المركبات الكيماوية والغازات الناتجة عن حرق الوقود والمخلفات الصناعية التي يصعب حصر كمياتها أو أنواعها المختلفة [1]. ومن أكثر أنواع التلوث خطورة تلوث المياه لما يمثله الماء من عنصر أساسي من عناصر الحياة لذلك اتجهت الكثير من الدراسات على تناول هذا النوع من التلوث أكثر من بقية فروع التلوث الأخرى. يعرف تلوث المياه على أنه تسرب مجموعة من المواد إلى المياه بكمية وسلوك معينين مما يؤدي معه إلى حدوث تغيير في خصائص المياه وإتلاف منافعها، وبالتالي يؤدي هذا أيضا إلى تكون المياه سيئة المظهر والمذاق وذات رائحة غير مقبولة [2].

يعد الماء ملوثا في حالة حدوث تغيير في تركيب عناصره أو تغيير في حالته بصورة مباشرة أو غير مباشرة بسبب نشاط السكان والإستخدامات اليومية سواء كانت الصناعية أو الزراعية أو المدنية، والذي يؤدي بدوره إلى تغيير في خواصه الكيماوية والفيزيائية والبيولوجية وكذلك الصفات الجمالية [3] من المعروف أن مخلفات المياه الصناعية الناتجة من مصانع النسيج والصباغة تحتوي كمية من الأصبغة، وكمية كبيرة من المواد الفعالة السطحية إضافة إلى أملاح منحلة، ومن ممكن وجود شوارد المعادن الإنتقائية [4]. تسبب هذه المواد الأذى الكبير للبيئة وتجري الكثير من الدول البحوث بهدف معالجة المياه الصناعية ولاسيما مياه مصانع النسيج والصناعة لأجل نزع الأصبغة من هذه المخلفات قبل أن تصب في مجاري الأنهار [5]. أستخدم لهذا الغرض طرق كيماوية وفيزيائية مختلفة، حيث أنجز بعضها بواسطة الترسيب المباشر [6]. أو عزل الملوثات الصبغية بواسطة الإمتزاز على الفحم الفعال أو الأطيان المعدنية أو مواد مشابهة، وقد توسع الإهتمام بالإمتزاز بالكربون المنشط بشكل كبير حديثا ففي دراسة جديدة [7]. تم تطوير نوع اخر من الكربون المنشط يدعى الكربون المغناطيسي، وحضر هذا النوع من الكربون عن طريق تحميل جسيمات صغيرة من الكربون المنشط على سطح كبريتات الحديد المائية كمادة سائدة [8].

كان الهدف من تطوير هذه المادة المازة عزل المواد ذات الصفات المغناطيسية، أثبتت الدراسة أن لهذا النوع من الكربون المنشط كفاءة عالية في إمتزاز أنواع مختلفة من المركبات العضوية الذائبة في المحاليل المائية. وأستخدم الباحثون بعض أصباغ الازو الذائبة في الماء كنموذج للدراسة.

يعتبر الكربون المنشط والطين من بين العديد من المميزات المستخدمة في تقنية الإمتزاز [9]. حيث تم استخدام الكربون المنشط بنجاح لإزالة الملوثات العضوية الملونة وهو أكثر المميزات استخداماً نظراً لقدرته العالية على إمتزاز المواد العضوية [11,19]. وكفاءته وتعدد استخداماته [13,12].

و نظراً للتكلفة العالية وصعوبة التجديد، أجبر العلماء على البحث عن مواد مازة فعالة وغير مكلفة مثل مشتقات الطين [14,13]. فقد خضعت معادن الطين للعديد من الدراسات نظراً لقدرتها القوية على الإمتزاز والتعقيد [15].

الطين هو مادة خام طبيعية دقيقة الحبيبات، له إهتمام كبير نظراً لإستخدامه كمنتر فعال للأصباغ العضوية الموجودة في المحلول المائي لحوالي أكثر من عقد من الزمن [16]. ويمكن أن يكون الطين ذا طبيعة بلاستيكية وله محتوى مائي مناسب، والذي سيتصلب عند تجفيفه أو حرقه، على الرغم من أن الطين يحتوي بشكل عام على سيليكات الصفائح، ويحتوي على مواد أخرى يمكن أن تعطي التصلب عند التجفيف أو الحرق، كما يمكن أن تشمل الأطوار المتجمعة للطين على مواد لا تنقل المواد العضوية [17]. فمعادن الطين عبارة عن ألومينو السيليكات رطبة ذات حجم جسيمي دقيق وهي تتألف من عنصرين أساسيين: رباعي الوجوه السيليكون الأوكسجين $(SiO_7)^{2-}$ وثمانى الوجوه الألمنيوم (AlF_3) . حيث تتكون الصفائح رباعية الوجوه من رباعية وجوه فردية تشترك في ثلاث ذرات أوكسجين. يتم ترتيبها بطريقة سداسية مع ربط المؤكسدات القاعدية والأوكسجين الرأسي الأعلى / الأسفل. وفي المقابل تتكون الصفائح ثمانية الوجوه من ثمانية وجوه فردية تشترك في المكونات الرأسية لمجموعات الأنيون الهيدروكسيل و الأوكسجين $Al^{3+}; Mg^{2+}; Fe^{3+}$ بشكل عام تعمل ككتيون منسق [18:9]. يتشتت الطين بالتساوي ويشكل معلقاً عند ملاسّمته للماء لأن جزيئات الماء تنجذب بقوة إلى الأسطح المعدنية الطينية، فينتج عن خليط الطين والماء شكل الطين الذي يمكن تشكيله بالشكل المطلوب وتجيّفه لتشكيل مادة صلبة نسبياً، وهذه الخاصية تستخدم في صناعات الفخار والسيراميك [19]. إذ يلعب تنوع الطين والمعادن الطينية دوراً مهماً في البيئة وحيث تستخدم كمنتر فعال لإزالة أيونات المعادن السامة من المحلول المائي، إن استخدام الطين كمنتر له مزايا على العديد من المميزات الأخرى المتاحة تجارياً من حيث التكلفة المنخفضة، التواجد الوفير، مساحة السطح العالية، خصائص ممتازة للإمتزاز، الطبيعة غير السامة وذات إمكانية كبيرة في التبادل الأيوني [20].

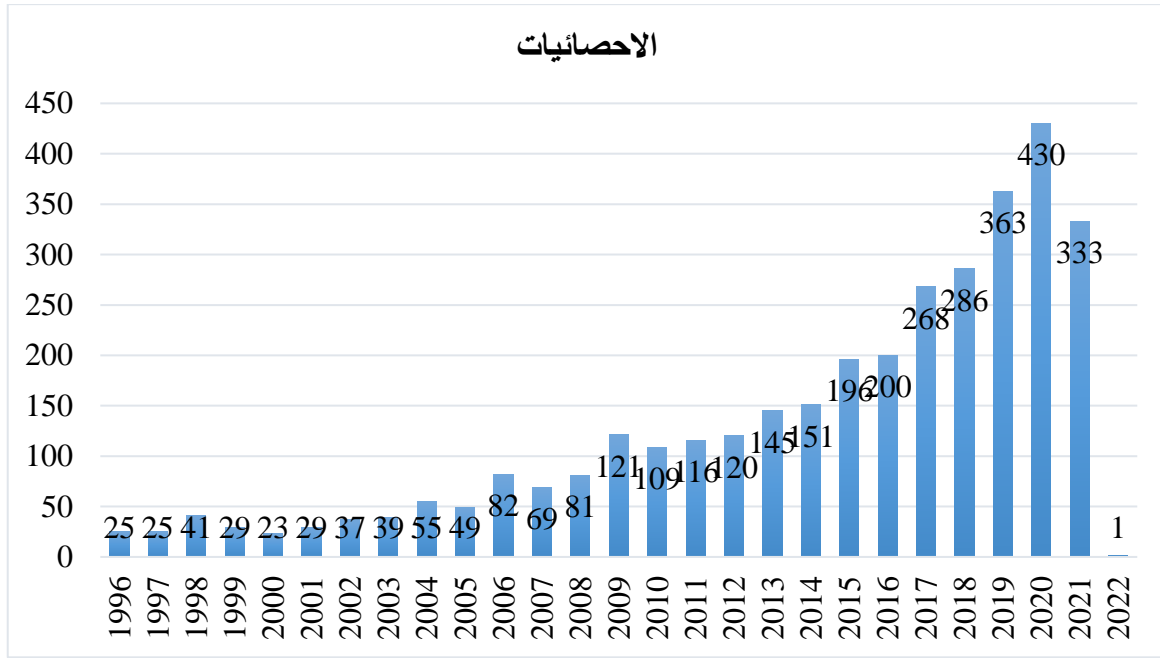
وأيضاً يحتوي الطين على كاتيونات وأنيونات قابلة للإستبدال محتجزة على السطح، لهذه الأسباب ركز العلماء في جميع أنحاء العالم على استخدام الطين الطبيعي أو المنشط كمادة مازة لمعالجة المياه [21].

فمعظم المعادن الطينية لها شحنة سالبة، وهي فعالة للغاية وتستخدم على نطاق واسع لإمتزاز الكاتيونات المعدنية من المحلول. نظرا لقدرتها العالية على التبادل الكاتيوني، مساحة السطح الكبيرة وحجم المسام ويتضمن إمتزاز المعادن الطينية للمعادن الثقيلة سلسلة من آليات المعقدة مثل الرابطة المباشرة بين الكاتيونات المعدنية وسطح المعادن الطينية، المعقدات السطحية والتبادل الأيوني [22]. في العديد من الدراسات تعتبر المعالجة المسبقة ضرورية لزيادة قدرة إمتزاز الطين وبالتالي تعديلها بزيادة إمتزاز المعادن [23].

تعمل هذه المعالجة السابقة على تحسين مساحة السطح وحجم المسام وعدد المواقع الحمضية الموجودة على السطح. بفضل هذا العلاج أو التعديل تصبح المعادن الطينية كارهة للماء ومحبة للعضوية وبالتالي تحسن إمتزاز المركبات العضوية غير الأيونية الصغيرة. يمكن للطين إزالة حوالي 70% من الممتزات بشدة تفاعلها القوي مع الطين الطبيعي وأكاسيد المعادن الموجودة على نطاق واسع في البيئة الطبيعية [18-9]. وتتأثر عملية الإمتزاز بشكل عام بالعديد من العوامل البيئية مثل كمية ونوع الأيونات، درجة الحموضة في المحلول، الشدة الأيونية، درجة الحرارة، ونوع الصبغة [24-26]. إذ تلعب درجة الحرارة دورا مهما في الإمتزاز الديناميكي لأيونات المعادن، وتحويل هياكل معقدات السطح وإستقرار رواسب المعادن المختلفة [27]. لذلك فإن إستخدام الطين ومواده من شأنه أن يحل مشاكل التخلص من الملوثات وكذلك الوصول إلى مواد أقل تكلفة عند معالجة المياه، بسبب التكلفة المنخفضة لإنتاج الطين وليس من الضروري تجديدها [28].

2 - دراسة إحصائية :

الهدف من هذه الدراسة الإحصائية هو معرفة تطور عدد البحوث التي أجريت على الطين والتي أظهرت جميعها كفاءتها في إزالة التلوث إتجاه الأصباغ، وإظهار الإهتمام بهذه الدراسة على المستوى الوطني والدولي، (تمت معاينة النتائج بتاريخ 2021/03/25).



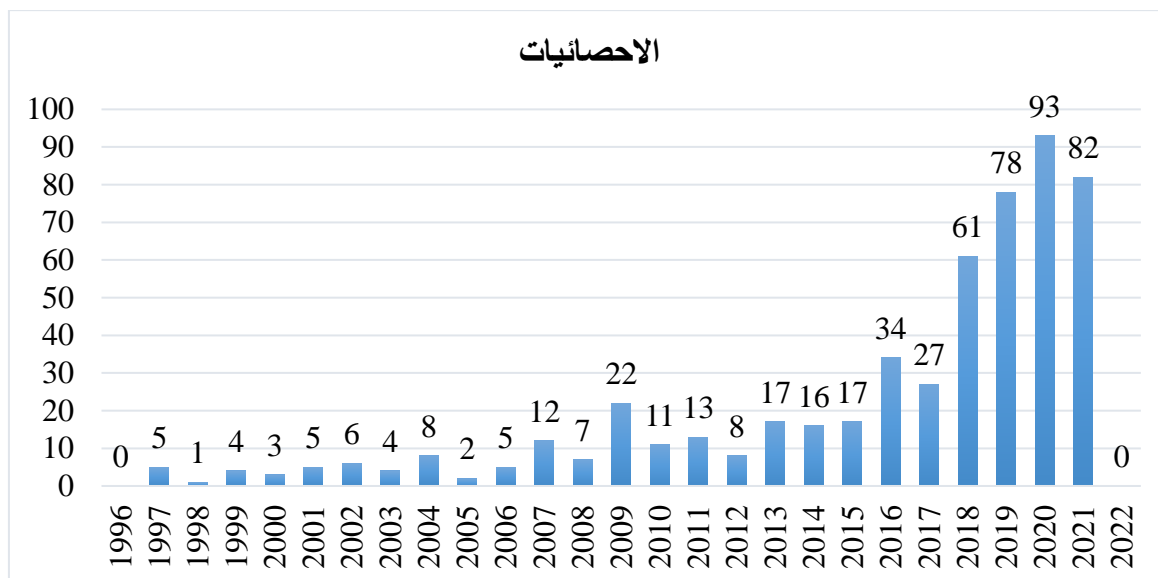
صورة 1 : دراسات بحثية بين 1996 و 2022.

(www.sciencedirect.com / adsorption ; methylene blue ; mineral Clay)

يوضح الرسمان البيانيان 1 و 2 تطور عدد الدراسات (المقالات المنشورة) المتعلقة بالكلمات الرئيسية (الإمتزاز- الطين المعدني - تلوث المياه - أزرق الميثيلين - أحمر الكونغو) في الفترتين المبينتين في الرسم.

بمجموع 3423 و 541 ورقة بحثية على التوالي ، من خلال النتائج يتضح بأن الباحثين يبدون إهتماما بحثيا بالغاً لهذا المجال حيث يتولد هذا الإهتمام من أهمية هذا العائق الذي يواجهه العالم أجمع والذي يقتضي إجراء أبحاث وإيجاد حلول عملية لهذه المشكلة.

تبقى عدد الأبحاث المتعلقة بموضوع الملوثات خاصة العضوية في تزايد مستمر مقارنة بالملوثات الأخرى، نظراً لإنتشار الملوثات العضوية بكثرة في المياه بإعتبار أن مصادرها متعددة وحيوية ومتجددة ويتعامل معها الانسان بكثرة في الحياة اليومية، كما أن التعامل مع الملوثات العضوية مخبرياً لا يتطلب تجهيزات معقدة.



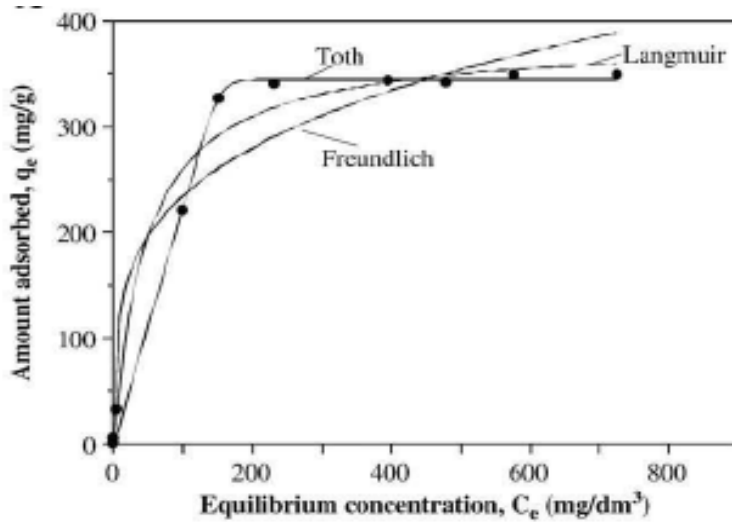
صورة 2: دراسات بحثية بين 1996 و 2022.

(www.sciencedirect.com/adsorption; Congo red; pollution water; mineral clay)

3 - عرض لدراسات سابقة :

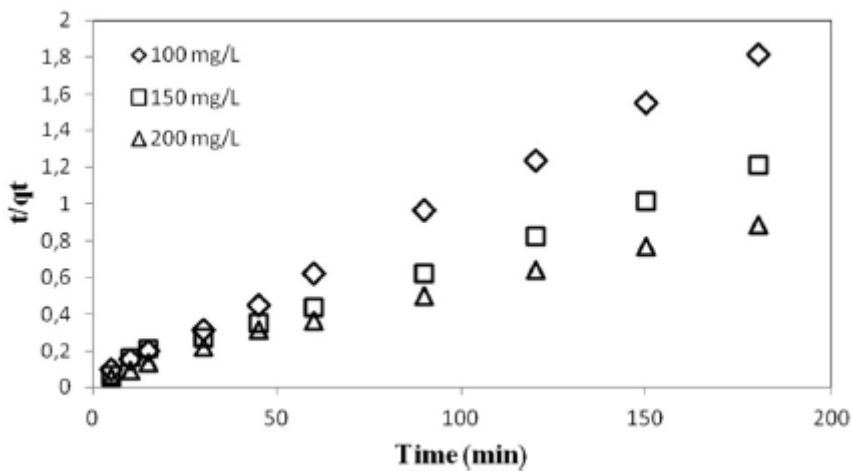
لقد أثارت دراسة سلوك الطين في سياق تفاعل الطين / الملوثات إهتماما كبيرا لدى العلماء لسنوات عديدة ومن الضروري إعطاء لمحة موجزة عن هذا العمل قبل البدء في النظري.

في عام 2010 قام العالم ي.المزدهر وآخرون، بدراسة حول نمذجة التوازن لإمتزاز أزرق الميثيلين على معادن الطين المنشط في المحاليل المائية، يشير هذا العمل إلى إستخدام معدن طيني نشط كماز لإزالة الصبغة الأساسية أزرق الميثيلين في المحاليل المائية. تعمل المعالجة الحرارية عند 300 درجة مئوية لمدة ساعتين والتفعيل الحمضي بحمض النيتريك بمقدار 0.5 مول/ديسيمتر³ تحت ظروف الإرتداد على تحسين قدرة إمتصاص معدن الطين الخام. يتم تحقيق 500 مغ/غ من أزرق الميثيلين كحد أقصى عند التوازن. يتم نمذجة بيانات التوازن رياضيا بإستخدام نماذج إيزوتارم الإمتزاز "فراندليش" Frenlich، "لونغمير" (langmuir)، و"توث" (Touth). أظهرت النتائج المتحصل عليها تتوافق مع نموذج "توث" (Touth) [29].



الشكل 1: إيزوتارم الإمتزاز.

في عام 2015 قام العالم عمر شاهين وآخرون ، بدراسة تعديل بلازما السطوح على طين البنتونيت لتحسين أداء إمتزاز أزرق الميثيلين ، لتحقيق هدف الدراسة تم فحص شروط الإمتزاز وقت تطبيق البلازما وتأثير غاز البلازما ودرجة الحموضة فيما يتعلق بسعة إمتزاز أزرق الميثيلين. تم مناقشة تغيرات في خصائص قبل وبعد المعالجة بالبلازما. يتميز البنتونيت المعالج بالمسح المجهر الإلكتروني (SEM) وتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومساحة السطح (BET) وانحراف الأشعة السينية (XDR). تم تحليل بيانات إمتزاز التوازن بواسطة معادلات لونجمير وفراندلتش ، أظهر متساوي الحرارة لونجمير أفضل توافق مع البيانات التجريبية. حركيات الإمتزاز شبه الدرجة الأولى وشبه الدرجة الثانية يظهر البنتونيت المعالج بالبلازما أكبر سعة إمتزاز تقدر ب 303 ملغ/غ عند درجة حرارة 30 °م [39]



الشكل 2 : منحنى نموذج حركية شبه الدرجة الثانية.

في عام 2019 قامت لمياء دالي يوسف وآخرون، بدراسة إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين الموجبة على "بالليغورسكيت" (palygorskite) الجزائري، تم تمييز المواد الخام بإستخدام حيود الأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والتحليلات الكيميائية. أجريت تجارب حركية لدراسة تأثير زمن التلامس وسرعة التحريك وتركيز الصبغة الأولي وكتلة الممتزازات على عمليات الإمتزاز. تتكون المادة الغنية "بالبالليغورسكيت" أساسا من هذا الطين اللينفي (72%) والكالسيت (19%) وبكميات قليلة من الدولوميت والايلايت والكوارتز بعد 5 دقائق من وقت التلامس عند درجة حرارة الغرفة، وصل تفاعل الإمتزاز لمحلول 50 مل يحتوي على 10ppm من أزرق الميثيلين على 50 ملغ من Cal-pal.

وصلت مادة الامتزاز إلى التوازن 97% من الصبغة الكاتيونية كانت مثبتة. لم يكن لدرجة الحرارة تأثير كبير على إمتزاز أزرق الميثيلين، تشير درجة حرارة الإمتصاص التي تم الحصول عليها إلى تقارب كبير بين الماز والممتز. قد يكون لإستخدام الرواسب الجزائرية الغنية "بالبالليغورسكيت" المدروسة إمكانية كبيرة للتخلص من أصباغ النسيج [34].



صورة 3: عملية نزع الملوثات العضوية.

في عام 2021 قام كل من إسلام شعاري وآخرون، بدراسة إمتزاز وآلية تنشيط المواد الطينية المعالجة بالحمض لإزالة صبغة الصوديوم، حيث تمت معالجة الرواسب الطينية (EL HARIA جبل سطة بحوض قفصة، جنوب غرب تونس) بحمض الكبريت لتحسين خصائص سطحه وقدرته على إمتصاص الصبغة. تم إجراء المعالجة الحمضية عند 60 درجة مئوية، بوقت متفاوت من العلاج من 0 إلى 6 ساعات. تم التحقيق في تأثير التنشيط بإستخدام حيود الأشعة السينية (DRX)، والتحليل الكيميائي، والتحليل الطيفي لتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، ومساحة السطح المحددة (BET)، وسعة التبادل الكاتيوني (CEC). إحتوى الطين الخام على مكونات رئيسية من السميكيتايت والكوالين بالإضافة إلى الكوارتز والفلسبر والكالسيت والدولوميت كشوائب. تم فحص قدرة الطين المنشط على

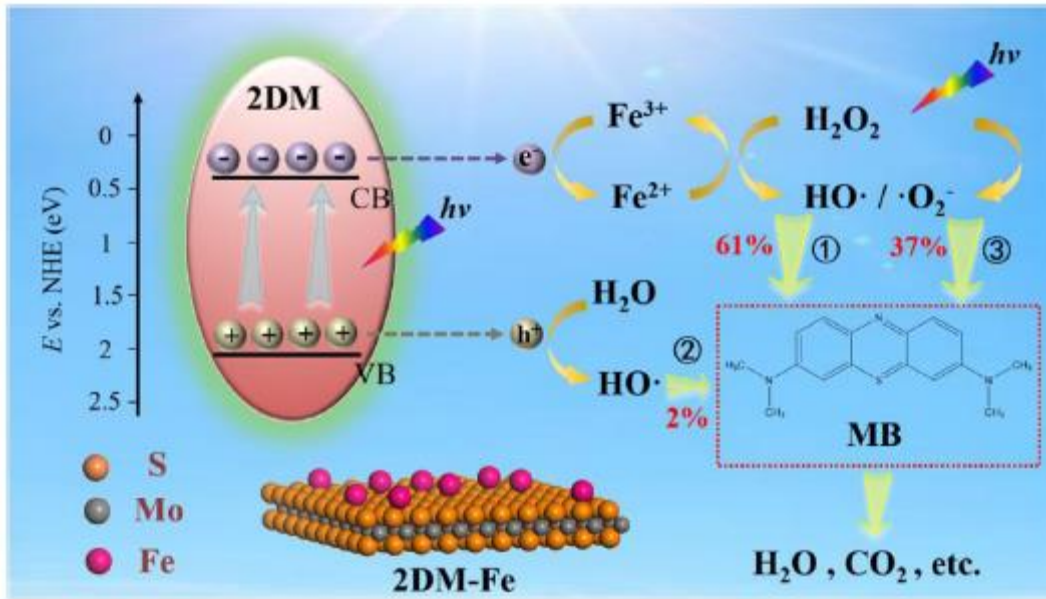
الإمتزاز باستخدام صبغة Leuco-vat الصوديوم كملوث نموذجي. تم تحليل توازن الإمتزاز بواسطة نماذج "لونجمير" و"فراندلتش"، وأوضحت النتائج أن متساوي الحرارة لنموذج "لونجمير" أكثر ملاءمة للبيانات التجريبية.

الجدول 1 : نماذج إيزوتارم الإمتزاز.

الامتزازات		النموذج	
H ₂ SO ₄ -SC	SC		
15.45	12.5	Qm	لونجمير
0.088	0.086	K _L	
0.099	0.98	R ²	
0.13	0.06	X ²	
1.244	1.13	K _f	فراندلتش
1.71	1.94	n	
0.95	0.98	R ²	
1.1	0.96	X ²	

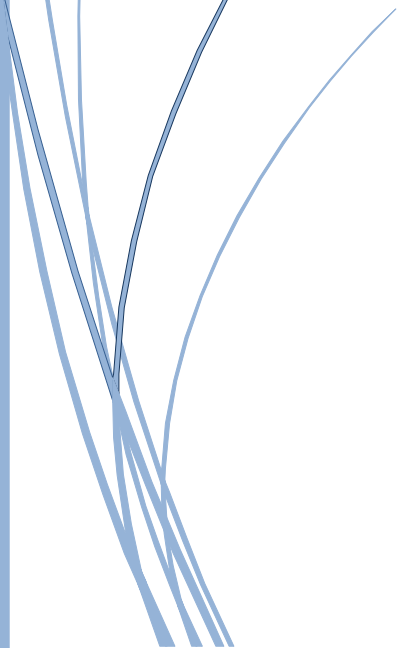
أظهر الطين أعلى معدل كفاءة لإزالة الصبغة (88%) من المواد الخام مع قدرة إمتزاز قصوى تبلغ 15.45 مغ/غ [32].

في عام 2022 قام كل من "تشانغ ليو" (Chang Liu) وآخرون بالتحلل التآزري لأزرق الميثيلين من خلال التحفيز الضوئي وتفاعل فونتون على الموليبيديت ثنائي الأبعاد، في تفاعل فونتون التقليدي أكبر مشكلة هي الإنتاج البطئ لـ ROS (أنواع الأكسجين التفاعلية) بسبب التحويل غير الفعال Fe³⁺/Fe²⁺. في هذا العمل، تم تحضير (2 DM-Fe) واستخدامه كمحفز فونتون غير متجانس لدراسة كفاءة تحلل لصبغة أزرق الميثيلين في وجود الضوء. بالإضافة إلى ذلك أظهر (2 DM-Fe) كفاءة تحلل BM بنسبة 100% تقريبا خلال 5 دورات مع كمية ترشيح طفيفة من أيونات Mo²⁺ و Fe²⁺، مما يعني أن الإستقرار قوي وإعادة الإستخدام في نظام H₂O₂. توفر هذه النتيجة إستراتيجية جديدة لتصميم محفز فونتون المنطقي ولها أهمية كبيرة في معالجة المياه في المستقبل [33].



الشكل 4 : رسم تخطيطي لتحلل BM على 2 DM-Fe.

المراجع



المراجع باللغة العربية :

[1] عامر ، محمد أمين، وسليمان، مصطفى محمود، تلوث البيئة مشكلة العصر ، ط1، دار الكتاب للطبع والنشر ، القاهرة، ص9، 1999م.

[2] القزاز ، اسماعيل ابراهيم و كوريل، عادل عبد المالك ، نظام الإدارة البيئية – مكتبة الراتب العلمية – عمان – الأردن، 2010م.

[3] العاني ، هيفاء عبد، "تحديد الملوثات في مياه الانهار وتأثيرها على البيئة "، بحث مقدم إلى المؤتمر العلمي الأول في تلوث البيئة وأساليب حمايتها " ، 2000م.

المراجع اللغة الأجنبية :

[4] P. Grau, Textile industry wastewaters treatment, Water Science and Technology, 24 , 97-103. 1991.

[5] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 130, 35-47 ,2000.

[6] T. Porada, R. Gade, D. Fassler, K. Günther, Quantum Yield of the TiO₂-Photocatalysed Degradation of Acid Orange 7 ,JOURNAL OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES, 4 , 203-208. 1999.

[7] J. Wu, M.A. Eiteman, S.E. Law, Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater, Journal of environmental engineering, 124 , 272-277,1998.

[8] I. Šafařík, K. Nymburská, M. Šafaříková, Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 69 ,1-4. 1997.

- [9] W. Weber Jr, Adsorption theory, concepts and models, Adsorption Technology, 1-35,1985.
- [10] Zakaria R.M, Hassan I., El-Abd M.Z, El-Tawil Y.A, " Lactic acid removal from wastewater by using different types of activated clay. In: Thirteenth international water technology conference (IWTC) ", Hurghada, vol 13, pp 403–416 , 2009.
- [11] Markovska L., Meshko V., Noveski V., Marinovski M., " Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns ". J Serb ChemSoc, 66:463–475. 2001.
- [12] B. Chen, C.W. Hui, G. McKay, Pore-surface diffusion modeling for dyes from effluent on pith, Langmuir, 17, 740-748. 2001.
- [13] Y.-M. Chen, T.-M. Tsao, M.-K. Wang, Removal of Crystal Violet and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Soil Nano Clays, in: Inter. Conference on Environment Science and Engineering, pp. 252-254,2011.
- [14] W. Tanthapanichakoon, P. Ariyadejwanich, P. Japthong, K. Nakagawa, S. Mukai, H. Tamon, Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires, Water research, 39, 1347-1353,2005.
- [15] M. Valix, W. Cheung, G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, Chemosphere, 56 ,493-501, 2004.

- [16] J.B. Joo, J. Park, J. Yi, Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution, *Journal of hazardous materials*, 168, 102-107. 2009.
- [17] G. Sheng, H. Dong, Y. Li, Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters, *Journal of environmental radioactivity*, 113, 108-115. 2012.
- [18] B.M Das, " Introduction to Geotechnical Engineering, first ed ", Cram101 Inc., Publication and services, 2012.
- [19] S. Guggenheim, R. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays and clay minerals*, 43 255-256. 1995.
- [20] R.L McConnell, D.C Abel," Environmental Geology Today, first ed., Jones and Bartlett Publication, 2015.
- [21] G. Crini, P.-M. Badot, Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters, *Presses Univ. Franche-Comté*, 2010.
- [22] R. Srinivasan, Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011.
- [23] G. Churchman, W. Gates, B. Theng, G. Yuan, Clays and clay minerals for pollution control, *Developments in clay science*, 1 625-675. 2006.

- [24] N. Parekh, J. Poskitt, B. Dodd, E. Potter, A. Sanchez, Soil microorganisms determine the sorption of radionuclides within organic soil systems, *Journal of environmental radioactivity*, 99 , 841-852,2008.
- [25] D.W. O’Connell, C. Birkinshaw, T.F. O’Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource technology*, 99, 6709-6724 ,2008.
- [26] S.M. Rao, T. Thyagaraj, Role of direction of salt migration on the swelling behaviour of compacted clays, *Applied clay science*, 38 129-113 . 2007
- [27] G. Sheng, S. Yang, J. Sheng, J. Hu, X. Tan, X. Wang, Macroscopic and microscopic investigation of Ni (II) sequestration on diatomite by batch, XPS, and EXAFS techniques, *Environmental science & technology*, 45 ,7718-7726. , 2011.
- [28] S. Yang, J. Hu, C. Chen, D. Shao, X. Wang, Mutual effects of Pb (II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions, *Environmental science & technology*, 45 3621-3627, 2011.
- [29] El Mouzdahir Y, Elmchaouri A, Mahboub R, Gil A, Korili S. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*;250:335-8. 2010.
- [30] Şahin Ö, Kaya M, Saka C. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*;116:46-53. 2015

[31] Youcef LD, Belaroui LS, Lopez-Galindo A. Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. *Applied Clay Science*;179:105145. 2019.

[32] Chaari I, Medhioub M, Jamoussi F, Hamzaoui AH. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. *Journal of Molecular Structure*;1223:128944. 2021.

[33] Liu C, Yang B, Chen J, Jia F, Song S. Synergetic degradation of Methylene Blue through photocatalysis and Fenton reaction on two-dimensional molybdenite-Fe. *Journal of Environmental Sciences*;111:11-23. 2022.

ورقة بيضاء

الفصل الثاني:

عموميات حول الإمتزاز
والأصبغة

1- مقدمة :

الأنشطة الصناعية تولد تلوثا كبيرا في الحياة اليومية، وينتج عنها تدهور في النظام البيئي (ecosystem)[1]. ومن أنواع التلوث نجد تلوث المياه في صورة متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية أو المنظفات أو المبيدات وغيرها، كما تتلوث مياه الأنهار بالأصبغة الناتجة من مصانع النسيج. بما أن مياه الفضلات الصناعية مصدر رئيسي من مصادر تلوث المياه أصبح من الضروري معالجتها [2]. ومن أهم الطرق لمعالجتها طريقة الإمتزاز، تعتبر هذه الطريقة أداة مفيدة لتنقية الماء الملوث وفصل أي مادة غير مرغوب فيها.

2- تعريف الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. ويصاحب الإمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة (ΔG) والأنتروبي (ΔS) للسطح الذي يحدث عليه، لأن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب إرتباطها بذرات السطح. ويترتب على تناقص الطاقة الحرة والأنتروبي في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري (ΔH) بموجب العلاقة التيرموديناميكية التي تربط الكميات الثلاثة معا في درجة حرارة معينة وهي كما يلي :

$$1-II \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

تسمى المادة التي تعاني الإمتزاز على السطح بالمتززة، كما يسمى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالماز [3].

الإمتزاز هو ظاهرة تحدث عندها تراكم مادة في السطح البيئي بين طورين (غاز_صلب، سائل_غازي، سائل_صلب، سائل_سائل، صلب_صلب). يتعلق الامتزاز بقوى التجاذب والطبيعة والشدة المسؤولة عن تماسك الاطوار المتكاثفة (السائلة او الصلبة) [4].

3- أنواع الإمتزاز:**1-3 إمتزاز كيميائي: Chemical adsorption.**

ينتج الإمتزاز الكيميائي عن قوى الربط الكيميائي أكبر من قوى فاندر فالس. حيث يتم تكوين روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز [5]. يمكن أن تكون هذه الروابط تساهمية أو أيونية. يحدث عند درجات الحرارة العالية كما يتضمن روابط قوية التي تتطلب طاقة تنشيط [6]. ويؤدي الإمتزاز الكيميائي على تكوين طبقة أحادية الجزيء على سطح المادة الصلبة .

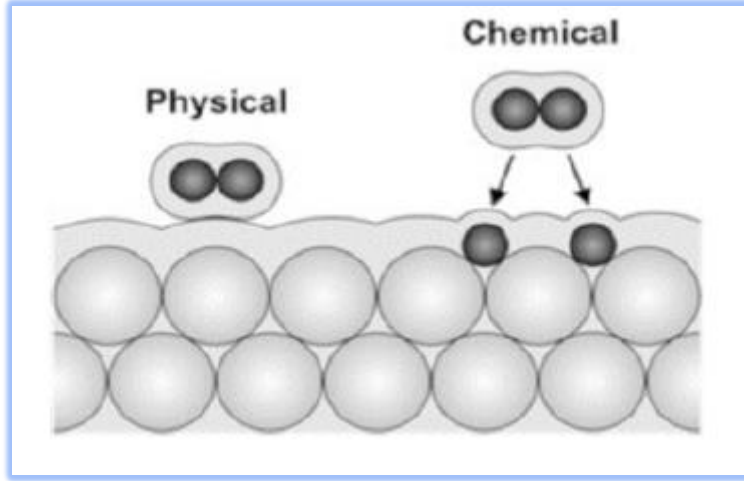
3-2 إمتزاز فيزيائي: physical adsorption.

الإمتزاز الفيزيائي يحدث في درجة حرارة منخفضة، تمتص الجزيئات عدة طبقات (متعدد الطبقات). يتم تثبيت الماز على سطح المادة الصلبة بشكل أساسي عن طريق القوى الكهروستاتيكية، مثل: ثنائي الأقطاب، روابط "فاندر فالس" و أحيانا الروابط الهيدروجينية [7].

4 - مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي :

جدول 1-2: نقاط الإختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [8].

الإمتزاز الكيميائي	الإمتزاز الفيزيائي
الروابط بين المادة الممتزة والسطح الماز عبارة عن روابط كيميائية قوية تتضمن انتقال الإلكترونات	الروابط بين المادة الممتزة والسطح الماز عبارة عن روابط طبيعية وضعيفة
انتقائي	غير انتقائي
الطاقة الحرارية للإمتزاز تتراوح بين 40-400 kJ/mol	الطاقة الحرارية للإمتزاز 40 kJ/mol
يحتاج الوقت الكافي لحدوث التفاعل أي يمكن أن يكون سريع أو بطيء.	يكون لحظي ولا يحتاج إلى وقت كبير للوصول إلى حالة الاتزان (قد يحدث في جزء بالمائة من الثانية).
لا يتم بطريقة عكسية فالطبقة الممتزة لا يمكن إزالتها بالطرق العادية إلا بالمعالجة الكيميائية.	يتم بطريقة إنعكاسية.
يحدث عند درجات حرارة تزيد عن درجات غليان المادة الممتزة.	يحدث في درجات حرارة تقل أو تقترب من درجات غليان المادة الممتزة.
يحدث عند درجات حرارة عالية ويقل بزيادتها.	يحدث عند درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع.
يحدث فقط في المسافات الفعالة.	يحدث على كامل مساحة السطح المتبادل.
تتكون طبقة جزيئية واحدة كحد أقصى.	تتكون طبقة أو عدة طبقات جزيئية على السطح الماز.



الشكل 1 : مخطط حدوث التفاعل الفيزيائي والكيميائي على السطح [9].

5- العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز :

تعتمد عملية الإمتزاز على عدة عوامل أهمها:

1-5 طبيعة ومساحة السطح الماز:

يعتبر الإمتزاز من الظواهر السطحية التي تعتمد على مساحة السطح المعرض للإمتزاز، فإذا كانت مساحة السطح كبيرة فإن الفعالية تزيد، بالإضافة إلى حجم وتوزيع المسامات على السطح من حيث الإنتظام والتجانس وعدمه، كما يعتمد على حجم الجزيئة الممتزة وأشكال المسام ومقاساتها، كما يتأثر الإمتزاز بشحنة السطح والشحنة الغالبة عليه لوجود المجاميع القطبية على السطح ومن الجدير بالذكر أن مساحة سطح الجسم الماز يصعب تعيينها، وقد أستخدم على إعتبار أن كتلة الماز هي مقياس المساحة المتاحة.

2-5 تأثير الممتز:

للحصول على إمتزاز جيد يجب تحقيق ألفة بين الصلب والمذاب بصفة عامة، المواد الصلبة القطبية تمتاز بالأفضلية على الأجسام القطبية الأخرى، على العكس الصلب غير القطبي يمتاز بالأفضلية للمركبات غير القطبية، إضافة لذلك ألفة المواد تزداد وفقا لكتلة الممتز [10].

3-5 درجة الحرارة:

عملية الإمتزاز هي عملية ناشرة للحرارة عموماً وبالتالي يجب أن يكون أفضل عند خفض درجة الحرارة في الإمتزاز الفيزيائي ورفعها في الإمتزاز الكيميائي، فالإمتزاز متعلق بشكل كبير بدرجات الحرارة.

4-5 درجة الحموضة pH:

درجة الحموضة في بعض الأحيان لها تأثير كبير على خصائص الإمتزاز وفي معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة لل pH، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على إمتزاز المواد الحمضية [11].

5-5 سرعة الرج:

تعتبر سرعة الرج عامل مهم في عملية الإمتزاز حيث تساهم في توزيع المادة الممتزة على السطح الماز حيث تحدد الحد الأقصى للإمتزاز [12].

6- آلية الإمتزاز:

الإمتزاز هو تقنية يتم تطبيقها في عدة مجالات ومن بينها إزالة الأصبغة من المحاليل المائية، عملية الإمتزاز ناتجة بشكل عام عن قوى كيميائية وفيزيائية متعددة التي تحدث وذلك في حالة الإمتزاز الصلب السائل وهذا ما يميز لنا عدة آليات للإمتزاز نذكر منها :

6-1 قوى فاندر فالس :

تجاذب ثنائي القطب ثنائي القطب يحدث بين الذرات أو الجزيئات بفضل الإضطرابات الكهربائية منخفضة الشدة، هذا النوع من القوى له أهمية كبيرة وذلك في إمتزاز المركبات العضوية ويعرف بإمتزاز التبادل الأيوني [13].

6-2 قوى كولوم:

هي قوى إلكتروستاتيكية ناتجة من إختلاف الشحنة (متعاكسة) بين السطح الصلب المشحون والمادة الممتزة يمكن أن تكون الشحنة سطحية نتيجة الإستبدال متماثل أو إضافة بروتون أو نزع بروتون من المجموعات الوظيفية السطحية تحت تأثير درجة الحموضة. ويتجلى هذا النوع من القوى بشكل رئيسي في إمتزاز الأيونات غير العضوية والجزيئات العضوية المتأينة يعرف الإمتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي [14].

3-6 الروابط الهيدروجينية :

هي رابطة تنتج بين الجزيئات وذلك بين ذرة الهيدروجين أقل كهروسالبية وذرة أخرى أكثر كهروسالبية، ويعرف الإمتزاز بإستعمال الزوج الإلكتروني [15].

7- نماذج إيزوتارم الإمتزاز:

يمكن وصف عملية الإمتزاز بإستخدام إيزوتارم الإمتزاز، لهذا فإن الإيزوتارم هو تمثيل بياني يربط بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة في المحلول عند الإتزان، يتم الحصول على التمثيل من نتائج الإختبارات العملية التي أجريت في درجة حرارة ثابتة، يتم حساب كمية المادة الممتزة بإستخدام المعادلة التالية [16]:

2-II

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

C_0 : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (مغ/ل).

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (مغ/ل).

V : حجم المادة الممتزة (ل).

m : كتلة المادة الممتزة (غ).

qe : كمية المادة الممتزة (مغ/غ).

تم تطوير العديد من النماذج الرياضية لوصف تفاعلات الممتز/الماز. وفي دراستنا استخدمنا ثلاثة نماذج، نموذج فريندلنش ونموذج لونجمير ونموذج تيمكن.

1-7 إيزوتارم فريندلنش: Isotherme Freundlich .

وهي معادلة تجريبية تحدث على سطح الممتزات غير المتجانسة مع مواقع الإمتزاز الخاصة به في مستويات الطاقة متفاوتة ومتعددة الطبقات، ويعبر عن معادلته كالتالي [17]:

3-II

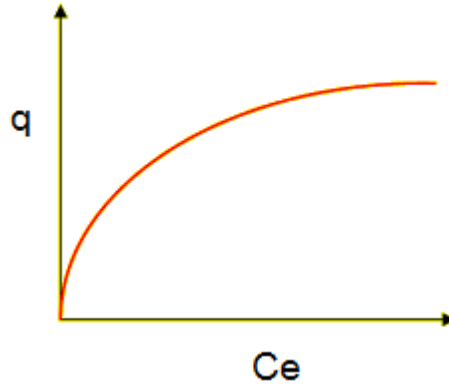
$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

حيث:

- q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (مغ/غ).
- K_f : ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز.
- C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (مغ/غ).
- n : عامل عدم التجانس.

حيث تتعلق K_f بسعة الإمتزاز ، بينما $1/n$ تتعلق بكثافته عند [48] :

- $n=1$: يكون الامتزاز خطي أي لا يوجد تفاعل بين الأنواع الممتزة.
- $1/n < 1$: يكون الإمتزاز جيد أي تظهر مواقع إمتزاز جديدة.
- $1/n > 1$: يكون الامتزاز غير جيد أي روابط إمتزاز ضعيفة.



الشكل 2: منحنى لنموذج فريندلتش الكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الإمتزاز.

2-7 إيزوتارم لونجمير: Isotherme langmuir.

وهي نظرية أساسية اقترحت من طرف لونجمير سنة 1918، لإمتزاز المذاب على المادة الصلبة، وهو نموذج بسيط يعتمد على الفرضيات التالية [49]:

- ❖ تشكيل طبقة واحد فقط أحادية الجزيء على المادة الصلبة.
- ❖ جميع المواقع النشطة المتكافئة.
- ❖ يمكن لكل موقع أن يمتز جزيء واحد فقط من المذاب، أي إمتزاز طبقة واحدة.
- ❖ لا يوجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة.

وتكون معادلة لونجمير كالاتي [20]:

$$4-II \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

حيث:

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن (مغ/ل).

K_L : ثابت توازن لونجمير (ل/مغ).

q_e : كمية المادة الممتزة عند التوازن (مغ/غ).

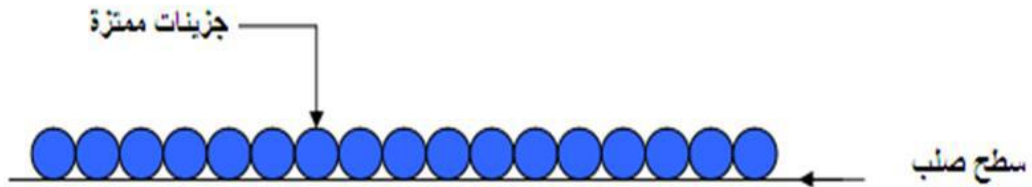
q_{max} : السعة العظمى للإمتزاز (مغ/غ).

ويتم تحديد خصائص إيزوتارم لونجمير بواسطة عامل الفصل R_L [21]:

$$5-II \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

حيث إذا كان :

- $R_L = 0$: الإمتزاز غير عكوس.
- $R_L = 1$: الإمتزاز خطي.
- $R_L < 1$: شروط الإمتزاز جيدة.
- $R_L > 1$: شروط الإمتزاز غير جيدة.



الشكل 3 : إمتزاز أحادي الطبقة.

3-7 إيزوتارم تيمكن Isotherme Temkin

هذا النموذج ينص على أن حرارة الإمتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل حيث هذا الإختلاف يكون إما :

✚ إختلاف يتعلق بتجانس السطح.

✚ تفاعل بين الجزيئات جانبيا.

ومعادلة تيمكن كالاتي :

$$6-II \quad q_e = \beta \ln(K_T) + \beta \ln(C_e)$$

حيث:

$$\beta = \frac{R T}{b_T}$$

✚ K_T : ثابت التوازن الموافق لأقصى طاقة رابطة (ل/غ).

✚ b_T : ثابت تيمكن متعلق بحرارة الإمتزاز (جول/مول).

✚ R : ثابت الغازات المثالية ($R=8.314$ جول/مول.كلفن)

✚ T : درجة الحرارة بالكلفن.

يتم تحديد هذه الثوابت من تقاطع q_e مع $\ln(C_e)$ [22].

8- حركية الإمتزاز :

1-8 نموذج حركية شبه الرتبة الأولى :

في حالة التفاعل شبه الرتبة الأولى، سرعة الإمتزاز تتناسب طرديا مع $(q_e - q_t)$ وبالتالي يمكن وصفها بالعلاقة التالية [23]:

$$7-II \quad \frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

✚ K_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (دقيقة⁻¹)

✚ q_e : سعة الامتزاز عند التوازن بوحدة (مغ/غ).

✚ q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t بوحدة (مغ/غ).

نكامل العلاقة السابقة من أجل شروط محددة: $q_t = q_t$ عند $t = t$ و $q_t = 0$ عند $t = 0$ وتصبح:

$$8-II \quad \ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

بعض الكتاب إقترحوا تحديد ثابت السرعة الإجمالي إنطلاقاً من المعادلة التالية:

$$9-II \quad \ln \left[\frac{1 - (C_0 - C_t)}{(C_0 - C_e)} \right] = -K_0 t$$

C_0 : التركيز الابتدائي (مغ/ل).

C_e : التركيز عند التوازن (مغ/ل).

C_t : التركيز عند لحظة t (مغ/ل) و t : الزمن بوحدة (دقيقة).

K_0 : ثابت السرعة الإجمالي (دقيقة⁻¹).

2-8 نموذج حركية شبه الرتبة الثانية :

سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلقة بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند

التوازن، حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة [24]:

$$10-II \quad \frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (دقيقة⁻¹).

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن بوحدة (مغ/غ).

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t بوحدة (مغ/غ).

نكامل العلاقة السابقة من أجل الشروط محددة : $q_t = q_t$ عند $t = t$ و $q_t = 0$ عند $t = 0$ تصبح:

$$11-II \quad \frac{1}{(q_e - q_t)} = K_2 t + \frac{1}{q_e}$$

3-8 نموذج الإنتشار داخل الجزيئات:

بصفة عامة، هناك أربع خطوات في عملية الإمتزاز للمواد الصلبة المسامية كما يلي [25]:

- نقل المذاب من المحلول نحو طبقة محدودة محيطية بالجسيمات.
- نقل المذاب من طبقة محدودة نحو سطح الماز.

- نقل المذاب الى مواقع المواز: نشره في الميكرو والماكرو بور.
 - التفاعلات بين جزيئات المذاب ومواقع السطح النشطة : الإمتزاز، التثقيب و الترسيب.
- غالبا ما يتم تقديم التعبير الحركي للإنتشار داخل الجزيئات بالمعادلة التالية [26]:

12-II

$$q_t = K_{int} \times t^{\frac{1}{2}}$$

حيث:

K_{int} : هو ثابت الإنتشار داخل الجسيمات.

9- تطبيقات الإمتزاز [27]:

- عمليات الإمتزاز مفيدة في إجراء الحفز غير المتجانس.
- الكروماتوغرافيا : هي تقنية تستخدم لفصل محتويات المحلول عن طريق عملية الإمتزاز جزئي أو إختياري، تعتمد على سرعة ومدى الإمتزاز على سطح الماز، وتختلف باختلاف مكونات الخليط الموجود في المحلول.
- التبادل الأيوني.
- تحليل المياه.
- المواد المبللة للأسطح والمنظفات الصناعية: تستخدم المواد المبللة للأسطح الصلبة للمساعدة في إنتشار السائل خاصة الماء على سطح كاره للماء.
- صمد المياه (الأقمشة التي لا ينفذ منها الماء).

10-الأصبغ :

1-10 تعريف الأصبغ :

هي مركب قادر على الإرتباط بطريقة ما مع الألياف المراد صباغتها مانحا لها اللون، ويكتسب المركب الكيميائي اللون عندما يمتلك القدرة على إمتصاص حزمة ما من الطيف المرئي وعكس الباقي. ويذكر الدكتور "هنريش زولينغر" في كتابه كيمياء اللون : يعتمد ظهور اللون على مجموعة من العوامل الفيزيائية والكيميائية وجزء من الطيف الذي يراه الانسان في مجال من أطوال الموجة من 400_700 نانومتر، ويمكن للغازات أو السوائل من المواد الصلبة إمتصاص كامل الضوء أو عكس قسم منه لينفذ عبر الغازات أو السوائل أو المواد الصلبة الزجاجية [28].



صورة 1: صورة تعبيرية لبعض الأصبغة التجارية.

2-10 تصنيف الأصباغ :

تصنف الأصبغة حسب تكوينها وتركيبها الكيميائي، أو حسب إستعمالها على النسيج، إن التصنيف الأول ذو قيمة نظرية بالنسبة للكيميائي ولكنها أقل أهمية بالنسبة للصبغ والذي يكون مهتما بشكل أساسي بتفاعل الصباغ مع القماش أو النسيج أو الألياف المراد صبغها [28].

1-2-10 التصنيف الكيميائي :

إن التكوين والتركيب الكيميائي للأصبغة متنوع جدا بحيث أنه من الصعب تصنيفها إلى مجموعات متميزة. وتصنف الأصبغة حسب الأصبغة التالية:

1- أصبغة النيترو، 2- أصبغة النيتروزو، 3- أصبغة الأزو 4- أصبغة ثنائي فينيل الميثان، 5- أصبغة ثلاثي فينيل الميثان، 6- أصبغة الكانزين، 7- أصبغة ثنائي فينيل أمين، 8- الأصبغة الحلقية المتجانسة، 9- أصبغة الحوض، 10- أصبغة الانثرا كوينويد، 11- أصبغة الكبريت، 12- أصبغة الفثالوسيانين.

2-2-10 تصنيف الأصبغة حسب الإستعمال [28].

1- أصبغة الحمض :

هي أملاح الصوديوم لحموض السلفونيك والنيتروفينولات، تصبغ الأنسجة والأقمشة الحيوانية مباشرة ولكن ليس النباتية بحيث تستعمل بشكل واسع على الحرير والصوف.

2- أصبغة القاعدة :

وهي أملاح الأسس (القواعد) الملونة مع حمض هيدروكلور أو كلور الزنك، وهي تستعمل غالبا على القطن والحريير.

3- الأصبغة المباشرة :

الأصبغة المباشرة التي لا تحتاج إلى مرسخ وهي تصبغ الأنسجة (الألياف) الحيوانية والنباتية مباشرة.

4- الأصبغة المرسخة :

هي لا تصبغ الألياف الحيوانية والنباتية مباشرة، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصباغ حمضي فيجب أن يكون المرسخ قاعدي والعكس.

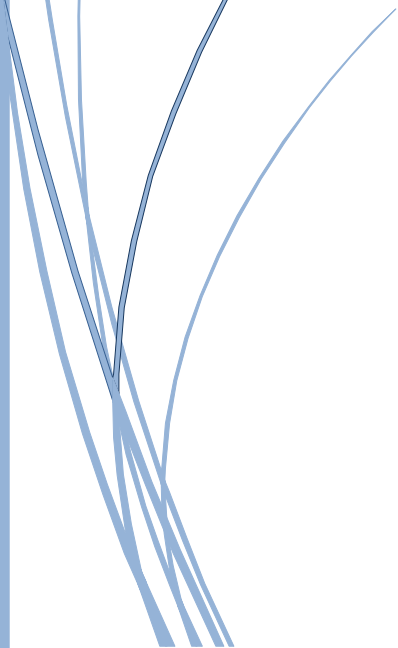
5- أصبغة الحوض :

هذه الأصبغة تكون غير ذوابة في الماء، وهي تصبغ كل من الأنسجة الحيوانية والنباتية مباشرة.

الجدول 2 : جدول تلخيصي لمختلف الأصبغة [28].

الصبغ	مethyl orange	Azo Carmine B	Coomassie Brilliant blue G250	Tartrazine	calcon	Eriochrome	Solamine Red 4BL	Bismarck Brown Y(G)	Methylene blue	Black 5	Red 120	Morin
النوع	AZO	Azo	triphenyl	Azo	Azo	Azo	diazo	diazo	thiazine	diazole	diazo	quinone
فهرس اللون	13025	50090	42655	19140	15705	16680	29065	21010	52030	20505	25810	75660
λ_{max}	466	516	582	427	539	529	508	433	664	598	535	407
Ci	4.8	9.9	2.1	2	11	5	3.1	1.8	2.6	3.2	5.1	7
A	0.014	0.240	0.3	0.010	0.037	0.035	0.112	0.239	0.12	0.06	0.006	0.048
pH	3.27	6.05	6.86	3.52	5.35	4.03	5.79	5	6.7	3.54	3.9	4.99
ϵ	0.24	0.07	0.42	0.51	0.07	0.42	0.37	0.25	0.68	0.31	0.3	0.12

المراجع



المراجع باللغة العربية :

- [2] ه.جاسم، دراسة ومقارنة إمتزاز الصبغتين الكونكو الأحمر والجننتين البنفسجية على سطح الصفصاف، مجلة القادسية للعلوم الصرفة ، العدد 1 ، 2015م.
- [3] أ.د.محمد مجدي واصل اسس كيمياء السطوح ، ص9، 2007م.
- [9] م. م. عبدالله ، " كيمياء الحفز والسطوح "، جامعة الأزهر -كلية العلوم- ص 11 – 124 ; 2004 .

المراجع باللغة الأجنبية :

- [1] Cherfaoui N, Djebri R. Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycedre: Université de Bouira; 2017.
- [4] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries, isolées des rejets de tannerie de la ville de Fes .Thèse de 3ème Cycle. Faculté des Sciences Dhar El Mahraz. Fes, 1996.
- [5] Borhane G. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. 2017.
- [6] Calvet R. MISE au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. IV: consequences des phenomenes d'apsorption. 1980.
- [7] Alain M , les argiles par la pratique , cristalochimie , mineralogie , geologie , vuibert, paris. 2013.
- [8] I.Y.R. Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen, Lad. Invest., 30, 35-42 ,1978.

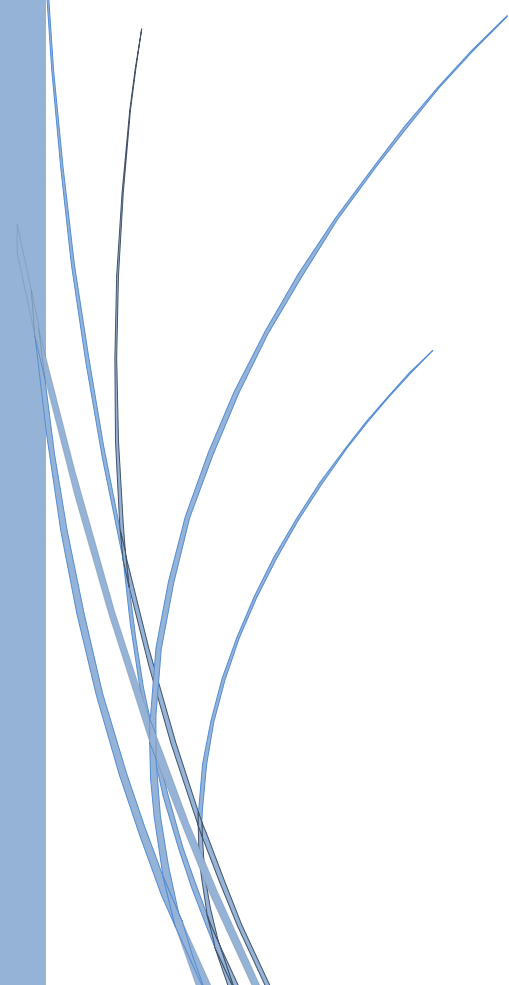
- [10] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse: Côte d'Azur; 2016.
- [11] Masschelein WJ. Processus unitaires du traitement de l'eau potable: Cebedoc; 1996.
- [12] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse: Côte d'Azur; 2016.
- [13] Tsai W, Chang Y, Lai C, Lo C. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science* 29:149-54; 2005.
- [14] Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59:171-7;2004.
- [15] Wang L, Wang A. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials* 160:173-80;2008.
- [16] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes: University of Souk Ahras; 2013.
- [17] GUESMIA S. L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite 2015.
- [18] Pathania D, Sharma S, Singh P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry* 10:S1445-S5;1,2017.
- [19] GHALI S. Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olive. Utilisation dans le traitement des eaux. 2008.

- [20] Mar K, Karnawati D, Putra D, Igarashi T, Tabelin C. Comparison of Arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from Indonesia. *Procedia Earth and Planetary Science* 6:242-50;2013.
- [21] Allahdin O. Élimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement: Aspects texturaux, physicochimiques, (électro) cinétiques et thermodynamiques: Lille 1; 2014.
- [22] Javier Paul., Montalvo Andia., Lidia Yokoyama., and Luiz Alberto Cesar . Teixeira," Study of the Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Boron Removal from Waters with Commercial Magnesium Oxide ",*International Journal of Chemical Engineering (Hindawi)*,page 4 ,2018.
- [23] Khan SA, Khan MA. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management* ;15:271-82,1995.
- [24] Ho Y, McKay G. Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. *Adsorption science & technology*;16:243-55 ,1998.
- [25] Xiaol Yuan., Wentang Xia., Juan An., Jianguo Yin., Xuejiao Zhou and Wenqiang Yang ," Kinetic and Thermodynamic Studies on the Phosphate Adsorption Removal by Dolomite Mineral". *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*. page 2. 2015.
- [26] Yadam Guo and Yuan yuan . Liu." Adsorption Properties of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Thermal Modified Rectorite" .*Journal of Dispersion Science and Technology*.Lincoln. page 1356,2015.
- [27] Stéphanie Marsteau et Nicole Pellieux." Traitement Des Gaz Dangereux Capté Sur Les Lieux De Travail" .*Institut National de Recherche et de sécurité*. page 4,5 ;2006.

[28] Galindo C, Jacques P, Kalt A. Total Mineralization of an Azo Dye (Acid Orange 7) by UV/H₂O₂ Oxidation. Journal of Advanced Oxidation Technologies 4:400-7; 1999.

ورقة بيضاء

الجزء التطبيقي



الفصل الثالث:

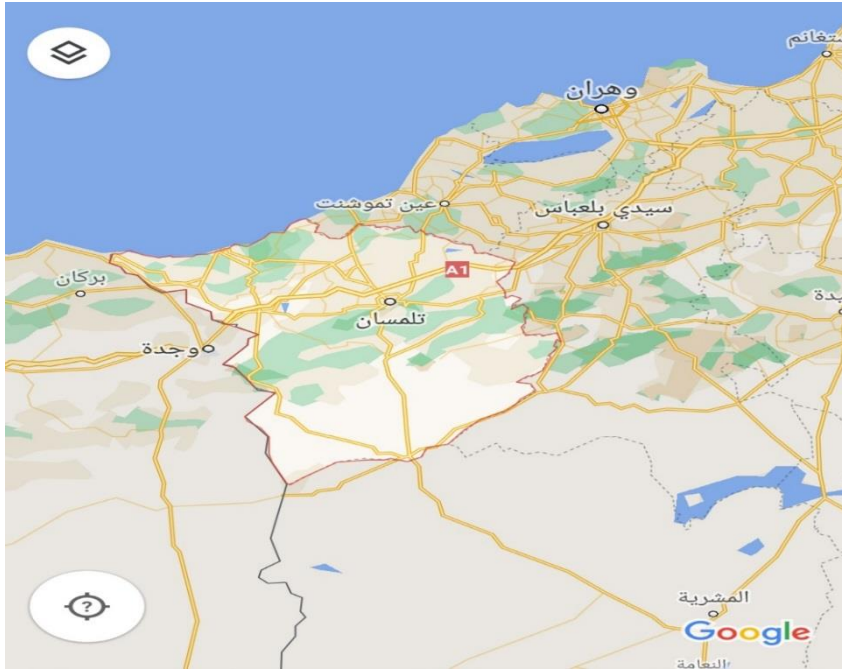
الأجهزة والطرق

في هذا الفصل يتم تحديد موقع و خصائص طين منطقة عين عجرود بولاية تلمسان، ثم تنقية الطين عبر مرحلتين للحصول على عينة ذات قطر (2 ميكرومتر)، وكذلك دراسة تحسين العوامل المؤثرة للحصول على أعلى نسبة إزالة.

1- وصف منطقة الدراسة :

1-1 الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة :

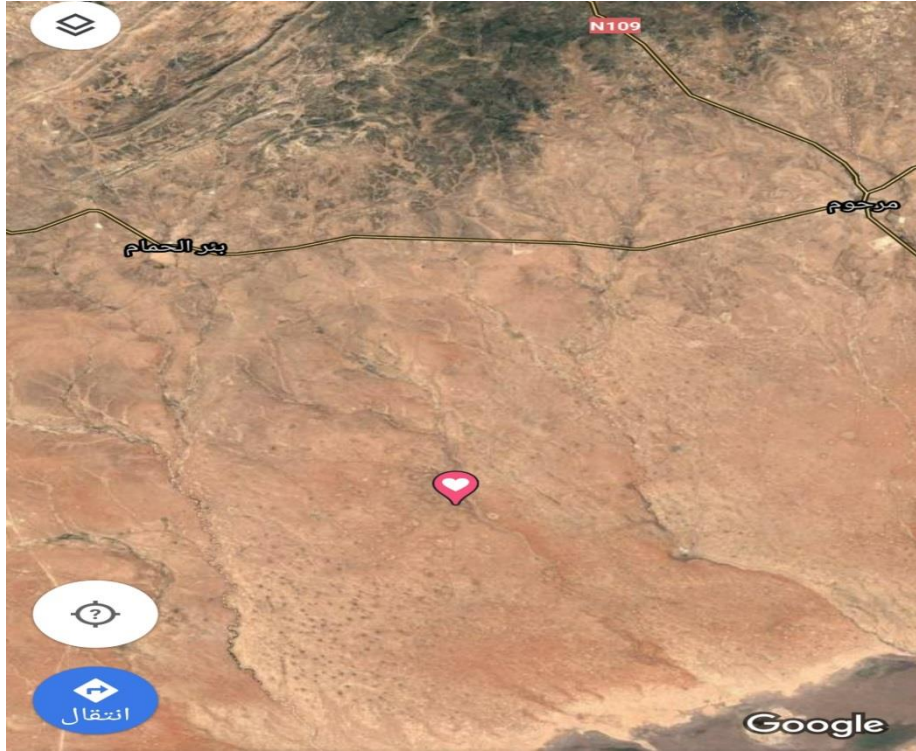
تقع ولاية تلمسان شمال غرب الجزائر يحدها شمالا البحر الأبيض المتوسط وجنوبا ولاية النعامة وشرقا ولايتي عين تيموشنت وسيدي بلعباس وغربا المغرب [4].



الصورة 1 : الموقع الجغرافي لولاية تلمسان.

1-2- مكان أخذ العينة :

أخذت عينة الطين من منطقة عين عجرود بولاية تلمسان، وذلك وفق الإحداثيات التالية (”’’ 49’06’N 42’04’E) والشكل التالي يوضح ذلك :



الصورة 2 : الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة.

2-تحضير ودراسة خصائص الطين المعدني :

1-2 تحضير الطين المدروس:

من أجل الحصول على طين معدني ذي قطر 2 ميكرو متر، نستخدم الطريقة التي أقرها المؤتمر الدولي لعلوم الأرض وهي طريقة الماصة (Méthode de pipette) والتي تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس، أما الجزء العملي الذي بنيت عليه هذه الطريقة هو تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن وذلك بعد تقدير الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة وهو 7 ساعات و43 دقيقة، على عمق L والذي يبينه قانون "ستوكس" [2]:

1-III

$$t = \frac{L}{3600} r^2$$

حيث:

+ t: الزمن اللازم لسقوط الحبيبة (الثانية).

+ L: عمق سقوط الحبيبة من السطح (سم).

+ r: نصف قطر الحبيبة (ميكرومتر).

الأجهزة و المواد المستعملة :

- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- مخبار مدرج 1 لتر.
- خراطيش تصفية تجارية قطر ثقبها 5 ميكرو متر مصنوعة من (polypropylène)
- ذات الشفرة (A4260270P).
- ماصة سعتها 10 مل.
- جهاز الطرد المركزي.
- ميزان إلكتروني حساس.
- ماء أوكسجيني (H₂O₂) (6%).
- محلول موقى (أسيتات الصوديوم + أسيتات الأستيك).
- محلول كالجون (هكسا ميثا فوسفات الصوديوم).

1-1-2 المعالجة الأولية :

الهدف من هذه الخطوة هو التخلص من التكتلات الصلبة الكبيرة، وتتم عبر مراحل :

✓ طريقة العمل :

- إذابة كمية معتبرة من الطين الخام في كمية معتبرة من الماء المفلتر، ونتركه لمدة 24 ساعة.
- نمرر المزيج على خراطيش تصفية ذات قطر 5 ميكرو متر باستعمال مضخة.
- تم نترك الخليط ليتسب فترة معينة، حتى يصبح المحلول شفاف عندها يسحب الماء، ثم يجفف الطين الراكد.



الصورة 3 : خراطيش تصفية تجارية.

- يتم غسل الطين الراسب 3 مرات بالماء المفلتر، يفرغ في بيشرات بكميات متساوية.
- يتم غسل الطين بالماء الأوكسجيني والماء المفلتر بالتناوب وآخر مرة يغسل بالماء المقطر.
- يترك الطين الناتج ليحجف في مساحات واسعة (تجفيف طبيعي).

2-1-2 المعالجة الكيميائية :

بعد الحصول على الطين الجاف يوضع 20 غ منه في بيشر يضاف إليه 400 مل ماء مقطر مع الرج في جهاز الخلاط المغناطيسي ثم نضيف المحلول الموقى 40 مل ذا درجة حموضة pH=4.6-4.8 ويترك لمدة 24 ساعة من أجل نزع الكربونات. يغسل الناتج جيدا 3 مرات بالماء المقطر.

بعد الحصول على الطين يوضع 20 غ منه في بيشر سعة 1ل ثم يضاف إليه 60 مل من الماء الأوكسجيني 6% مع الرج لمدة 10 دقائق بسرعة 3000 دورة في الدقيقة يوضع البيشر على سخان بدرجة حرارة 80 °م لمدة 5 دقائق، يلاحظ حدوث فوران وإنطلاق غاز نتيجة لأكسدة المواد العضوية ويدل الإنتهاء بتوقف الفوران ، يترك ليبرد ثم نضيف الماء المقطر حتى 500 مل.

يضاف إليه 15 مل من هيكسا ميثا فوسفات الصوديوم ذي تركيز 12% (مادة مشتتة) مع الرج لمدة 10 دقائق بسرعة 3000 دورة في الدقيقة، نكمل بالماء المقطر حتى حجم 1 لتر مع الحرص على عدم التحريك، يترك المزيج لمدة 7 ساعات و43 دقائق.

بعد إنتهاء هذا الوقت يسحب المزيج العلوي (10 سم من السطح) بواسطة ماصة وغسله جيدا من 6 إلى 7 مرات بالماء المقطر وذلك بعد تمريره في جهاز الطرد المركزي بسرعة 4500 دورة في الدقيقة لمدة 25 دقيقة، ويترك الطين المتحصل عليه ليحجف في درجة حرارة الغرفة مع الإحتفاظ به بعيدا عن ملوثات الجو.



الصورة 4 : جهاز الطرد المركزي SIGMA .

2-2 دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين:

1-2-2 حيود الأشعة السينية XRD :

حيود الأشعة السينية هي تقنية تهدف إلى وصف المواد البلورية بحيث توفر معلومات عن الهيكل والمظهر المميز للبلورة والمعلومات الهيكلية الأخرى مثل متوسط حجم الحبيبات، التبلور، عيوب البلورات وكذلك تحديد الأطوار الكيميائية المختلفة التي قد تكون موجودة في العينة وذلك بمقارنة الطيف الناتج بنتائج قاعدة البيانات للمركز الدولي لمعلومات الحيود، يتم الحصول على طيف الأشعة السينية بواسطة جهاز الإنعراج الآلي (Diffraction) [3].

مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية :

تتكون المواد الصلبة البلورية من مصفوفات منتظمة من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات مع تباعد بين الذرات بترتيب 1\AA . ويجب أن يكون الطول الموجي للضوء الساقط بنفس ترتيب تباعد الذرات. ويتمثل مبدؤها في تفاعل الأشعة السينية بالدرجة الأولى مع الإلكترونات في الذرة فعندما تصطدم الفوتونات في الأشعة السينية بالإلكترونات تحيد بعض الفوتونات الحزمة الساقطة عن إتجاهها الأصلي تسمى العملية تبعثر طومسون، وهذه هي الأشعة التي نقيسها في تجارب الإنعراج والتي تقدم لنا معلومات عن التركيب البلوري الذري [4].

2-2-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR :

يقيس التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء الإثارة الإهتزازية للذرات المحيطة بالروابط التي توحدهم ، المنطقة تحت الحمراء المركزية التي أطوالها الموجية تتراوح من 2.5 إلى 16 ميكرو متر (4000-656 سم⁻¹)، فإمتصاص الأشعة تحت الحمراء يجعل مختلف الروابط الكيميائية تهتز عن طريق تغيير المسافات بين الذرات و الزوايا وهناك وضعان للإهتزاز :

1. إهتزازات الإسطالة تسمى إهتزازات التكافؤ، تحدث عندما تقترب ذرتان بشكل دوري أو تتحرك بعيدا على طول محورها المشترك، عادة ما تتم ملاحظة هذه الإهتزازات في مجال الطاقة العالية.
2. إهتزازات الإنحناء تتوافق مع تعديل زوايا الإتصال ، هناك أربعة إهتزازات محتملة (إهتزاز ، مقص، هز ولف)، فيما يتعلق بعملنا إستخدمنا هذه التقنية لتحديد وجود أو عدم وجود المواد العضوية في المواد الطينية وكذلك وجود مجموعات الكربونات المحتملة [5].

2-2-3 المسح المجهر الإلكتروني SEM:

المسح المجهر الإلكتروني (SEM) هي تقنية لمراقبة تضاريس الأسطح. يوفر معلومات عن بنية العينة وملمسها ولكن أيضًا عن حجم وشكل الحبوب الأولية أو التكتلات اعتمادًا على التكبير المختار. يعتمد على إكتشاف الإلكترونات الثانوية الخارجة من السطح تحت تأثير حزمة دقيقة جدًا من الإلكترونات الأولية أحادية الحركة التي تمسح سطح العينة. حيث تحدث تفاعلات الإلكترون مع المادة في منطقة تسمى مصباح التفاعل المكتشف بواسطة جهاز إستشعار يراقب سطوع راسم الأشعة الكاثودية، والذي تتم مزامنة مسحه مع شعاع الإلكترون [6].

3-الأصبغة المدروسة للإمتزاز :

يعود بسبب إختيار هذه الأصباغ إلى وجود الخصائص التالية [7]:

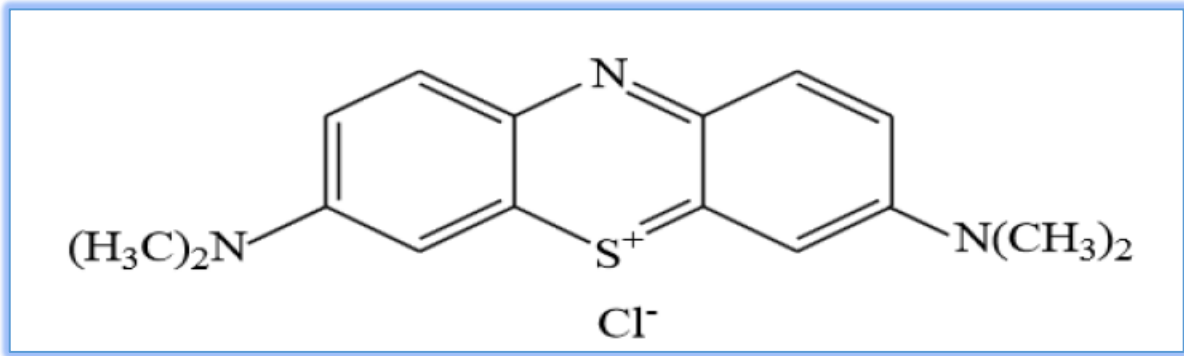
- الذوبانية العالية في الماء.
- درجة التبخر تكون ضعيفة.
- إمكانية التحليل بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible).
- كثرة إستعمالها في المصانع والمخابر.

3-1 صبغة أزرق الميثيلين :

3-1-1 تعريف الصبغة وبنيتها :

هو مركب كيميائي حلقي غير متجانس له الصيغة $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ، وهي من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، عبارة عن مسحوق أخضر داكن يعطي لون أزرق عندما يذوب في الماء. وتستخدم صبغة أزرق الميثيلين بشكل كبير في مصانع النسيج لصبغة القطن، الصوف والحريز.

وتركيبتها الكيميائية موضح بالشكل [8,9]:

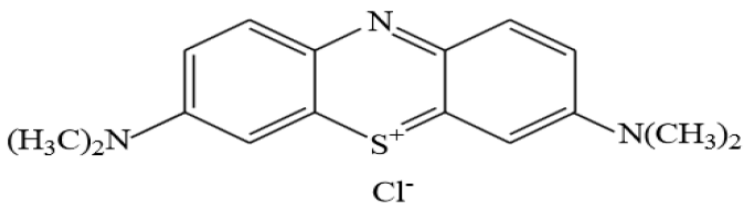


الشكل 1 : التركيب الكيميائي لصبغة أزرق الميثيلين.

3-1-2 الخصائص الفيزيائية والكيميائية :

يتميز أزرق الميثيلين بخصائص فيزيائية وكيميائية ملخصة في الجدول 1.

الجدول 1: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين [19].

	بنية الجزيئية
$C_{16} H_{18} ClN_3 S$	صيغته الجزيئية
$M=319.85 \text{ g/mol}$	كتلته المولية
40g/l في الماء	ذوبانيته 20 م°
Bis (dimethylamino)-phenothiazin -5-ium-3,7-chloride	الإسم النظامي
190 م°.	درجة الإنصهار

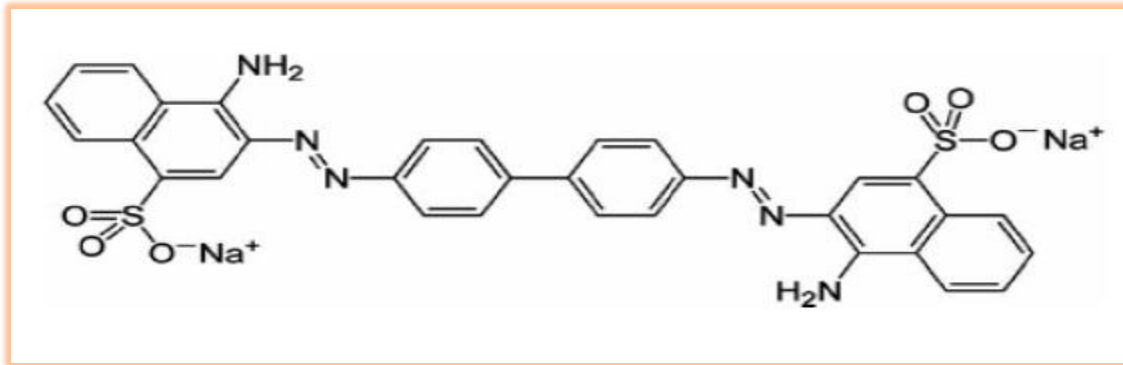
2-3 صبغة أحمر الكونغو :

• تعريف الصبغة وبنيتها :

هي صبغة الأزو المعروفة أنها مسرطنة، [14] اللون الأحمر لصبغة CR مستقر عند pH=5-10 [2] ويتغير إلى الأزرق في الوسط الحمضي (pH<5)، لها الصيغة التالية :



كما أن الشكل التالي يوضح التركيب الكيميائي للصبغة :



الشكل 2 : التركيب الكيميائي لصبغة أحمر الكونغو.

• خصائصها :

تتميز بالخصائص الفيزيائية والكيميائية التي نلخصها في الجدول التالي :

جدول 2 : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأحمر الكونغو [13]

الإسم النظامي	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
الصيغة الجزيئية	$C_{32}H_{22}N_6Na_2OS_2$
الكتلة المولية	696.663 غرام / المول
درجة الإنصهار	360 درجة مئوية
الذوبانية 20 م°	25 غرام /ل في الماء

3-3 تحضير محلول المعايرة (calibration):

تحضير المحلول الأم :

الأجهزة و المواد المستعملة :

• ميزان الكتروني.

- ملعقة.
- بيشر سعته 100 مل.
- حوجلة سعتها 500 مل.
- صبغة أزرق الميثيلين.
- ماء مقطر.
- مخلاط مغناطيسي.
- جهاز مسخن مغناطيسي.
- قمع.

✓ طريقة العمل :

- من أجل تحضير محلول أم تركيزه 50 مغ/ل نتبع الخطوات التالية:
- نقوم بوزن 25 مغ من الصبغة و نضعها في بيشر سعته 500 مل.
- ثم إضافة ثلث كمية الماء المقطر في البيشر ونرج قليلا إلى أن تمتزج.
- نسكب محتوى البيشر في الحوجلة سعتها 50 مل بواسطة قمع مع وضع القضيب المغناطيسي ونكمل كمية الماء المتبقية وصولا إلى خط العيار.
- ثم نضعها على جهاز المخلاط المغناطيسي ويترك إلى أن تذوب الصبغة كليا.



صورة 5 : صورة تعبيرية للمحلول الأم تركيزه 50 مغ/ل.

✓ طريقة المعايرة بواسطة مطيافية Uv-visible :

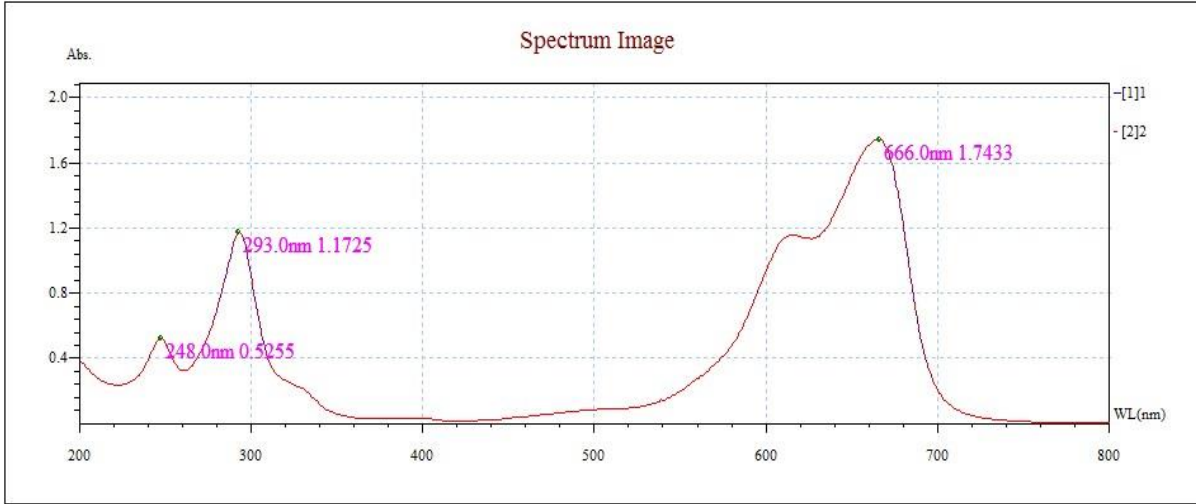
الأجهزة والمواد المستعملة :

- محلول أزرق الميثيلين تركيزه 50 مغ/ل (المحلول الأم).
- ماصة 1 مل.
- الإجاصة.
- بيشر سعة 25 مل.
- جهاز uv-visible.
- ماء مقطر.

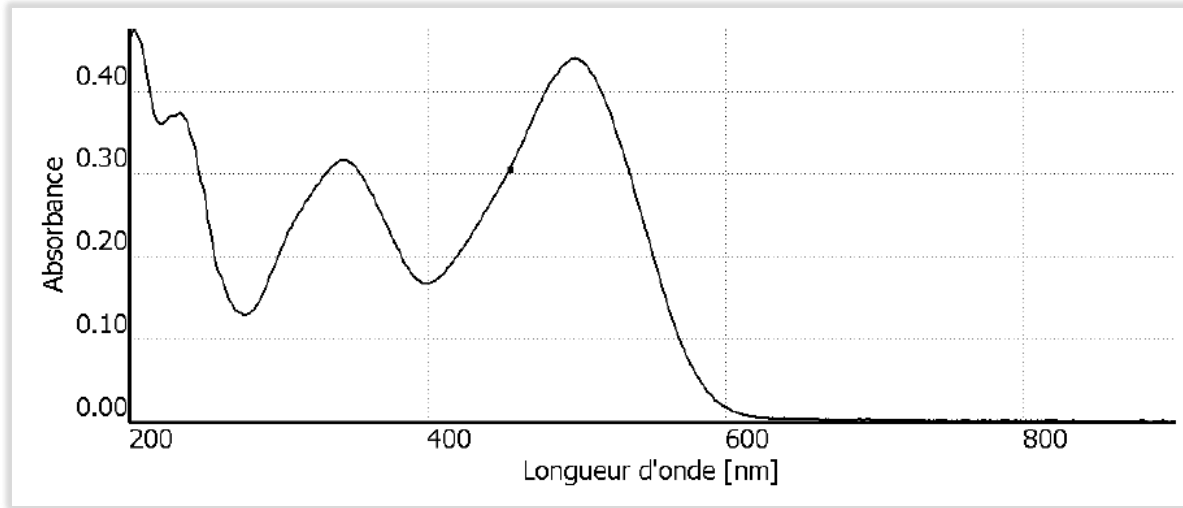
✓ طريقة العمل:

- نقوم بأخذ 1 مل من المحلول الأم ونضعها في بيشر.
- نقوم بإضافة القليل من الماء المقطر من أجل تخفيفه.
- نقوم بتمريرها على جهاز UV-visible من أجل قياس الطول الموجي الأعظمي λ_{max} وذلك عند طول موجي في المجال بين 500 - 700 نانومتر.

وتم تسجيل المنحنى التالي :



الصورة 6 : منحنى طول الموجة الأعظمي لأزرق الميثيلين (أصلي).



الصورة 7 : منحنى طول الموجة الأعظمي لصبغة أحمر الكونغو (أصلي).

• منحنى المعايرة للصبغة :

تم تحضير محاليل مخففة ذات تراكيز من 0.1 إلى 1 مغ/ل بالنسبة لأزرق الميثيلين ومن 1 إلى 10 مغ/ل بالنسبة لأحمر الكونغو إنطلاقاً من محلول الأم تركيزه 50 مغ/ل حسب قانون التمديد $(C_1 V_1 = C_2 V_2)$ ، ثم يتم تحليله بواسطة جهاز الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وهكذا ننشئ خط المعايرة الذي يمثل الإمتصاصية (Abs) بدلالة التركيز C_0 ، وبالتالي الإمتثال لقانون بير لامبيرت الذي يربط العلاقة بين الإمتصاصية، سمك العينة والتركيز وتكون العلاقة كالتالي :

2-III

$$\text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon Cl$$

يمثل اللوغاريتم العشري Log_{10} الإمتصاصية.

حيث :

ϵ : معامل الإمتصاصية الجزيئية (ل/مول.سم).

C: تركيز العينة.

l: سمك الخلية (سم).

I_0 : شدة الحزمة الضوئية الصادرة.

I: شدة الحزمة الضوئية أحادي الطول الموجي.

ولا يتم التحقق إلا إذا تم إستيفاء الشروط التالية [4]:

- ضوء أحادي اللون.
- محاليل مخففة جدا.
- لا يوجد إنعكاس أو تشتت أو توهج للحزمة الواردة.

4- تجارب الإمتزاز:

الأجهزة والأدوات المستعملة:

- 10 بيشرات سعتها 25 مل.
- ماصة 1 ملل.
- إجابة.
- خلاط مغناطيسي.
- طين تلمسان.
- جهاز قياس الطيف المغناطيسي UV_visible.
- جهاز الطرد المركزي.

• أنابيب ذات ساعات 10 مل.

• ماء مقطر.

✓ طريقة العمل :

- نقوم بوزن 50، 100، 150 من الطين النقي على حسب التجارب الموجودة.
 - نقوم بتحضير محاليل حجمها 25 مل بتركيز مختلفة من الصبغة وذلك إنطلاقاً من محلول الأم حسب قانون التمديد ونكمل الباقي بالماء المقطر.
 - نقوم بوضع البيشترات على جهاز الخلاط الكهربائي ثم نسكب الطين في كل بيشر لمدة 5 دقائق.
 - بعد إنتهاء الوقت المطلوب نسكب محتوى البيشر في أنابيب ذات ساعات 10 مل ثم نضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة 20 دقائق بسرعة 500 دورة/الدقيقة.
 - بعد إخراجها من الجهاز نمررها على جهاز UV-visible ونقيس الإمتصاصية وفق طول الموجة الأعظمي الموافق للصبغة المستهدفة.
- باستخدام معادلة منحنى الشاهد نقوم بحساب التركيز المتبقي والتي تكون كالتالي :

3-III

$$C_e = \frac{Abs + 0.044}{0.169}$$

4-III

$$C_e = \frac{Abs - 0.0317}{0.0522}$$

ومن ثم حساب الكمية الممتزة وإيجاد الكمية العظمى وذلك من خلال العلاقة التالية :

5-III

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

q_e : الكمية الممتزة عند الاتزان (مغ / غرام).

C_0 : التركيز الابتدائي للصبغة (مغ/ل).

C_e : تركيز الصبغة في الطور المائي عند الإتزان (مغ/ل).

V : حجم المحلول (ل).

m : كمية الطين في المحلول (مغ).

تم الحصول على مجموع 17 تجربة ذات تركيبات مختلفة ومتداخلة كما يوضحه الجدول التالي ومن خلال النتائج المتحصل عليها يمكننا رسم منحنى الكمية الممتزة بدلالة التركيز الابتدائي $f(C_0)=q_e$.

الجدول 3: شروط تجارب الإمتزاز.

رقم التجربة	الزمن t(دقيقة)	درجة الحرارة T(م°)	الكتلة m(مغ)
1	5	30	100
2	5	45	150
3	45	60	100
4	45	45	50
5	25	45	100
6	45	45	150
7	25	30	50
8	25	45	100
9	25	45	100
10	5	60	100
11	25	30	150
12	25	60	50
13	25	60	150
14	25	45	100
15	45	30	100
16	25	45	100
17	5	45	50

1-4 نمذجة السطوح :

في البداية، قمنا بتحديد المتغيرات المستقلة وهي الزمن، درجة الحرارة وكتلة المادة المازة و كذا تحديد قيمها الحدية (الدنيا و العظمى).

جدول 4 : إسناد المستويات المستقلة.

المستويات			المتغيرات المشفرة	المتغيرات الفعلية
-1	0	+1		
5	25	45	A	الزمن (t) (دقيقة)
30	45	60	B	درجة الحرارة (T) (°م)
50	100	150	C	كتلة الطين (m) (مغ)

2-4 تأثير الزمن على الإمتزاز :

دراسة إمتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تأثير وقت الإتصال لتحديد نمذجة حركيات الإمتزاز. في هذه الدراسة تم إستخدام عدة تراكيز للإمتزازات المحدد سلفا وتم تنفيذ سلسلة من التجارب عبر مدة زمنية من 1 إلى 60 دقيقة ثم يتم إدخالها إلى جهاز الطرد المركزي ثم القيام بعملية التخفيف ومن ثم تمريرها على جهاز (UV-visible).

حيث تكون شروط هذه التجربة كما يلي:

- ❖ سرعة التحريك: 500 دورة في الدقيقة.
- ❖ حجم محلول الصبغة: 25 مل.
- ❖ كتل المادة المازة : (50) مغ.
- ❖ التراكيز الإبتدائية للصبغة: (200،150،100، 60 ،20) مغ/ل.

2-4 تأثير درجة الحرارة:

من أجل تأكيد وإستكمال الدراسة لإمتزاز الصبغة بواسطة الطين قمنا بإجراء تجارب في درجات حرارة الإمتزاز (26.6، 30، 35، 40، 45، 50، 60، 65 درجة مئوية)، لهذا أعدنا محاليل ذات

تراكيز 100 مغ/ل مع كتلة طين قدرها 50مغ لمدة زمنية مقدرة بـ 5 دقائق. وبعدها يتم إدخال العينات في جهاز الطرد المركزي عند سرعة 500 دورة في الدقيقة في الوقت المقدر بـ 20 دقيقة.

يتم تعيين قيمة كمية الحرارة (الأنتالبي) المصاحبة للإمتزاز (ΔH°) برسم قيم $\text{Log } K_d$ مقابل مقلوب الحرارة $\frac{1}{T}$ إستنادا لمعادلة فان ت هوف:

$$6\text{-III} \quad \ln (K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$7\text{-III} \quad K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

أما التغير في قيمة الطاقة الحرة (ΔG°) فتم حسابها بالمعادلة التالية:

$$8\text{-III} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

وبذلك أمكن الحصول على قيم التغير في الأنتروبي (ΔS°) من خلال تطبيق المعادلة الآتية :

$$1\text{-II} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$$

حيث :

ΔH° : مقدار التغير في أنتالبي التفاعل وحدته (كيلوجول/مول).

ΔG° : مقدار التغير في الطاقة الحرة للتفاعل وحدته (كيلوجول/مول).

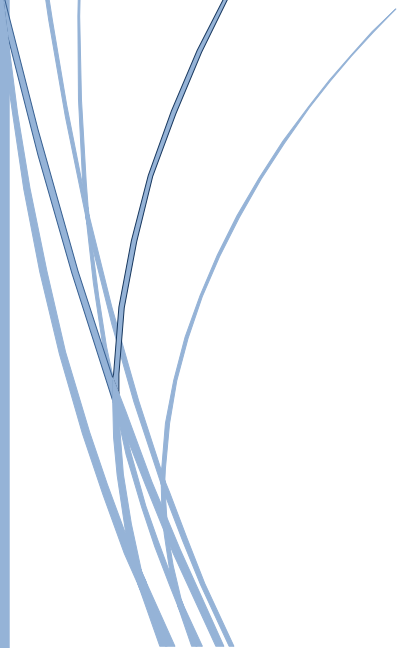
ΔS : مقدار التغير في انتروبي التفاعل وحدته (جول/مول.كالفن).

R: الثابت العام للغازات ومقداره 8.314 (جول/مول.كالفن).

T : درجة الحرارة المطلقة وحدتها (كالفن).

K_d : معامل التوزيع للإمتزاز.

المراجع



المراجع باللغة العربية :

[4] ع.نعيمة، م.سليمان ، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر (2005).

المراجع باللغة الأجنبية :

[2] K.M. Abdel-Fattah, Mechanical Analysis. Soil Science and Plant nutrition [en ligne].2013, Disponible sur: <http://soil info.blogspot.com>.

[3] A. A. Bunaciu et al, " X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications", Critical Reviews in Analytical Chemistry, Vol 45, p 289–299,2015.

[5] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse: Côte d'Azur; 2016.

[6] Dr. M. SAHLI, Synthèse, élaboration et caractérisation des nano composites à base de magnesium pour le stockage solide d'hydrogène universite costantine 2015.

[7] Baghriche O. Contribution de methodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. 2005.

[8] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of hazardous materials;177:70-80; 2010.

[9] Singh H, Chauhan G, Jain AK, Sharma S. Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering;5:122-35 ,2017.

[10] Tafer R. Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). 2007.

- [11] Suwannawong P, Khammuang S, Sarnthima R. Decolorization of rhodamine B and congo red by partial purified laccase from *Lentinus polychrous* Lév. *Journal of Biochemical Technology* 2:182-6;2010.
- [12] Dante RC, Martín-Ramos P, Chamorro-Posada P, Meejoo-Smith S, Vázquez-Cabo J, Rubiños-López Ó, et al. Comparison of the activities of C2N and BCNO towards Congo red degradation. *Materials Chemistry and Physics* 221:397-408 ;2019.
- [13] Fisher. Bioblok Scientific, produits chimiques, page 403 ;2006-2007.
- [14] K Batouche., " Intercalation de liquides ionique dans Seles argiles" , Université de Constantine 2010.

الموقع الإلكتروني :

- [1] www.tlemcen.com

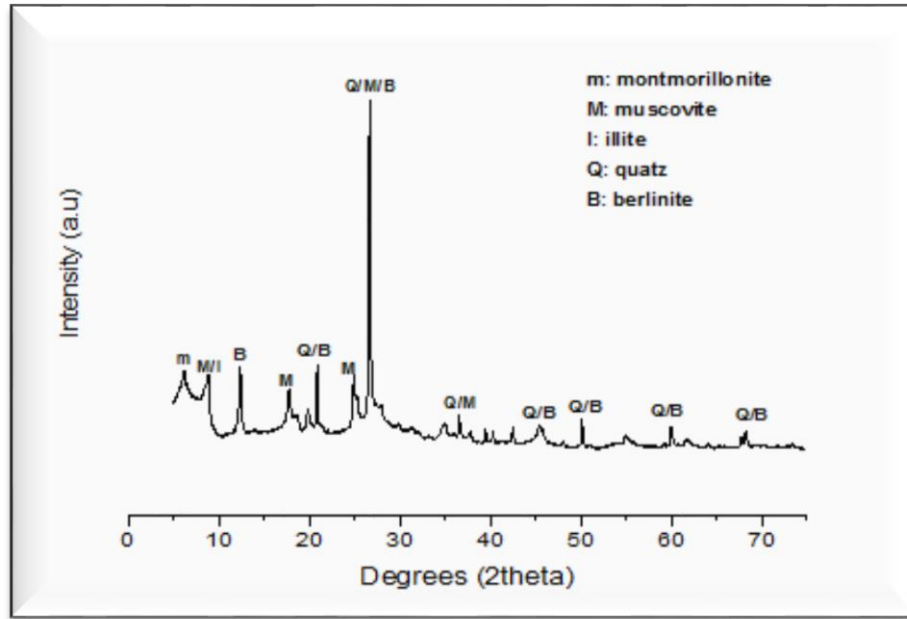
ورقة بيضاء

الفصل الرابع: مناقشة النتائج

دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين:

يتم في هذا الفصل دراسة العوامل المتعلقة بتحسين ظروف الإمتزاز أي كتلة الطين، الزمن، درجة الحرارة والأصبغ BM ، CR لإزالة الصبغة (الملوث) من المحاليل المائية بظاهرة الإمتزاز بإستعمال الطين، حيث تم تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للطين المدروس. تم أيضا مناقشة النتائج الخاصة بالحركية والديناميكا الحرارية وإيزوتارم الإمتزاز.

1- حيود الأشعة السينية XRD:

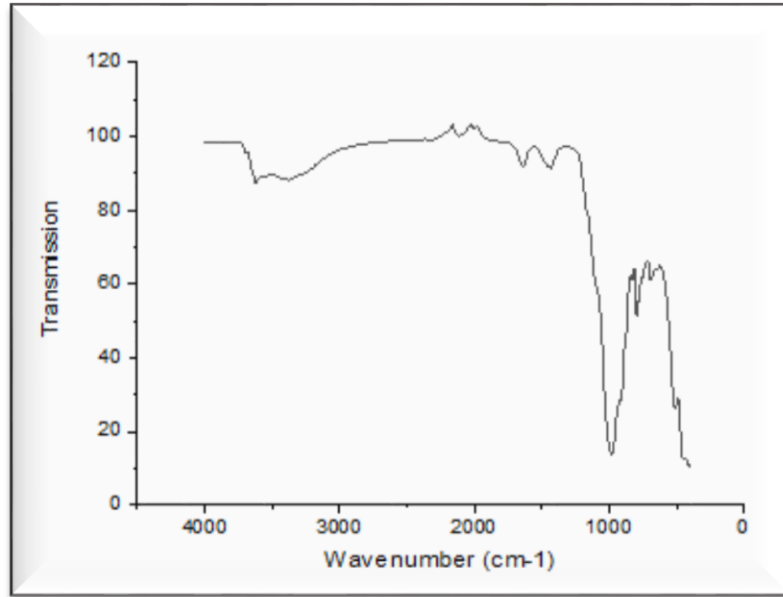


الشكل 1: مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة.

يوضح مخطط حيود الأشعة السينية لعينة الطين المدروسة أنه يتكون من :

- الكوارتز (SiO_2) [1]،
 - البرلينيت (Al PO_4) [2]،
 - المونتموريلونيت $[(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}]$ [3]،
 - مسكوفيت $[(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 (\text{Si}_3, \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$ [4]،
 - الإيليت $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{AlO}_{10} (\text{OH})_2]$ [5]،
- يكشف بشكل أساسي عن وجود قمة عالية واحدة وتتوافق مع كوارتز، مسكوفيت، البرلينيت والقمم الأخرى مزيج من الكوارتز للميسكوفيت والبرلينيت إيليت والمونتموريلونيت، مما يعني أن الطين غير متجانس.

2- الأشعة تحت الحمراء FTIR:

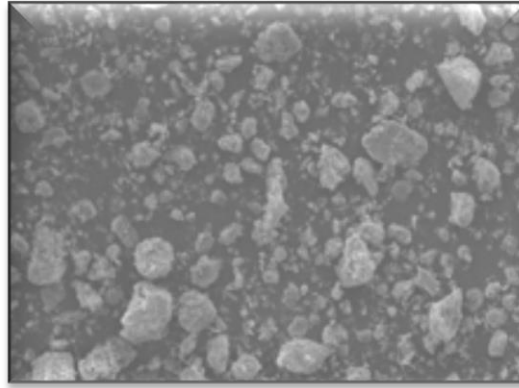


الشكل 2 : طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين.

طيف الأشعة تحت الحمراء IR تم استخدامه لإكمال تحليل عينة الطين لعين عجود بتلمسان ، يوضح الطيف المتحصل عليه على :

أعلى طيف إمتصاصية في 984,01 سم⁻¹ يوافق إهتزاز وتمدد للرابطة Si-O [7,8]، كما تم تسجيل طيف إمتصاص عريض عند 3622,97 سم⁻¹ لتمدد الرابطة OH. عند 3422 سم⁻¹ تم تسجيل طيف يوافق تمدد الرابطة OH الطبقة البينية للماء [8]. والطيف عند 1640 سم⁻¹ يوافق إنحناء الرابطة OH للمياه الممتصة [9]. أما طيف الإمتصاص عند 1438.75 سم⁻¹ يوافق إهتزاز وكسر الرابطة CH₃، و طيف إمتصاص ضعيف عند 797.65 سم⁻¹ يوافق مع إهتزاز وتمدد الرابطة Si-O للكوارتز [9]، وتسجيل طيف ضعيف جدا عند 522 و 466 سم⁻¹ مخصصة لإهتزاز وإنحناء الرابطة Si-O-Si و Si-O-Al على التوالي [11,19].

3- تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني SEM:



100 μm JEOL 12/16/2019 15.0 KV SEI LM WD 8.0mm 2:06:24 ×190

الشكل 3 : صورة المسح بالمجهر الإلكتروني لعينة الطين.

يظهر المسح للفحص المجهرى لمراقبة نسيج عينة الطين، الصورة الموافقة التي تم الحصول عليها بواسطة الخواص الضوئية والمعدنية عن طريق المسح المجهرى الإلكتروني لعينة الطين المدروسة بأن جزيئات الطين في شكل مجاميع.

نتعرض فيما يلي إلى نمذجة إمتزاز الصبغتين على الطين المعدني، حيث تشمل الدراسة النمذجة الرياضية، نماذج الإيزوتارم، النمذجة الحركية و النمذجة الترموديناميكية على الترتيب.

أولاً : أزرق الميثيلين

1- النمذجة الرياضية لأزرق الميثيلين:

1-1 التحليل الإحصائي: Statistical analysis

الجدول 1: تحليل التباين ANOVA.

المصدر	قيمة-p	قيمة-F	مربع	درجة	مجموع	المصدر
				الحرية	المربعات	
النموذج	< 0.0001	1510.17	300.19	9	2701.68	مقبول
الزمن -A	< 0.0001	67.20	13.36	1	13.36	
درجة -B الحرارة	0.0048	16.48	3.28	1	3.28	

	2285.74	1	2285.74	11499.03	< 0.0001	الكتلة - C
	8.47	1	8.47	42.59	0.0003	AB
	5.79	1	5.79	29.14	0.0010	AC
	0.0509	1	0.0509	0.2560	0.6284	BC
	4.64	1	4.64	23.36	0.0019	A ²
	3.79	1	3.79	19.05	0.0033	B ²
	365.14	1	365.14	1836.95	< 0.0001	C ²
	1.39	7	0.1988			متبقية
	1.39	3	0.4638			الخطأ في النموذج
	0.0000	4	0.0000			الخطأ الناتج عن المجرب
	2703.07	16				التصحیح العام

يشير مقدار قيمة F للنموذج التي تساوي 1510.17 إلى أنه يمكن أخذ النموذج الرياضي بإعتبار مقبول. هناك فقط نسبة 0.01% أن نتحصل على هذه القيمة المرتفعة لـ F بسبب الضوضاء. كما يمكن الإستدلال على قبول النموذج الرياضي بإعتبار القيمة الإحتمالية P-Value التي تقل عن 0.0001 حسب الجدول. حسب معايير التباين الإحصائي (ANOVA)، يكون النموذج الرياضي مقبولا إذا كانت قيمته الإحتمالية أقل من 0.05.

من خلال الجدول، تشير قيمة P-Value الأقل من 0.0500 إلى أن الشروط المستقلة مهمة. في هذه الحالة تعتبر A، B، C، AB، AC، A²، B²، C² شروط نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن الشروط المستقلة ليست مهمة.

2-1 التناسب الإحصائي:

الجدول 2 : التناسب الإحصائي .

0.9995	R ²	0.4458	إنحراف معياري
0.9988	R ² المعدلة	25.23	متوسط
0.9918	R ² متنبأ		
108.0024	الدقة المناسبة		

من خلال الجدول 2 نلاحظ أن قيمة معامل الانحدار للنموذج $R^2 = 0.9995$ قريبة جدا من 1 والتي تعبر عن مدى قبول النموذج الرياضي.

قيمة R^2 للنتائج المتنبأ بها 0.9918 تتوافق بشكل مقبول مع قيمة R^2 قيمة المعدلة 0.9988 حيث أن هذا الفرق بينهما أقل من 0.2. القيمة المتنبأ لمعامل الانحدار 0.9918 تشير إلى مدى قوة النموذج الرياضي في التنبأ بالنتائج.

تقيس قيمة الدقة المناسبة (Adeq Precision) نسبة الإشارة إلى الضوضاء. تكون هذه النسبة مقبولة لما تتجاوز القيمة 4. تشير النسبة الخاصة بنا البالغة 108.002 إلى إشارة جيدة ، حيث يمكن إستخدام هذا النموذج للتنقل في مساحة التصميم.

3-1 المعادلات الرياضية :

حسب البرنامج Design-Expert¹² المستعمل في تصميم التجارب ، فقد تم الربط بين المقدار التجريبي المقاس q_e والمتغيرات المستقلة بمعادلة رياضية كما يلي:

1-3-1 المعادلة النهائية باستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = +19.91 - 1.29 A + 0.6400 B - 16.90 C + 1.45 AB + 1.20 AC - 0.1128 BC + 1.05 A^2 + 0.9483 B^2 + 9.31 C^2$$

يمكن إستخدام المعادلة من حيث العوامل المشفرة لعمل تنبؤات حول الإستجابة لمستويات معينة من كل عامل. بشكل إفتراضي، يتم ترميز المستويات العالية من العوامل بـ +1 والمستويات المنخفضة بـ -1. يتم ترميز المستويات المتوسطة بـ 0. المعادلة المشفرة مفيدة في تحديد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

1-3-2 إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken :

في الدراسة الحالية تم إعتبار ثلاث متغيرات مستقلة ألا وهي زمن الإتصال، درجة الحرارة و كمية المادة المازة مع التشفير A ، B ، C على الترتيب.

نلخص في الجدول 3 المتغيرات الفعلية، المتغيرات المشفرة، المستويات المشفرة والفعلية.

الجدول 3 : إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken.

المستويات			المتغيرات المشفرة	المتغيرات الفعلية
-1	0	+1		
5	25	45	A	الزمن (t) (دقيقة)
30	45	60	B	درجة الحرارة (T) (م°)
50	100	150	C	كتلة الطين (m) (مغ)

1-3-3 المعادلة النهائية باستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = + 108.62570 - 0.534460 A - 0.442850 B - 1.10638 C + 0.004850 AB + 0.001203 AC - 0.000150 BC + 0.002626 A^2 + 0.004215 B^2 + 0.003725 C^2$$

تستخدم المعادلة ذات العوامل الفعلية للتنبأ بالإستجابة لمستويات معينة من كل متغير حيث يجب تحديد المستويات بالقيم الفعلية والوحدات الأصلية لكل متغير مستقل. لاتستخدم هذه المعادلة في تحديد التأثير النسبي لكل متغير لأن هذا الأخير، أي المتغير، يعطى بقيمه الحقيقية.

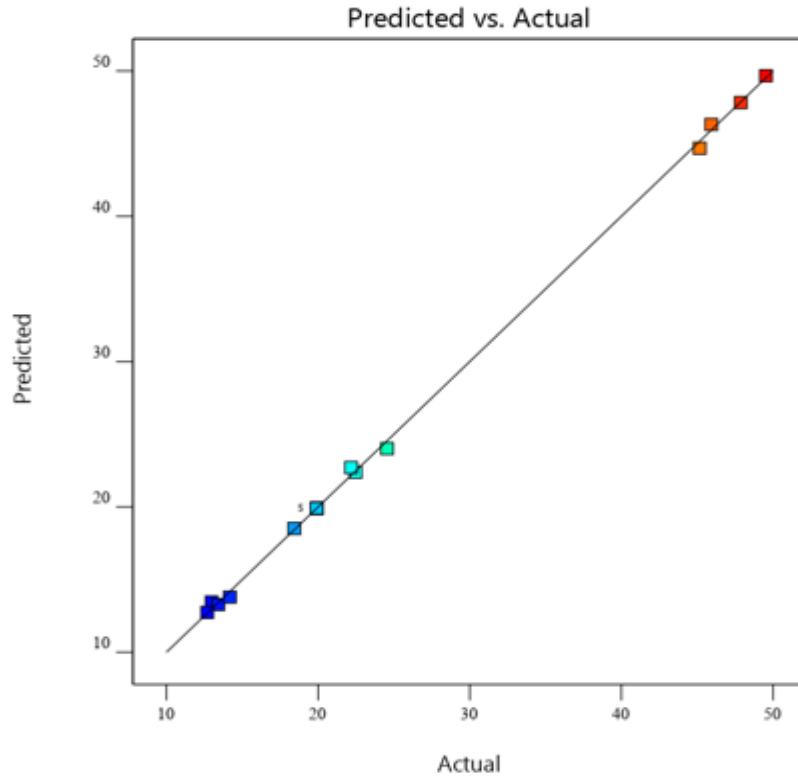
جدول القيم الفعلية والمتوقعة للكمية الممتازة.

الجدول 4: القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتازة qe.

رقم التجربة	الزمن (A) (دقيقة)	درجة الحرارة (B) (م°)	الكتلة (C) (مغ)	qe	
				التجريبية	المتوقعة
1	5	30	100	24.5473	24.01805
2	5	45	150	12.9783	13.462675
3	45	60	100	22.182	22.71615
4	45	45	50	45.1627	44.683775
5	25	45	100	19.9112	19.913325
6	45	45	150	13.4221	13.284275
7	25	30	50	45.932	46.3232
8	25	45	100	19.9112	19.913325
9	25	45	100	19.9112	19.913325
10	5	60	100	22.4778	22.39055
11	25	30	150	12.6923	12.7427
12	25	60	50	47.8772	47.8307
13	25	60	150	14.1864	13.8002
14	25	45	100	19.9112	19.913325
15	45	30	100	18.432	18.52365
16	25	45	100	19.9112	19.913325
17	5	45	50	49.5325	49.674175

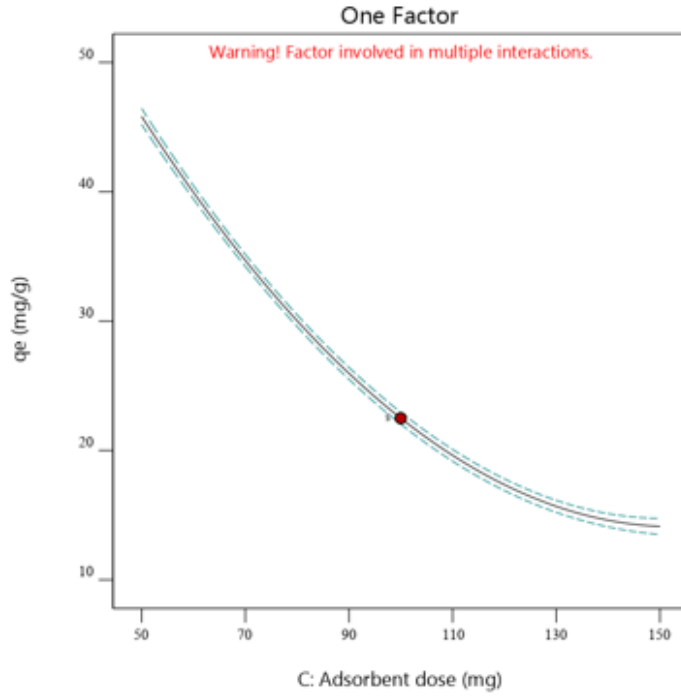
4-1 التشخيص :

يوضح الشكل 4 تموضع القيم التجريبية و المتوقعة لـ q_e بالنسبة المنصف الأول بواسطة النموذج الرياضي للإمتزاز ، حيث تظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر تطابق كل القيم التجريبية والمتنبأ بها مع المنصف الأول.



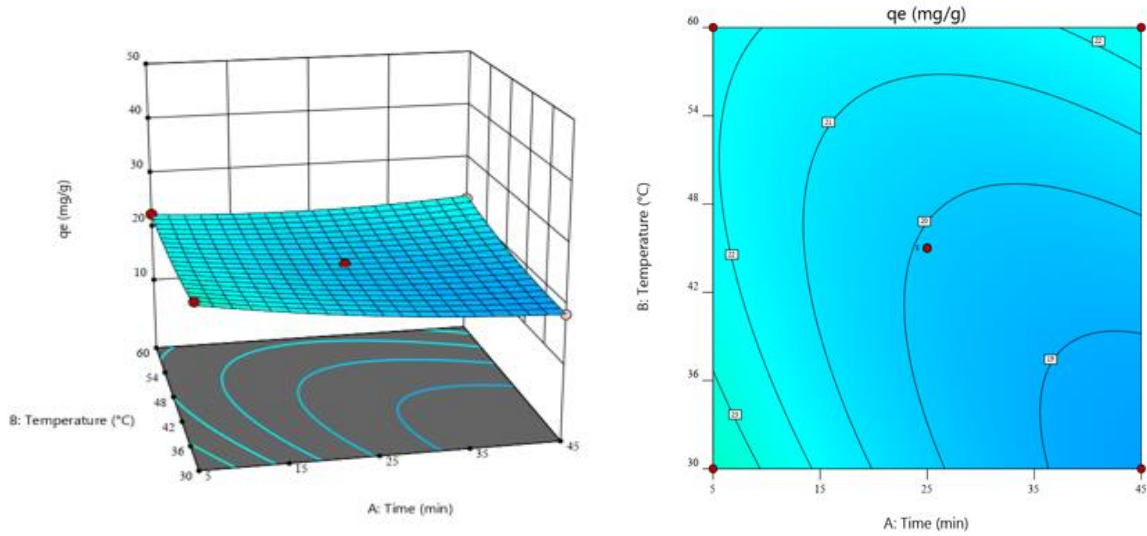
الشكل 4 : منحى القيم المتوقعة والتجريبية للكمية الممتزة q_e .

5-1 نموذج الرسومات البيانية:



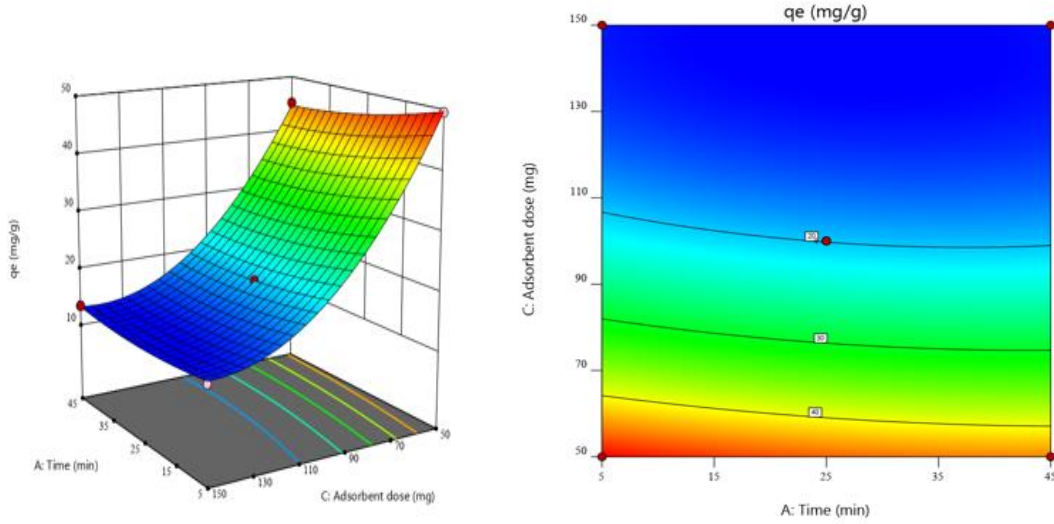
الشكل 5: منحنى تغير كمية المادة الممتزة بدلالة الكتلة.

يوضح الشكل 5 تأثير تغيير الكتلة على قيمة الكمية الممتزة. حيث تتناقص الكمية الممتزة من 45.16 إلى 13.42 ملغ/غ بزيادة كتلة الطين، يتوافق هذا التناقص مع المعادلة الرياضية (2-II).



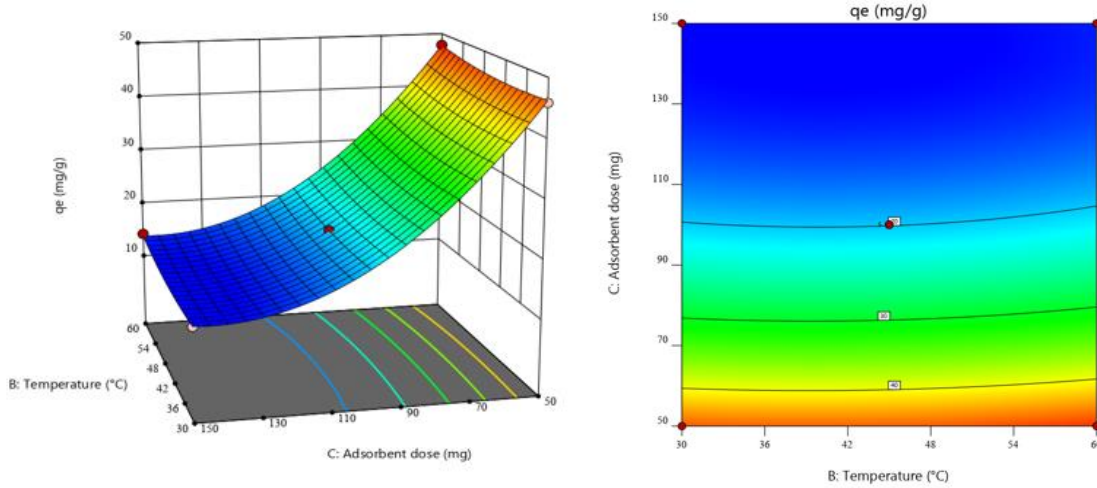
الشكل 6: التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة وزمن الإمتزاز.

يمثل منحنى تغير ثلاثي الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة وزمن الإمتزاز، حيث تعطى القيمة العظمى للكمية الممتزة بالمقدار 24.54 ملغ/غ للقيمتين 9.31 دقيقة و 36.55 °م. بشكل عام يعتبر التغير التفاعلي بين الزمن ودرجة الحرارة ضعيف نسبيا حيث يمكن ملاحظة ذلك من شكل السطح في المخطط (الشكل 6).



الشكل 7 : التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين وزمن الإمتزاز.

المنحنى يمثل تغير ثلاثي الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين وزمن الامتزاز. نلاحظ أن تأثير المتغيرين على الكتلة يزداد خطيا بنقصان كتلة الطين على طول مجال الزمن المدروس، حيث تتغير قيمة الكتلة الممتزة في المجال المدروس من 12.978 إلى 49.53 ملغ/غ. يتوافق شكل السطح المتحصل عليه مع العلاقة الرياضية التي تعبر على كمية المادة الممتزة (II-2) ، حيث أن نقصان كتلة الطين تؤدي مباشرة إلى زيادة الكمية الممتزة. إجمالاً، يكون التغير التفاعلي أعظمياً في المنطقة التي يكون فيها الزمن وكمية المادة الممتزة أقل ما يمكن حسب ما يعبر عنه السطح في الشكل 7.



الشكل 8 : التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة و كتلة الطين.

المنحنى يمثل تغير ثلاثي الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين ودرجة الحرارة. نلاحظ أن تأثير المتغيرين على الكمية الممتزة يزداد خطياً بنقصان كتلة الطين على طول مجال درجات الحرارة المدروسة ، حيث تتغير قيمة الكمية الممتزة في المجال المدروس من 12,69 إلى 47.87 ملغ/غ ، حيث أن زيادة كتلة الطين تؤدي مباشرة إلى نقصان الكمية الممتزة.

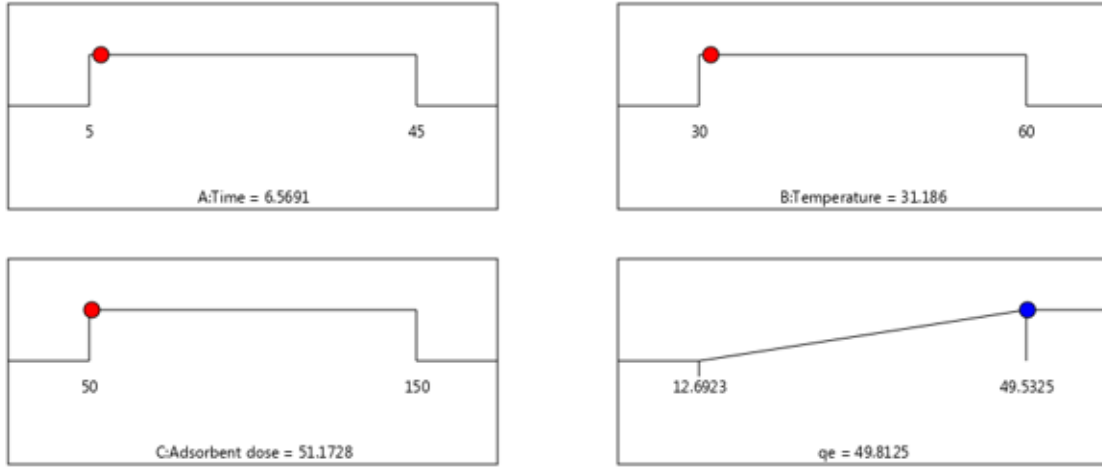
6-1 القيم المثلى :

تنتهي عملية النمذجة بإقتراح البرنامج لمجموعة من القيم التجريبية التأكيدية التي أعيدت تجربتها حيث تكون هذه التجارب (Confirmation experiences) مؤكدة لمدى ملاءمة النمذجة والتوقعات الإحصائية خارج مجال مساحة التصميم.

أسفرت تجارب التأكيد (تجربة رقم 1) على الشروط الموضحة في الشكل 9 حيث يتنبأ النموذج بكمية ممتزة قدرها 49.8125 ملغ/غ. أجرينا تجربة التأكيد مخبرياً حيث حصلنا على كمية ممتزة قدرها 48.5656 ملغ/غ.

$$\text{الخطأ المطلق } (\varepsilon) = | \text{القيمة المتوقعة} - \text{القيمة التجريبية} | = 1.246$$

الخطأ النسبي = $(\text{القيمة التجريبية} + \varepsilon) - \text{القيمة التجريبية} / \text{القيمة التجريبية} = 0.025$ أي 2.5%. يظهر جلياً أن النسبة مقبولة جداً مما يؤكد قوة النموذج الرياضي على التنبؤ حتى خارج مساحة التصميم مع درجة إستحسان عظمى تساوي 1.

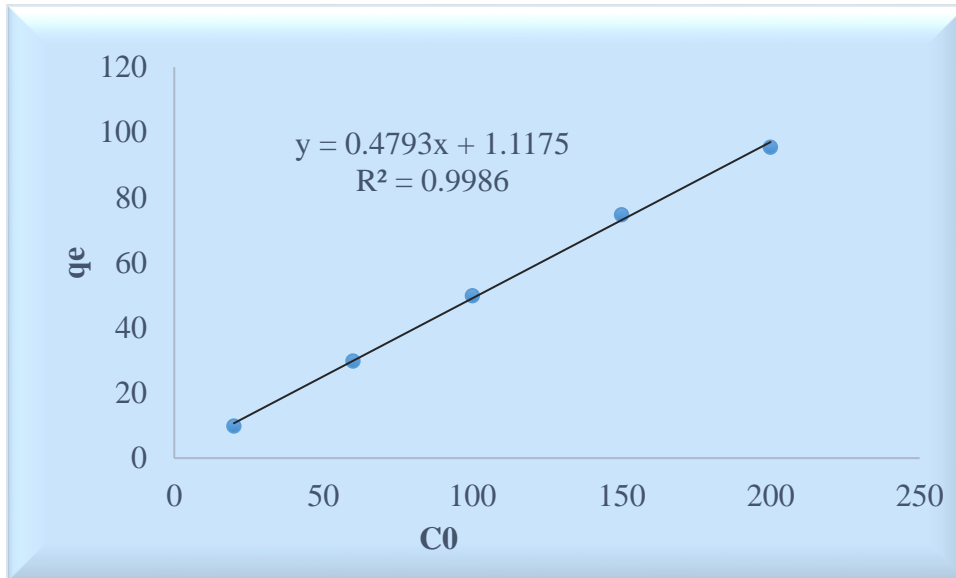


Desirability = 1.000
Solution 1 out of 100

الشكل 9 : منحنيات القيم المثلى.

2- نماذج الامتزاز :

تم إجراء تجارب الإمتزاز للصبغة في هذه الدراسة ، وتم تحديد الحد الأعلى لإمتزاز الطين المعدني. أظهر المنحنى أن تغير كمية الصبغة الممتزة بالنسبة للتركيز الابتدائية تغير خطي. يلاحظ من خلال المنحنى أن سلوك الطين مع زيادة التركيز كان سلوكا نموذجيا ومنطقيا في مجال الدراسة.



الشكل 10 : تأثير التركيز الابتدائي لـ BM على الكمية الممتزة.

2-1 دراسة إيزوتارم الإمتزاز:

لدراسة وتفسير ظاهرة إمتزاز الصبغة على عينة الطين المدروسة، يستخدم إيزوتارم الإمتزاز الذي يعتبر عاملاً مهماً لوصف كيفية توزيع الجزيئات الممتزة بين الطور السائل و الطور الصلب عندما تصل عملية الإمتزاز إلى حالة توازن، يتم التعبير عن نموذج إيزوتارم الإمتزاز بمعادلة رياضية التي تحتوي على بعض المتغيرات تسمح لنا بتحديد خصائص السطح وحساب أقصى سعة للإمتزاز.

2-1-1 إيزوتارم لونجمير:

تنص نظرية لونجمير متساوي الدرجة أن الإمتزاز أحادي الطبقة يحدث في مواقع متجانسة من الممتزات. تمت دراسة نتائج إختبارات إمتزاز الأصبغة على الطين بواسطة نموذج لونجمير ممثلة بالمعادلة التالية :

$$1-IV \quad \frac{Ce}{qe} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{Ce}{q_m}$$

حيث:

- Ce: تركيز المادة الممتزة عند التوازن في المحلول (مغ/ل).
- qe: كمية المادة الممتزة عند التوازن لكل 1g من الماز (مغ/غ).
- K_L : ثابت توازن لونجمير.
- q_m : السعة العظمى للإمتزاز (مغ/غ).

ويتم تحديد خصائص إيزوتارم لونجمير بواسطة عامل الفصل R_L [12]:

$$2-IV \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0}$$

- C_0 : التركيز الابتدائي للمادة الملوثة (مغ/غ).
- K_L : هو ثابت لونجمير.

حيث إذا كان :

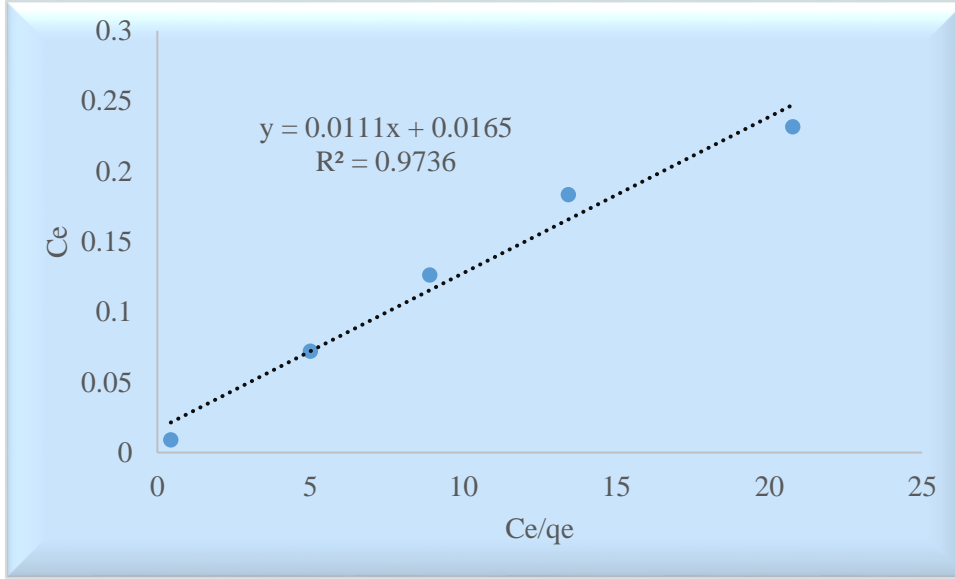
- $R_L > 1$: إمتزاز غير مفضل.

• $0 < R_L < 1$: إمتزاز مفضل.

• $R_L = 0$: إمتزاز عكوس.

• $R_L = 1$: إمتزاز خطي.

الرسم البياني الممثل لنموذج لونجمير:



الشكل 11: إيزوتارم لونجمير لـ BM.

2-1-2 إيزوتارم فروندلتش:

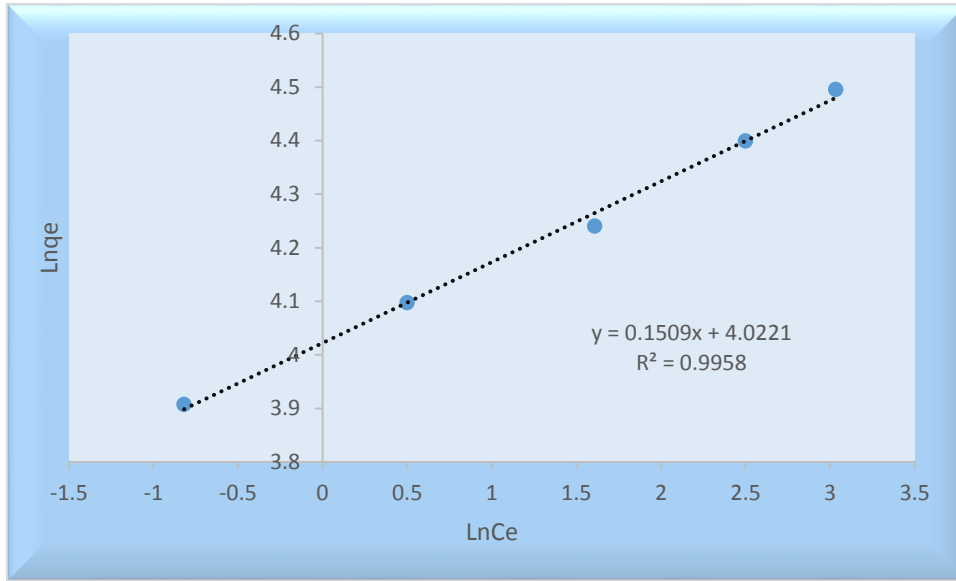
وهي معادلة تجريبية تحدث على سطح الممتزازات غير المتجانسة مع مواقع الإمتزاز الخاصة به في مستويات الطاقة متفاوتة ومتعددة الطبقات، ويعبر عن معادلته كالتالي [13]:

$$3-IV \quad qe = Kf \times Ce^{1/n}$$

بتكامل العلاقة السابقة نجد:

$$4-IV \quad \ln(qe) = \ln(Kf) + \left(\frac{1}{n}\right) \times \ln(Ce)$$

التمثيل البياني لـ $(\ln(q_e))$ كدالة لـ $(\ln(C_e))$ لإمتزاز الأصبغة على الطين هو خط مستقيم يبلغ ميله $\frac{1}{n}$ وينسق عند $(\ln(K_f))$.



الشكل 12: إيزوتارم فراندليش لـ BM.

تعطي قيمة $1/n$ مؤشرا على صحة إمتزاز نظام الممتزازات، حيث $1/n$ بين 0 و 1 تشير إلى إمتصاص ملاءم.

القيم العددية لـ K_f و $1/n$ المحسوبة على التوالي في الجدول 5.

3-1-2 إيزوتارم تيمكن Temkin Isotherm:

هذا النموذج ينص على أن حرارة الإمتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل حيث هذا الاختلاف يكون إما :

✚ اختلاف يتعلق بتجانس السطح.

✚ تفاعل بين الجزيئات جانبيا.

ومعادلة تيمكن كالاتي :

5-IV

$$q_e = \beta \ln(K_T) + \beta \ln(C_e)$$

حيث:

$$\beta = \frac{R T}{b_T}$$

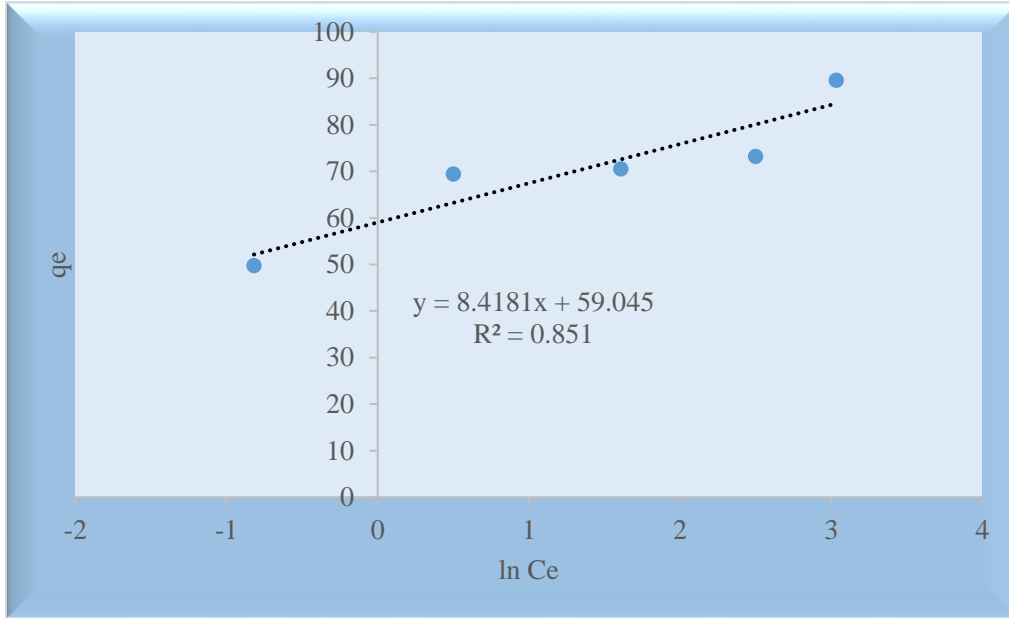
K_T : ثابت التوازن الموافق لأقصى طاقة رابطة (ل/غ).

b_T : ثابت تيمكن متعلق بحرارة الإمتزاز (جول/مول).

R : ثابت الغازات المثالية ($R=8.314$ جول/مول.كلفن)

T : درجة الحرارة بالكلفن.

يتم تحديد هذه الثوابت من تقاطع q_e مع $\ln(C_e)$.



الشكل 13: إيزوتارم تيمكن لـ BM.

الجدول 5: نتائج إيزوتارم الإمتزاز لصبغة BM.

أزرق الميثيلين BM	فرندليش لونجمير	$K_f = 55.8182$
		$n = 6.6269$
		$R^2 = 0.9958$
		$q_{max} = 90.09$
		$K_L = 0.6727$
		$R_L = 0.007$

	تيمكن	$R^2= 0.9736$
		$b_T= 8.4181$
		$K_T= 1112.094$
		$R^2= 0.851$

من خلال مطابقة النتائج المتحصل عليها في الجدول 5 مع المعادلات الخطية لكل من فروندلتش و لونجمير وتيمكن يتضح أن إيزوتارم الإمتزاز يتبع إيزوتارم فرندلش وذلك وفقا لمعامل الإنحدار $R^2=0.9958$ حيث كانت قيمة ثابت الإمتزاز $K_F = 55.8182$ وعامل عدم التجانس $n = 6.6269$ ومنه فإن الإمتزاز مفضل.

2-2 النمذجة الحركية :

1-2-2 الدراسة الحركية من الرتبة الشبه الأولى:

إقتراح العالم Lagergreen نموذجا حركيا شبه الرتبة الأولى ويعبر عنه بالعلاقة التالية [14] :

$$6-IV \quad \frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا :

$$7-IV \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t$$

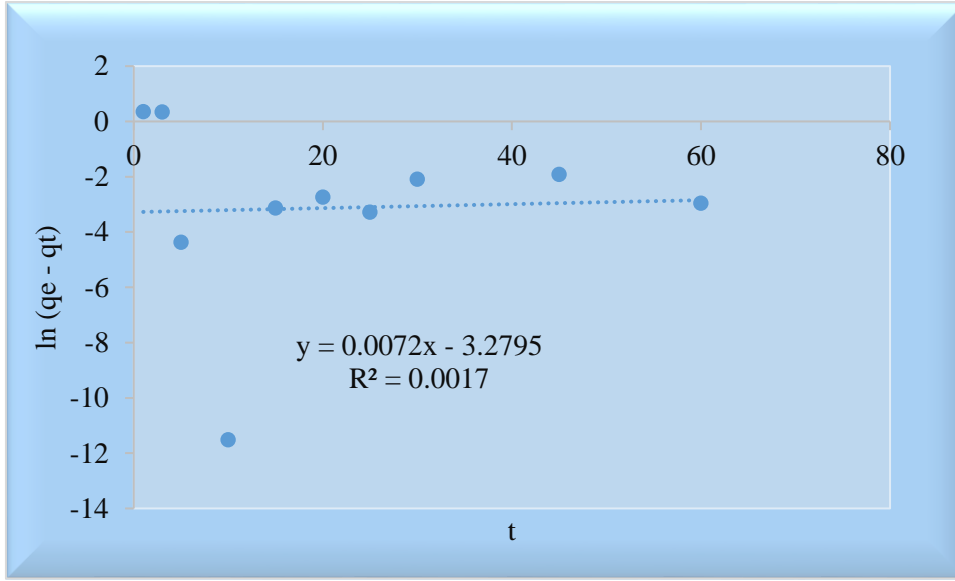
حيث:

q_t : سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (مغ/غ).

q_e : سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (مغ/غ).

K_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الدرجة الأولى (دقيقة⁻¹).

t : زمن الإتصال (دقيقة).



الشكل 14 : النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى.

2-2-2 الدراسة الحركية من الرتبة شبه الثانية [15]:

سرعة تفاعل شبه الدرجة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن، ويكتب بالعلاقة التالية:

$$8-IV \quad \frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

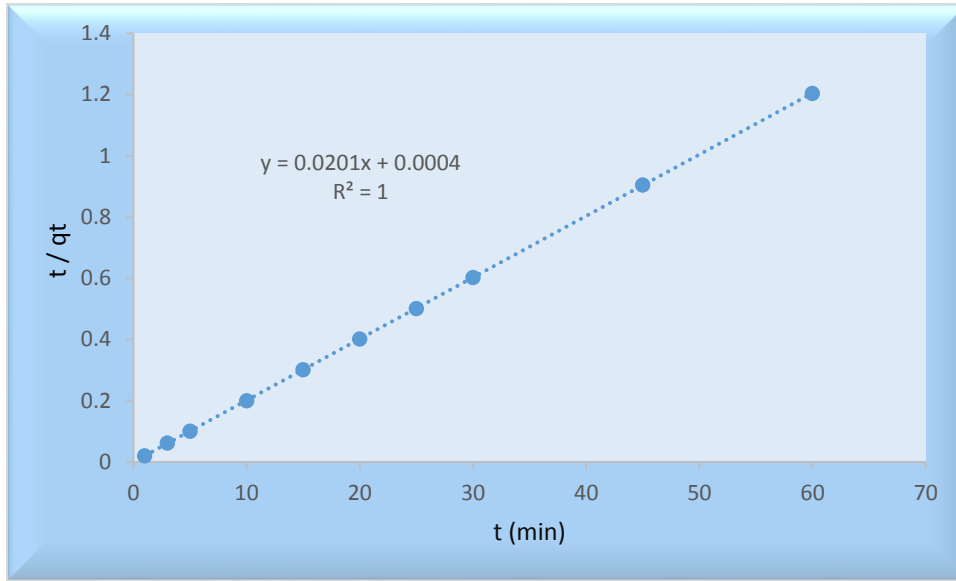
تكامل هذه المعادلة يعطينا :

$$9-IV \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 \times q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

حيث:

K_2 : ثابت سرعة الإمتزاز لرتبة شبه الثانية (غ/مول.دقيقة).

q_e : الكمية الممتزة عند التوازن لكل غرام من الماز (مغ/غ).



الشكل 15 : النموذج الحركي شبه الدرجة الثانية.

تم تطبيق النماذج الزائفة من الدرجة الأولى والنماذج الزائفة من الدرجة الثانية على النتائج التجريبية لدراسة حركية العملية.

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها بأن نموذج الإمتزاز يتلاءم مع نموذج شبه الدرجة الثانية.

الجدول 6: قيم المعاملات للعلاقات لنموذجي من الدرجة شبه الأولى والدرجة شبه الثانية.

	النموذج الحركي شبه الرتبة الأولى			النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية		
	qe	K1	R ²	qe	K2	R ²
BM	0.03762	-0.0072	0.0017	4.9751	0.0001	1

3-2-2 نموذج الإنتشار داخل الجسيمات :

لتحديد آلية الإنتشار تم تحليل النتائج الحركية بعد ذلك بإستخدام نموذج الإنتشار داخل الجسيم وفقاً لـ (Webber and Morris (10) ، غالباً ما يتم تقديم الحركي للإنتشار داخل الجسيم بالمعادلة التالية:

10-IV

$$q_t = K_{int} \times t^{\frac{1}{2}}$$

حيث:

K_{int} : هو ثابت الانتشار داخل الجسيمات.

سعة الإمتزاز تتناسب تقريبا مع $t^{\frac{1}{2}}$ بدلا من زمن الإتصال ويمكن التعبير عنه على النحو التالي :

11-IV

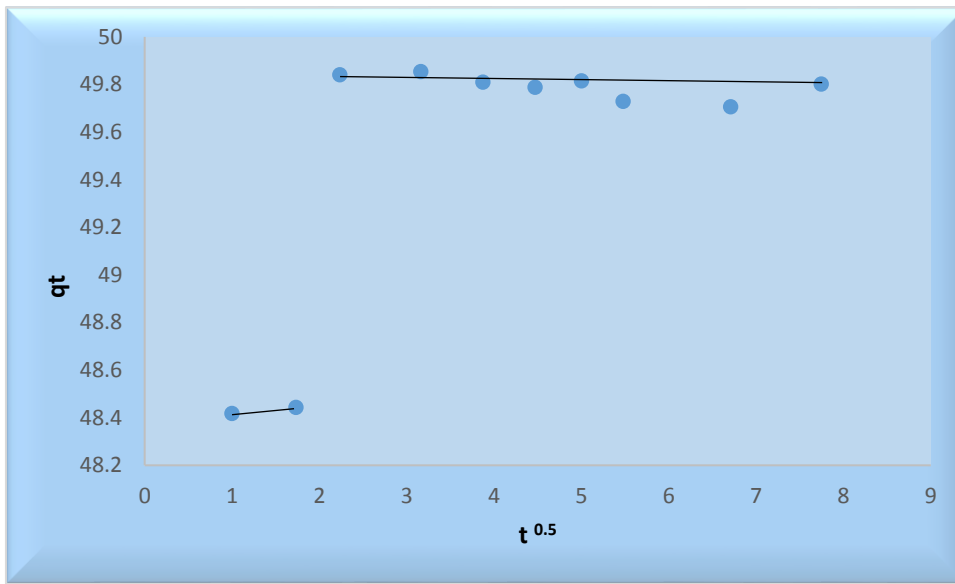
$$q_t = K_{id} \times t^{\frac{1}{2}} + C_i$$

حيث:

q_t : الكمية الممتزة عند الزمن t (مغ/غ).

K_{id} : مقدار ثابت لنموذج إنتشار الجسيمات (مغ/غ.دقيقة^{0.5}).

C_i : ثابت يعطي فكرة عن سمك الطبقة الحدية (مغ/غ).



الشكل 16: نموذج الانتشار داخل الجسيمات لـ BM .

من خلال الشكل نلاحظ وجود قسمين خطيين، تشير إلى أن عملية الإمتزاز في هذه الحالة تتم في مرحلتين ، حيث يمثل الخط الأول مرحلة الإمتزاز الفوري أو الإمتزاز على السطح الخارجي، بينما تتوافق الخطوة الثانية مع الإمتصاص (إمتصاص الصبغة على حبيبة الطين).

تدل قيمة C_i إلى تأثير الطبقة الحدية، فإذا كانت قيمته كبيرة يعني تأثير كبير .

عندما يكون منحني q_t بدلالة $t^{\frac{1}{2}}$ خطيا عندئذ يتم التحكم في عملية الإمتزاز عن طريق الإنتشار داخل الجسيمات فقط.

تم إستخراج معاملات الإنتشار الداخلي من ميل المنحني الشكل 13 والملخصة في الجدول التالي:

الجدول 7 : قيم عوامل نموذج الإنتشار الداخلي.

	$K_{id} (mg/g.min^{-1})$	$C_i (mg/g)$
BM	0.1681	48.824

3-2 النمذجة الترموديناميكية :

تحديد المعاملات الديناميكية الحرارية مهم جدا لفهم تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل أفضل، من حيث المبدأ يمكنه أيضا التنبؤ بقوة الروابط بين المادة المازة والممتزة. لحساب هذه المعاملات يتم الجمع بين المعادلة الديناميكية الحرارية $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ومعادلة Van't Hoff للوصول إلى معادلة Eyring [16:15]:

12-IV

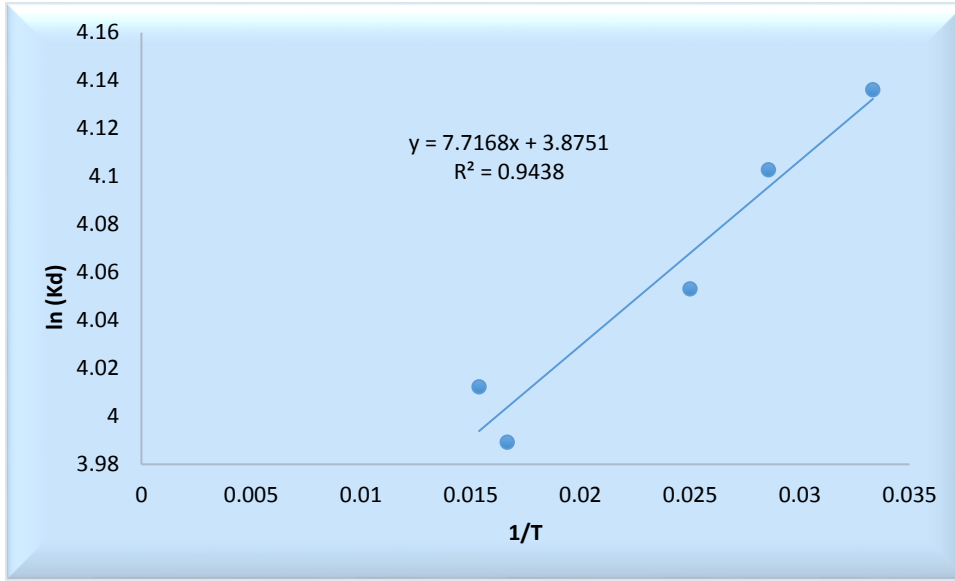
$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

$$k_d = \frac{q_e}{C_e}$$

حيث:

- ΔG : يمثل طاقة جيبس الحرة (كيلو جول/مول).
- ΔH : يمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي (الأنتالبي) (كيلو جول/مول).
- T : درجة الحرارة المطلقة (كلفن).
- ΔS : يمثل التغير في الانتروبي القياسي (كيلو جول/مول.كلفن).
- k_d : معامل التوزيع للإمتزاز.
- ΔH : تعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات والسطح الماز ، إذا كانت ΔH سالبة فإن عملية الإمتزاز طاردة للحرارة ، وتشير القيمة الموجبة إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة.

من رسم المنحنى $\ln(K_d)$ بدلالة $\frac{1}{T}$ يجعل من الممكن تحديد $\Delta H/R$ - (خط الميل) و $\Delta S/R$.



الشكل 17 : ترموديناميكية الإمتزاز لـ BM.

الجدول 4-4: العوامل الترموديناميكية لإمتزاز الأصباغ عند درجات حرارة مختلفة.

	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	T(K)
BM	16.9273	-99.0114	-5.1932	300.95
			-5.2305	303.15
			-5.3151	308.15
			-5.3998	313.15
			-5.4844	318.15
			-5.5690	323.15
			-5.7383	333.15
			-5.8229	338.15

من خلال نتائج النمذجة الحرارية نستنتج أن الإمتزاز تلقائي وذو طبيعة فيزيائية وذلك بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة والتي تساوي -5.1932 كيلوجول/مول عند 300.95 كلفن. تشير الأنتالبي السالبة بقيمة 99.0114 - كيلوجول/مول إلى أن الإمتزاز ناشر للحرارة.

تشير القيمة الموجبة للأنثروبي 16.92 كيلوجول/مول.كلفن عند 300.95 كلفن إلى الزيادة في مستوى عدم الانتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس، والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.

ثانياً : أحمر الكونغو

1- النمذجة الرياضية لأحمر الكونغو :

1-1 التحليل الإحصائي: Statistical analysis

الجدول 1: تحليل التباين ANOVA.

المصدر	قيمة p-	قيمة F-	مربع	درجة الحرية	مجموع المربعات	مقبول
النموذج	< 0.0001	1326.96	250.30	9	2252.74	مقبول
الزمن -A	0.1286	2.97	0.5600	1	0.5600	
درجة الحرارة-B	0.0787	4.23	0.7983	1	0.7983	
الكتلة -C	< 0.0001	10650.92	2009.09	1	2009.09	
AB	0.1242	3.05	0.5755	1	0.5755	
AC	0.9106	0.0136	0.0026	1	0.0026	
BC	0.1991	2.01	0.3794	1	0.3794	
A ²	0.0382	6.50	1.23	1	1.23	
B ²	0.2787	1.38	0.2601	1	0.2601	
C ²	< 0.0001	1249.12	235.62	1	235.62	
متبقية			0.1886	7	1.32	
الخطأ في النموذج			0.4401	3	1.32	
الخطأ الناتج عن المجرب			0.0000	4	0.0000	
التصحيح العام				16	2254.06	

يشير مقدار قيمة F للنموذج التي تساوي 1326.96 إلى أنه يمكن أخذ النموذج الرياضي بإعتبار مقبول. هناك فقط نسبة 0.01% أن نتحصل على هذه القيمة المرتفعة لـ F بسبب الضوضاء. كما يمكن الاستدلال على قبول النموذج الرياضي بإعتبار القيمة الإحتمالية P-Value التي تقل عن 0.0001 حسب الجدول. حسب معايير الـ ANOVA، يكون النموذج الرياضي مقبولا إذا كانت قيمته الإحتمالية أقل من 0.05.

من خلال الجدول، تشير قيمة P-Value الأقل من 0.0500 إلى أن الشروط المستقلة مهمة. في هذه الحالة تعتبر C، A²، C² شروط نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن الشروط المستقلة ليست مهمة.

2-1- التناسب الإحصائي:

الجدول 2 : التناسب الإحصائي .

إنحراف معياري	0.4343	R ²	0.9994
متوسط	26.39	R ² المعدلة	0.9987
		R ² متوقعة	0.9906
		الدقة المناسبة	97.0454

من خلال الجدول 2 نلاحظ أن قيمة معامل الانحدار للنموذج $R^2 = 0.9994$ قريبة جدا من 1 والتي تعبر عن مدى قبول النموذج الرياضي.

قيمة R^2 للنتائج المتنبأ بها 0.9906 تتوافق بشكل مقبول مع قيمة R^2 المعدلة 0.9987 حيث أن هذا الفرق بينهما أقل من 0.2. القيمة المتنبأة لمعامل الانحدار 0.9906 تشير إلى مدى قوة النموذج الرياضي في التنبأ بالنتائج.

تقيس قيمة الدقة المناسبة Adeq Precision نسبة الإشارة إلى الضوضاء. تكون هذه النسبة مقبولة لما تتجاوز القيمة 4. تشير النسبة الخاصة بنا البالغة 97.0454 إلى إشارة جيدة، حيث يمكن استخدام هذا النموذج للتنقل في مساحة التصميم.

3-1 المعادلات الرياضية :

حسب البرنامج Design-Expert12 المستعمل في تصميم التجارب ، فقد تم الربط بين المقدار التجريبي المقاس q_e والمتغيرات المستقلة بمعادلة رياضية كما يلي:

1-3-1 المعادلة النهائية باستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = + 22.50 - 0.2646 A + 0.3159 B - 15.85 C + 0.3793 AB - 0.0253 AC - 0.3080 BC + 0.5395 A^2 + 0.2485 B^2 + 7.48 C^2$$

يمكن استخدام المعادلة من حيث العوامل المشفرة لعمل تنبؤات حول الإستجابة لمستويات معينة من كل عامل. بشكل إفتراضي ، يتم ترميز المستويات العالية من العوامل بـ +1 والمستويات المنخفضة بـ -1. يتم ترميز المستويات المتوسطة بـ 0. المعادلة المشفرة مفيدة في تحديد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

2-3-1 إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken :

في الدراسة الحالية تم إعتبار ثلاثة متغيرات مستقلة ألا وهي زمن الإتصال ، درجة الحرارة و كمية المادة المازة مع التشفير A , B , C على الترتيب.

نلخص في الجدول 3 المتغيرات الفعلية ، المتغيرات المشفرة ، المستويات المشفرة والفعلية.

الجدول 3 : إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken.

المستويات			المتغيرات المشفرة	المتغيرات الفعلية
-1	0	+1		
5	25	45	A	الزمن (t) (دقيقة)
30	45	60	B	درجة الحرارة (T) (م°)
50	100	150	C	كتلة الطين (m) (مغ)

3-3-1 المعادلة النهائية باستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = + 86.08801 - 0.135035 A - 0.068897 B - 0.896286 C + 0.001264 AB - 0.000025 AC - 0.000411 BC + 0.001349 A^2 + 0.001105 B^2 + 0.002992 C^2$$

تستخدم المعادلة ذات العوامل الفعلية للتنبأ بالإستجابة لمستويات معينة من كل متغير حيث يجب تحديد المستويات بالقيم الفعلية والوحدات الأصلية لكل متغير مستقل. لا تستخدم هذه المعادلة في تحديد التأثير النسبي لكل متغير لأن هذا الأخير، أي المتغير، يعطى بقيمه الحقيقية.

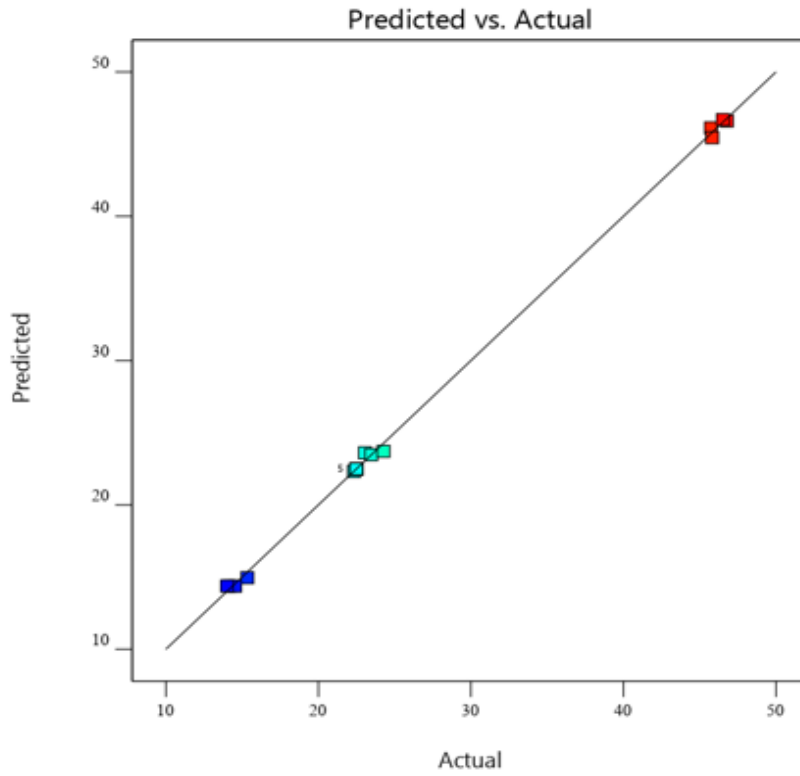
جدول القيم الفعلية والمتوقعة للكمية الممتزة.

الجدول 4: القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة q_e .

رقم التجربة	الزمن (A) min	درجة الحرارة (B) °C	الكتلة (C) (mg)	q_e	
				المتوقعة	التجريبية
1	5	30	100	23.0562	23.60965
2	5	45	150	15.3436	14.95232
3	45	60	100	24.2722	23.71304
4	45	45	50	45.7409	46.12472
5	25	45	100	22.4968	22.49392
6	45	45	150	14.1963	14.37412
7	25	30	50	45.8225	45.4488
8	25	45	100	22.4968	22.49392
9	25	45	100	22.4968	22.49392
10	5	60	100	23.4751	23.48284
11	25	30	150	14.5435	14.3647
12	25	60	50	46.5245	46.69689
13	25	60	150	14.0136	14.37979
14	25	45	100	22.4968	22.49392
15	45	30	100	22.3361	22.32305
16	25	45	100	22.4968	22.49392
17	5	45	50	46.7871	46.60292

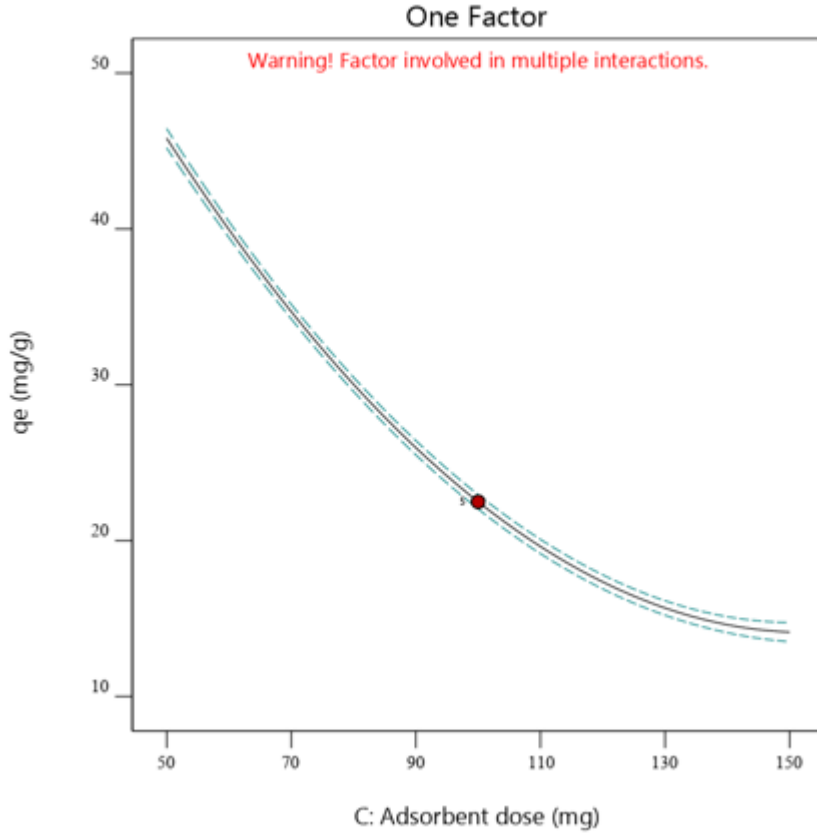
4-1 التشخيص :

يوضح الشكل 18 تموضع القيم التجريبية و المتوقعة لـ q_e بالنسبة للمنصف الأول بواسطة النموذج الرياضي للإمتزاز، حيث تظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر تطابق كل القيم التجريبية والمنتبأ بها مع المنصف الأول.



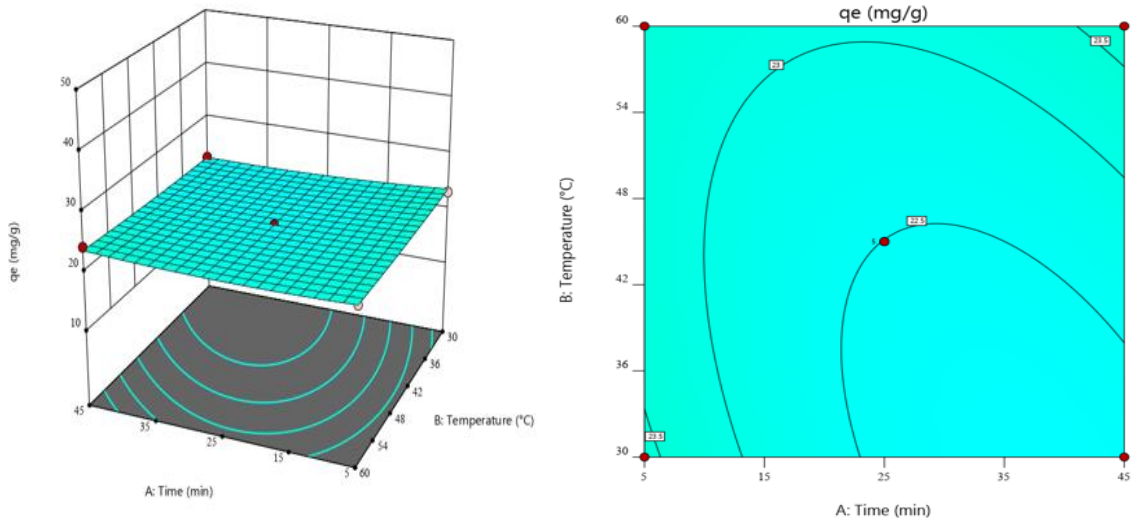
الشكل 18 : منحى القيم المتوقعة والتجريبية للكمية الممتزة q_e .

5-1 نموذج الرسومات البيانية:



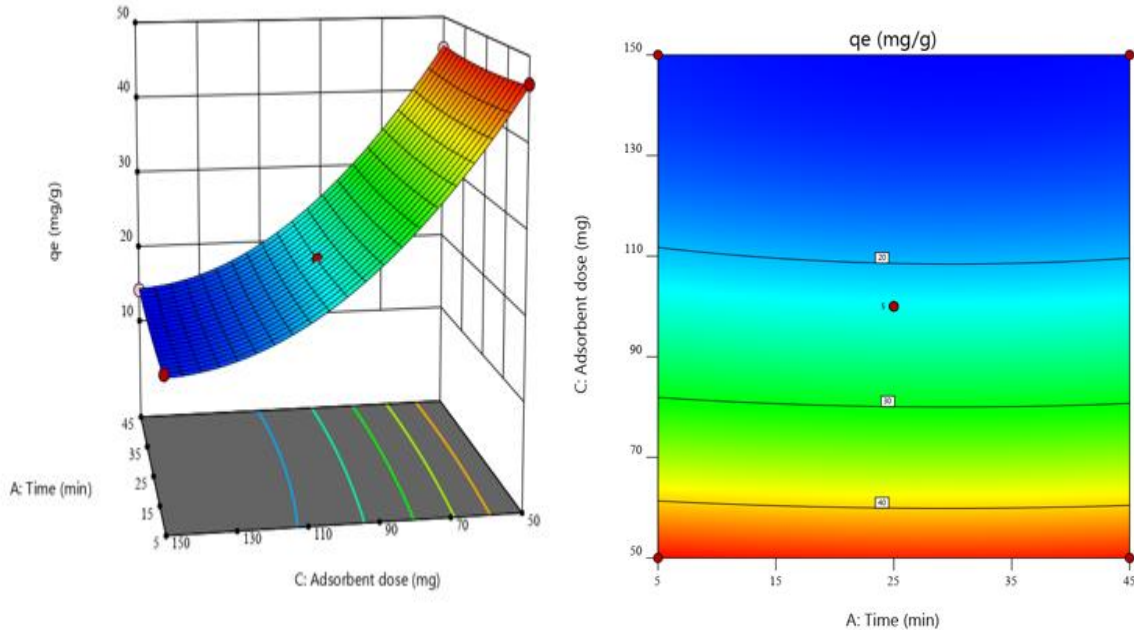
الشكل 19 : يمثل المنحنى تغير كمية المادة الممتزة بدلالة الكتلة.

يوضح الشكل 19 تأثير تغيير الكتلة على قيمة الكمية الممتزة. حيث تتناقص الكمية الممتزة من 46.44 إلى 14.13 ملغ/غ بزيادة كتلة الطين ، يتوافق هذا التناقص مع المعادلة الرياضية (2-II).



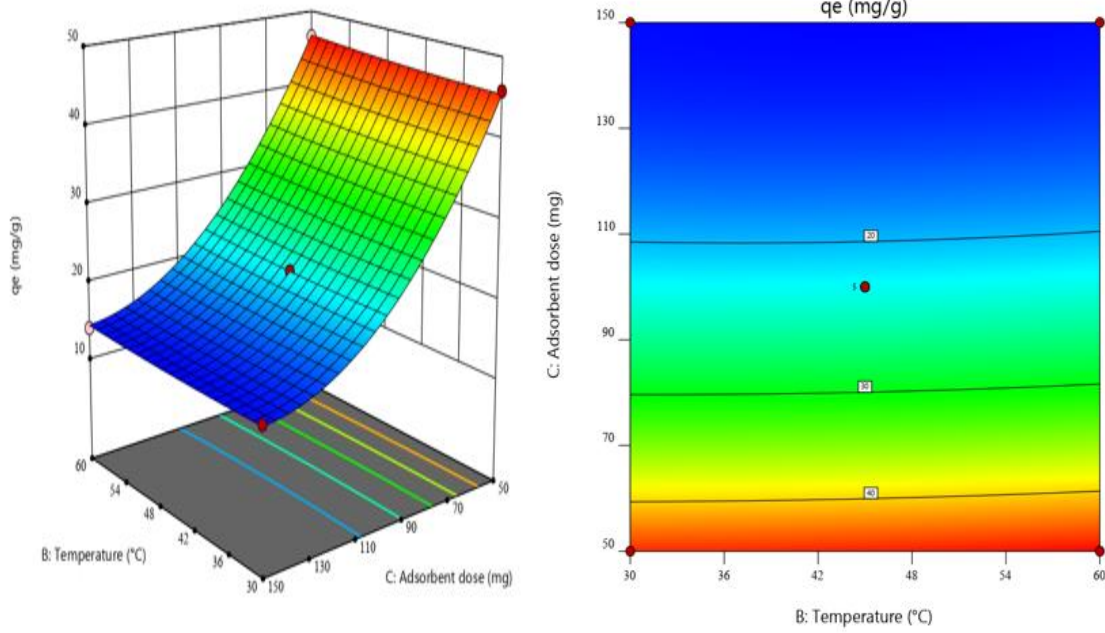
الشكل 20: التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة وزمن الإمتزاز.

يمثل المنحنى التغير ثلاثي الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة وزمن الإمتزاز، حيث تعطى القيمة العظمى للكمية الممتزة بالمقدار 22.33 مغ/غ إلى 23.47 مغ/غ للقيمتين 9.31 دقيقة و 36.55 م°. بشكل عام يعتبر التغير التفاعلي بين الزمن ودرجة الحرارة ضعيف نسبيا حيث يمكن ملاحظة ذلك من شكل السطح في المخطط (الشكل 20).



الشكل 21: التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين وزمن الإمتزاز.

المنحنى يمثل تغير ثلاثي الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين و زمن الامتزاز. نلاحظ أن تأثير المتغيرين على الكتلة يزداد خطيا بنقصان كتلة الطين على طول مجال الزمن المدروس، حيث تتغير قيمة الكتلة الممتزة في المجال المدروس من 14.19 إلى 46.78 مغ/غ. يتوافق شكل السطح المتحصل عليه مع العلاقة الرياضية التي تعبر على كمية المادة الممتزة (2-II)، حيث أن نقصان كتلة الطين تؤدي مباشرة إلى زيادة الكمية الممتزة. إجمالاً، يكون التغير التفاعلي أعظمية في المنطقة التي يكون فيها الزمن وكمية المادة الممتزة أقل ما يمكن حسب ما يعبر عنه السطح في الشكل 21.



الشكل 22 : التغير لمقدار الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة و كتلة الطين.

المنحنى يمثل التغير ثلاثي الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين ودرجة الحرارة. نلاحظ أن تأثير المتغيرين على الكمية الممتزة يزداد خطياً بنقصان كتلة الطين على طول مجال درجات الحرارة المدروسة، حيث تتغير قيمة الكمية الممتزة في المجال المدروس من 14.01 إلى 46.52 مغ/غ، حيث أن زيادة كتلة الطين تؤدي مباشرة إلى نقصان الكمية الممتزة.

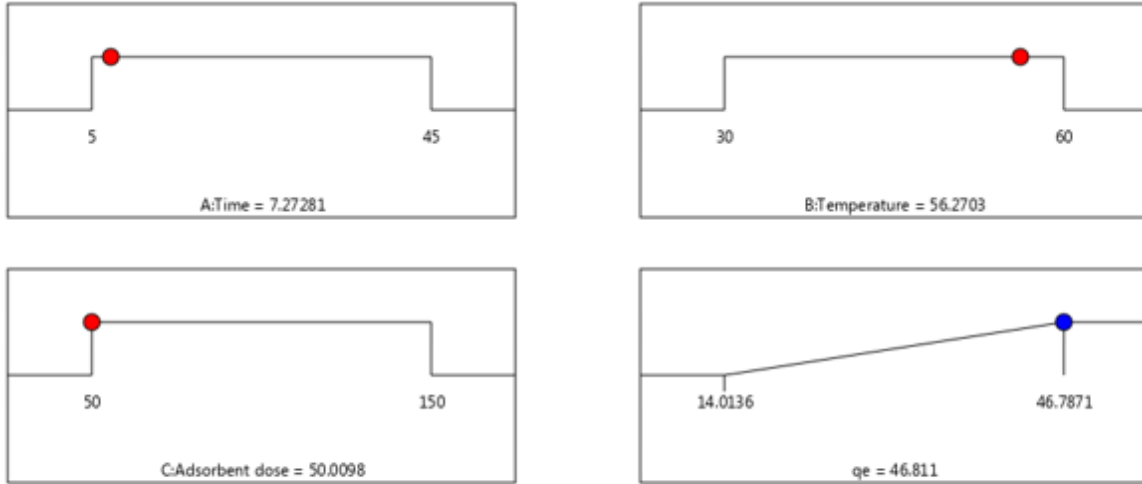
6-1 القيم المثلى :

تنتهي عملية النمذجة بإقتراح البرنامج لمجموعة من القيم التجريبية التأكيدية التي أعيدت تجربتها حيث تكون هذه التجارب (Confirmation experiences) مؤكدة لمدى ملاءمة النمذجة والتوقعات الإحصائية خارج مجال مساحة التصميم.

أسفرت تجارب التأكيد (تجربة رقم 1) على الشروط الموضحة في الشكل 23 حيث يتنبأ النموذج بكمية ممتزة قدرها 46.811 مغ/غ. أجرينا تجربة التأكيد مخبرياً حيث تحصلنا على كمية ممتزة قدرها 47.0143 مغ/غ.

$$\text{الخطأ المطلق } (\varepsilon) = | \text{القيمة المتوقعة} - \text{القيمة التجريبية} | = 0.2033$$

الخطأ النسبي = ((القيمة التجريبية + ε) - القيمة التجريبية) / القيمة التجريبية = 0.0043 أي 0.43%. يظهر جليا أن النسبة مقبولة جدا مما يؤكد قوة النموذج الرياضي على التنبؤ حتى خارج مساحة التصميم مع درجة إستحسان عظمى تساوي 1.



Desirability = 1.000
Solution 1 out of 100

الشكل 23 : منحنيات القيم المثلى.

2 - النمذجة الترموديناميكية :

تحديد المعاملات الديناميكية الحرارية مهما جدا لفهم تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل أفضل، من حيث المبدأ يمكنه أيضا التنبؤ بقوة الروابط بين المادة المازة والممتزة. من رسم المنحنى $\ln(K_d)$ بدلالة $\frac{1}{T}$ يجعل من الممكن تحديد $\Delta H/R$ - (خط الميل) و $\Delta S/R$ والجدول 3 يوضح ذلك:

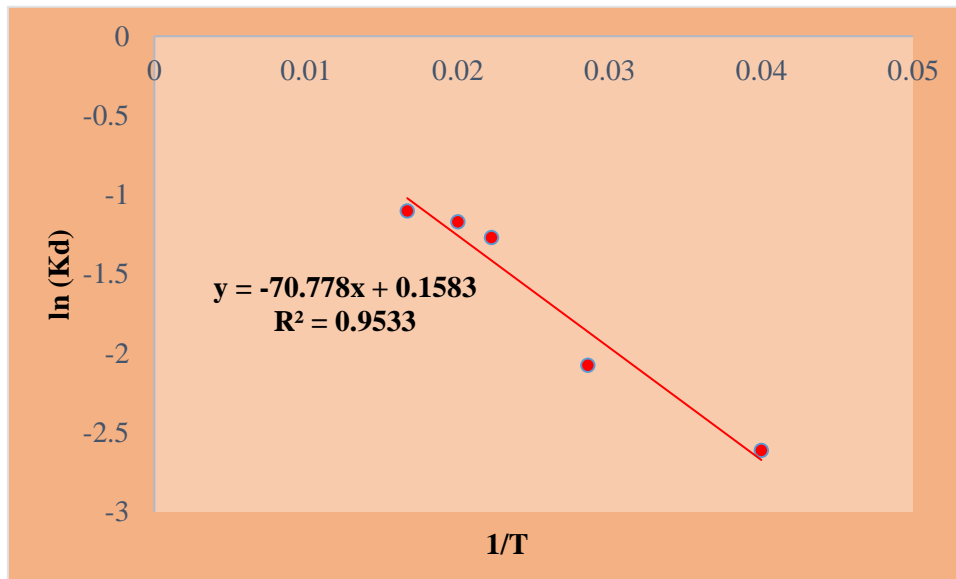
الجدول 3 : العوامل الترموديناميكية لإمتزاز صبغة أحمر الكونغو في درجات حرارة مختلفة.

	ΔS (kJ/mol.k)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	T (K)
			0.1960	300.95
			0.1894	303.15

CR	1.3161	588.4482	0.1828	308.15
			0.1763	313.15
			0.1697	318.15
			0.1631	323.15
			0.1499	333.15
			0.1434	338.15

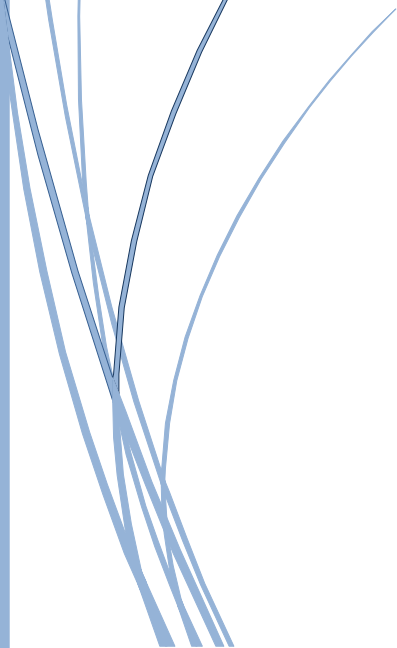
من خلال نتائج النمذجة الحرارية وجدنا أن الإمتزاز غير تلقائي وذو طبيعة كيميائية بإعتبار القيمتان الموجبتان للطاقة الحرة والتي تساوي 0.1960 كيلوجول/مول عند 300.95 كلفن. و الأنتالبي بقيمة 588.44 كيلوجول/مول إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة .

تشير القيمة الموجبة للأنتروبي 1.3 كيلوجول/مول إلى الزيادة في مستوى عدم الإنتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس، والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.



الشكل 24 : ترموديناميكية الإمتزاز لـ CR.

المراجع



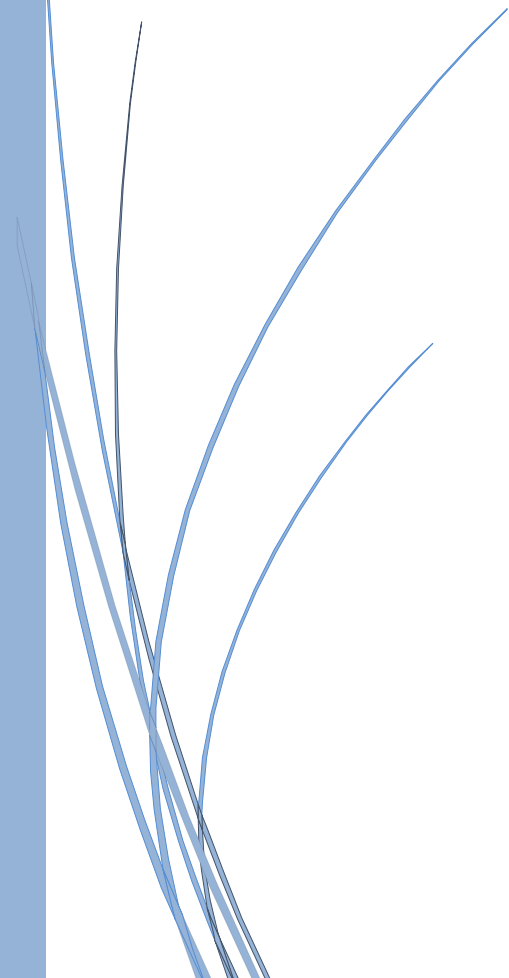
- [1] O. Sivrikaya, B.Uzal, and Y. E. Ozturk, “Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils,” *Applied Clay Science*, vol. 135, pp. 532–537, 2017.
- [2] O. Karnland, S. Olsson, and U. Nilsson, “Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials,” Technical Report TR-06-30, Stockholm, Sweden, 2006.
- [3] C. H. Lim and M. L. Jackson, “Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating.,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 34, no. 3, pp. 346–352, 1986.
- [4] E. Srasra, F. Bergaya, and J. J. Fripiat, “Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 42, no. 3, pp. 237-241, 1994.
- [5] J. Thorez, *Practical Identification of Clay Minerals: A Handbook for Teachers and Students in Clay Mineralogy*, Clay Mineralogy and G. Lelotte, Eds., Belgium, 1976.
- [6] G. Borchardt, “Montmorillonite and other smectite minerals,” in *Minerals in Soil Environments*, J. B. Dixon and S. B. Weed, Eds., Soil Science Society of America, Madison, wis, US, pp. 293–330, 1977.

- [7] P. Djomgoue and D. Njopwouo, “FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization,” *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol. 03, no. 04, pp. 275–282, 2013.
- [8] M. J. Wilson, *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapman Hall, London, UK, 1994.
- [9] B. A. Fil, C. Ozmetin, and M. Korkmaz, “Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite,” *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 46, no. 2, pp. 258–263, 2014.
- [10] H. A. Patel, R. S. Somani, H. C. Bajaj, and R. V. Jasra, “Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability,” *Applied Clay Science*, vol. 35, no. 3-4, pp. 194–200, 2007.
- [11] Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212–223. 1966.
- [12] Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22 249–275. 2007.
- [13] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1–39. (1898).
- [14] Ho, Y.S., McKay, G., Comparative sorption kinetic studies of dyes and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health A34*, 1179–1204. 1999.
- [15] Gupta V.K., Mohan D., Saini V.K. Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 79–86. 2006.

[16] Vimonses V., Lei S., Jin Bo Chow C.W.K., Saint C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials. Chemical Engineering Journal, 148, 354–364. 2009.

ورقة بيضاء

خلاصة عامة



إن الطلب المتزايد في الآونة الأخيرة على طرق منخفضة التكلفة لتنقية المياه الملوثة الناتجة من مختلف الصناعات و خاصة تلك الملوثة بالأصبغة أصبح ضرورة ملحة، حيث نجيب في خلاصتنا على مجموعة من الأسئلة كنا طرحناها في مقدمة البحث.

تم تسليط الضوء في هذه الدراسة على مورد طبيعي مهمش وغير مستغل و الذي تملك الجزائر منه كميات ضخمة ألا وهو الطين، و الذي يعتبر من أهم المواد المازة وأكثرها إستخداما لتنقية المياه الملوثة و إزالة الملوثات العضوية و اللاعضوية من المحاليل المائية و ذلك لخواصه الإمتزازية وتكلفته المنخفضة وكفاءته العالية.

من خلال هذا البحث بالإضافة إلى إستعراض الدراسات السابقة ، تم إثبات إمكانية إستعمال إزالة صبغة أزرق الميثيلين وأحمر الكونغو بواسطة الطين، حيث أظهرت النتائج كفاءة عالية للإمتزاز وذلك من خلال قيم مردود الإزالة المقدرة بـ 99.06% و 93.57% على الترتيب.

تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين بإستعمال حيود الأشعة السينية XRD، طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR و المجهر الإلكتروني الماسح SEM، حيث أظهرت النتائج أن قمم منحنى حيود الأشعة السينية تتوافق و قمم منحنى طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه خاصة تمدد الرابطة Al-OH وإهتزاز الرابطة Si-O الدالة على المونترومونوليت. أظهر المسح الإلكتروني سطحاً غير متجانس ووجود تكتلات صغيرة أقل من 1 ميكرومتر.

تم نمذجة الإمتزاز على الصبغتين بإستعمال نمذجة السطوح لتحسين مردود الإزالة بإعتبار الشروط المستقلة الزمن، درجة الحرارة وكتلة الطين الماز. أظهرت الدراسة الإحصائية نموذجاً رياضياً مقبولاً بإعتبار قيمة الإحتمال الإحصائي، كما أظهر النموذج قدرة جيدة على التنبؤ وكذا العمل خارج مجال التصميم.

- أظهرت نتائج نمذجة الإيزوتارم توافقا و معادلات فروندلنتش، لونجمير وتيمكن مع أفضلية التوافق ونموذج فروندلنتش بمعامل إنحدار يساوي 0.9958.
- أظهرت دراسة النمذجة الحركية توافق النتائج والنموذج الحركي من الرتبة شبه الثانية بمعامل إنحدار يساوي 1، كما أظهرت دراسة الإنتشار حدوث ظاهرة الإمتزاز وفق مرحلتين الأولى سريعة نسبيا و الثانية بطيئة إلى ثابتة.
- أظهرت نتائج النمذجة الحرارية أن الإمتزاز تلقائي وذو طبيعة فيزيائية بالنسبة لصبغة أزرق الميثيلين بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة والتي تساوي -5.1932 كيلوجول/مول عند 300.95 كلفن. وغير تلقائي وذو طبيعة كيميائية بالنسبة لصبغة

أحمر الكونغو بإعتبار القيمة الموجبة للطاقة الحرة والتي تساوي 0.1960 كيلوجول/مول عند نفس درجة الحرارة.

- تشير الأنتالبي الموجبة بقيمة 588.44 كيلوجول/مول إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة.
- تشير القيمتان الموجبتان للأنتروبي 16.92 و 1.3 كيلوجول/مول. كلفن لصبغتي أزرق المثلين وأحمر الكونغو على الترتيب إلى الزيادة في مستوى عدم الإنتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس ، والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.

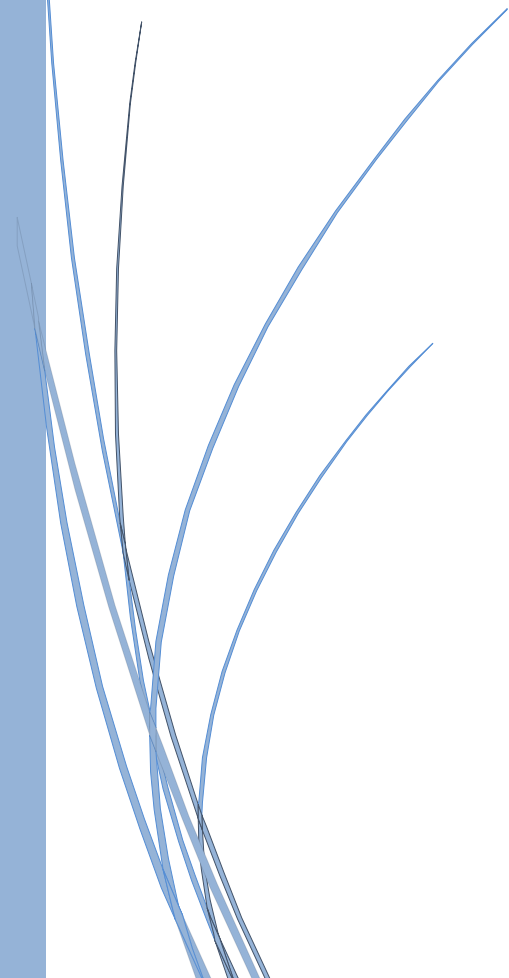
مما سبق يمكن أن نستخلص أن لطین منطقة عين عجرود بتلمسان القدرة الكبيرة على إمتزاز الملوثات العضوية ونتائج واعدة تمكنه من أن يكون مرشحا قويا من بين العديد من المواد المازة المذكورة في مختلف الأبحاث العلمية.

الآفاق المستقبلية :

- ✓ تطوير عمليات إستغلال الطين الطبيعي كونه موردا طبيعيا رخيص الثمن و متوفر و غير مكلف و له نتائج جيدة في إزالة الملوثات دون ضرر.
- ✓ تكثيف المصانع في معالجة الطين و إستغلاله مباشرة في إزالة أصباغ مياه المصانع.
- ✓ تحسين خصائص الطين و ذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة تنشيطه بإستعمال مواد كيميائية مما يزيد في سطحه النوعي و بالتالي الزيادة في مردود الإمتزاز.
- ✓ كما نوصي بأن يأخذ هذا البحث لدراسة قدرة الطين على إزالة ملوثات عضوية أخرى أو المعادن الثقيلة.

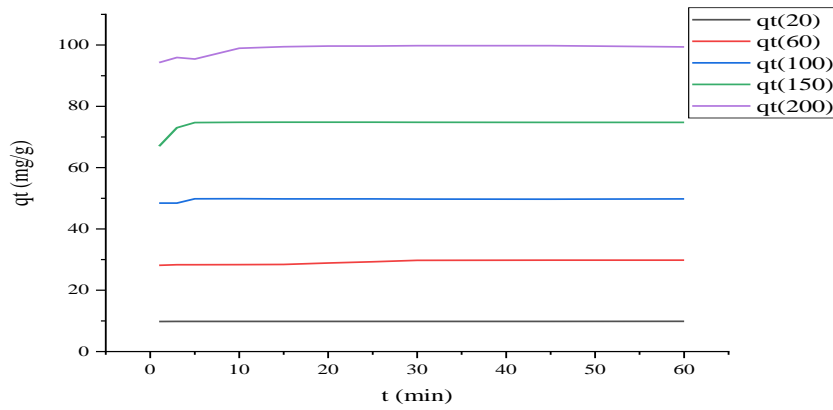
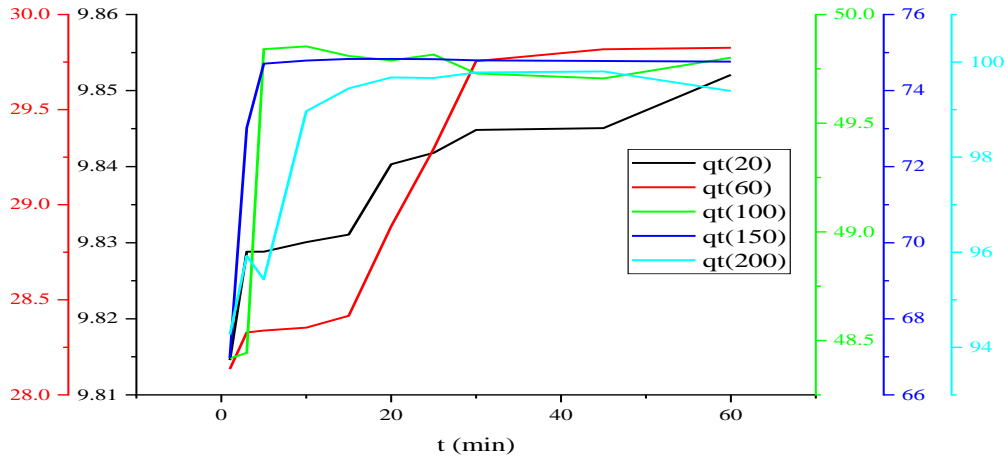
ورقة بيضاء

الملحقات



نموذج حركية الصبغة بدلالة الكمية الممتزة :

تم إجراء دراسة الإمتزاز لأزرق الميثيلين على الطين المعدني بإتباع تأثير وقت التلامس وتركيز MB الأولي (20-200 ملغ/ل) على سعة الإمتزاز للطين المعدني لولاية تلمسان موضح في الشكل 1. تكشف البيانات التجريبية أن سعة الإمتزاز عند التوازن تزداد من 9.8145 إلى 99.8033 ملغ/غ ، مع زيادة التركيز الأولي لأزرق الميثيلين من 20 إلى 200 ملغ/ل. يعزى ذلك إلى زيادة معدل الإصطدام بين جزيئات الصبغة و الطين المعدني عن طريق زيادة تركيز MB الأولي. علاوة على ذلك ، زاد الوقت اللازم للوصول إلى التوازن مع زيادة التركيز الأولي للصبغة.



الشكل 1 : تغيرات التركيز الابتدائي بدلالة الكتلة الممتزة.

FICHE DE SECURITE

1. Identification du produit / origine et firme.

1.1 Identificateur de produit

Code produit	CL06.1315
Nom du produit	Bleu de méthylène
Numéro d'Enregistrement REACH	Aucun numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car la substance ou son utilisation sont dispensées d'enregistrement selon l'article 2 de la réglementation REACH (EC) N° 1907/2006, le tonnage annuel ne nécessite aucun enregistrement ou l'enregistrement est prévu pour un délai ultérieur.
No. CAS	61-73-4

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées: Réactif pour analyses

Conformément aux conditions décrites dans l'annexe de cette fiche technique de sécurité.

1.3 Informations données par CHEM-LAB NV service produits.

Service responsable: e-mail: info@chem-lab.be

1.4 N° d'urgence: 00 (32) 50.28.83.20

2. Identification des dangers.

2.1 Classification de la substance ou du mélange (EG 1272/2008)

Toxicité aiguë, Oral , Catégorie 4, H302

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce Section, voir Section 16

Pour le texte complet des phrases-R mentionnées dans cet article, voir Section 16

2.2 GHS-Écriture de labels

GHS-Écriture de labels Étiquetage (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008) (EG 1272/2008)

Pictogrammes de danger:



Mention d'avertissement:
AVERTISSEMENT

Mentions de danger:

H302 Nocif en cas d'ingestion.

Étiquetage réduit

Pictogrammes de danger:



3. Composition / Informations des composants.

3.1 Substance

No. CAS	61-73-4
No.-C	200-515-2
Formule	C16H18ClN3S.xH2O

Composant	Cas-No.	Concentration	Classification (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)
Bleu de méthylène	61-73-4	96 - 101 % C16H18ClN3S.xH2O (x = 2-3)	Acute Tox. (oral) 4 (H302)

Composant	Numéro Reach
------------------	---------------------

Pour le texte complet des phrases-H mentionnées dans cet article, voir Section 16.

3.2 Mélange

Non applicable

4. Mesures de premiers soins.

4.1 Description des premiers secours

Conseils généraux

Secouristes : prendre des précautions personnelles !

En cas d'inhalation: Faire respirer de l'air frais.

Contact avec la peau: Laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés.

Contact avec les yeux: Rincer abondamment à l'eau en maintenant les paupières écartées.

En cas d'ingestion: Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Faire boire beaucoup d'eau, provoquer le vomissement. Consulter un médecin.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

Les principaux symptômes aigus et retardés sont décrits dans l'étiquetage (voir section 2.2) et/ou dans la section 11.

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

Pas d'information disponible

5. Mesures anti-incendie.

5.1 Moyens d'extinction appropriés

Moyens d'extinction appropriés

Utiliser du dioxyde de carbone ou matériel d'extinction sec.

Moyens d'extinction inappropriés

Eviter la pénétration des eaux d'extinction dans les eaux superficielles ou la nappe phréatique.

5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Combustible. Vapeurs plus lourdes que l'air. La formation de mélanges explosibles avec l'air peut se produire dès les températures normales. En cas d'incendie, risque de formation de gaz de combustion ou de vapeurs dangereuses.

5.3 Conseils aux pompiers

Présence dans la zone de danger uniquement avec un appareil respiratoire autonome. Pour éviter le contact avec la peau respecter une distance de sécurité et porter des vêtements de protection appropriés.

5.4 Information supplémentaire

Pas d'information disponible

6. Mesures de précaution en cas d'accident.

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence

Eviter le contact avec la substance. Eviter la formation de poussière, ne pas inhaler les poussières. Veiller à l'arrivée d'air frais dans les locaux fermés.
Equiperment de protection, voir section 8.

6.2 Précautions pour la protection de l'environnement

Ne pas rejeter à l'égout.

6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Récupérer à l'état sec. Acheminer vers l'élimination. Nettoyer.

6.4 Référence à d'autres sections

Indications concernant le traitement des déchets, voir section 13.

7. Manipulation et stockage.

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Pas de précaution particulière. Manipuler ce produit avec les précautions d'usage pour un produit chimique.
Précautions voir section 2.2

7.2 Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage, tenant compte d'éventuelles incompatibilités

Bien fermé dans un endroit sec.
Température de stockage recommandée voir sur l'étiquette du produit.

7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

Aucune utilisation spécifique prévue à l'exception de celles mentionnées à la section 1.2.

8. Protection d'exposition - Protection individuelle.

8.1 Paramètres de contrôle

8.2 Contrôles de l'exposition

Mesures d'ordre technique

Choisir les moyens de protection individuelle en raison de la concentration et de la quantité des substances dangereuses et du lieu de travail. S' informer auprès du fournisseur sur la résistance chimique des moyens de protection.

Voir section 7.1

Mesures de protection individuelle

Enlever immédiatement tout vêtement souillé. Protection préventive de la peau. Se laver les mains et le visage après le travail. Ne pas manger et ne pas boire sur le lieu de travail. Travailler sous une hotte. Ne pas inhaler la substance.

Protections respiratoires

Nécessaire en cas de formation de poussières.

L'entrepreneur doit s'assurer que la maintenance, le nettoyage et le contrôle des dispositifs de protection respiratoire sont exécutés conformément aux instructions du fabricant. Ces mesures doivent être correctement documentées.

Protection oculaire

Nécessaire(s).

Protection des mains

Nécessaire(s).

Protection corporelle

Nécessaire(s).

Contrôles d'exposition liés à la protection de l'environnement

Ne pas rejeter à l'égout.

9. Propriétés physiques et chimiques.**9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles**Aspect

Forme:

Couleur:

Odeur:

Changements d'état physique

Point de fusion: $\pm 180^{\circ}\text{C}$

Point d'ébullition: -

Point d'éclair: -

Température d'autoinflammation: -

Poids moléculaire: 319.86 g/mol

Densité: 0,500 g/cm³

Valeur pH: pH ± 3 (10 g/l sol.)

Solubilité dans l'eau: 50 g/l

Limites d'explosivité:

9.2 Autres données

Pas d'information disponible.

10. Stabilité et réactivité.**10.1 Réactivité**

Voir section 10.3

10.2 Stabilité chimique

Pas d'information disponible.

10.3 Possibilité de réactions dangereuses

Aucune réaction dangereuse n'est prévue lorsque le produit est utilisé conformément.

10.4 Conditions à éviter

Pas d'information disponible.

10.5 Matières incompatibles

Pas d'information disponible.

10.6 Produits de décomposition dangereux

Pas d'information disponible.

11. Informations toxicologiques.

11.1 Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë par voie orale
LD50 orl. rat 1180 mg/kg

Toxicité aiguë par inhalation
Pas d'information disponible.

Toxicité aiguë par voie cutanée
Pas d'information disponible.

Irritation de la peau
Pas d'information disponible.

Irritation des yeux
Pas d'information disponible.

Sensibilisation
Pas d'information disponible.

Mutagénicité sur les cellules germinales
Pas d'information disponible.

Cancérogénicité
Pas d'information disponible.

Toxicité pour la reproduction
Pas d'information disponible.

Tératogénicité
Pas d'information disponible.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique
Pas d'information disponible.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée
Pas d'information disponible.

Danger par aspiration
Pas d'information disponible.

11.2 Information supplémentaire

Pas d'information disponible.

Information supplémentaire:

À manipuler conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et aux consignes de sécurité..

12. Informations écologiques.

12.1 Toxicité

Pas d'information disponible.

12.2 Persistance et dégradabilité

Pas d'information disponible.

12.3 Potentiel de bioaccumulation

Pas d'information disponible.

12.4 Mobilité dans le sol

Pas d'information disponible.

12.5 Résultats des évaluations PBT et vPvB

Pas d'information disponible.

12.6 Autres effets néfastes

Ne pas évacuer dans les eaux naturelles, les eaux d'égout ou le sol!

13. Méthodes de désactivation des résidus.

Produit: Les produits chimiques doivent être éliminés en accord avec les réglementations nationales. Emballage: Les emballages des produits Chem-Lab doivent être éliminés selon les réglementations spécifiques en vigueur dans chaque pays ou doivent être éliminés à travers un circuit de reprise d'emballages.

14. Indications de transport .

Transport par route (ADR/RID)

14.1 Numéro ONU	UN
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	-
14.3 Classe	
14.4 Groupe d'emballage	
14.5 Dangereux pour l'environnement	-
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	non
Code de restriction en tunnels	

Transport par voies d'eau intérieures (ADN)

Non pertinent

Transport aérien (IATA)

14.1 Numéro ONU	UN
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	-
14.3 Classe	
14.4 Groupe d'emballage	
14.5 Dangereux pour l'environnement	-
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	non

Transport maritime (IMDG)

14.1 Numéro ONU	UN
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	-
14.3 Classe	
14.4 Groupe d'emballage	
14.5 Dangereux pour l'environnement	-
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	non

14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la code MARPOL 73/78 et au recueil IBC

Non pertinent

15. Informations légales.

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

Aucune évaluation de la sécurité chimique n'est réalisée pour ce produit.

15.2 Évaluation de la sécurité chimique

Aucune évaluation de la sécurité chimique n'est réalisée pour ce produit.

16. Autres informations.

Il faut tenir compte du fait que ce document reproduit les informations et recommandations connues au moment de la rédaction pour l'édification de vos connaissances, informations et avis. Bien que le plus grand soin ait été accordé à la rédaction de ce texte, l'éditeur ne peut être tenu responsable en cas de dégâts résultant d'une erreur possible dans cette publication.

Texte complet des Phrases-H citées dans les sections 2 et 3.

H302 Nocif en cas d'ingestion.

FICHE DE SECURITE

1. Identification du produit / origine et firme.

1.1 Identificateur de produit

Code produit	CL00.0382
Nom du produit	Rouge Congo sel de Na indicateur
Numéro d'Enregistrement REACH	Aucun numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car la substance ou son utilisation sont dispensées d'enregistrement selon l'article 2 de la réglementation REACH (EC) N° 1907/2006, le tonnage annuel ne nécessite aucun enregistrement ou l'enregistrement est prévu pour un délai ultérieur.
No. CAS	573-58-0

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées: Réactif pour analyses

Conformément aux conditions décrites dans l'annexe de cette fiche technique de sécurité.

1.3 Informations données par CHEM-LAB NV service produits.

Service responsable: e-mail: info@chem-lab.be

1.4 N° d'urgence: 00 (32) 50.28.83.20

2. Identification des dangers.

2.1 Classification de la substance ou du mélange (EG 1272/2008)

Cancérogénité, H350

Toxicité pour la reproduction, Catégorie 2, H361

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce Section, voir Section 16

Pour le texte complet des phrases-R mentionnées dans cet article, voir Section 16

2.2 GHS-Écriture de labels

GHS-Écriture de labels Étiquetage (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008) (EG 1272/2008)

Pictogrammes de danger:



Mention d'avertissement:
DANGER

Mentions de danger:

H350	Peut provoquer le cancer.
H361	Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.

Conseils de prudence:

P201	Se procurer les instructions avant utilisation.
P281	Utiliser l'équipement de protection individuel requis.
P308 + P313	EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: consulter un médecin.

Etiquetage réduit
Pictogrammes de danger:



Mention d'avertissement:
DANGER

3. Composition / Informations des composants.

3.1 Substance

No. CAS 573-58-0
No.-C 209-358-4
No.-Index 611-027-00-8
Formule C32H22N6O6S2Na2

Composant	Cas-No.	Concentration	Classification (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)
Rouge Congo sel de Na indicateur	573-58-0	C32H22N6O6S2Na2	Carc. (H350) Repr. 2 (H361)

Composant	Numéro Reach
------------------	---------------------

Pour le texte complet des phrases-H mentionnées dans cet article, voir Section 16.

3.2 Mélange

Non applicable

4. Mesures de premiers soins.

4.1 Description des premiers secours

Conseils généraux

Secouristes : prendre des précautions personnelles !

En cas d'inhalation: Air frais. Utiliser une ventilation mécanique si nécessaire. Dégager les voies respiratoires. Consulter immédiatement un médecin.

Contact avec la peau: Laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés.

Contact avec les yeux: Rincer abondamment à l'eau en maintenant les paupières écartées.

En cas d'ingestion: Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Faire boire immédiatement de l'eau (maximal deux verres). Consulter un médecin.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

Les principaux symptômes aigus et retardés sont décrits dans l'étiquetage (voir section 2.2) et/ou dans la section 11.

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

Pas d'information disponible

5. Mesures anti-incendie.

5.1 Moyens d'extinction appropriés

Moyens d'extinction appropriés

Adapter aux produits stockés à proximité directe.

Moyens d'extinction inappropriés

Précipiter les vapeurs se dégageant avec de l'eau. Eviter la pénétration des eaux d'extinction dans les eaux superficielles ou la nappe phréatique.

5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Combustible. Vapeurs plus lourdes que l'air. La formation de mélanges explosibles avec l'air peut se produire dès les températures normales. En cas d'incendie, risque de formation de gaz de combustion ou de vapeurs dangereuses.

5.3 Conseils aux pompiers

Présence dans la zone de danger uniquement avec un appareil respiratoire autonome. Pour éviter le contact avec la peau respecter une distance de sécurité et porter des vêtements de protection appropriés.

5.4 Information supplémentaire

Pas d'information disponible

6. Mesures de précaution en cas d'accident.

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence

Eviter le contact avec la substance. Eviter la formation de poussière, ne pas inhaler les poussières. Veiller à l'arrivée d'air frais dans les locaux fermés.
Equiperment de protection, voir section 8.

6.2 Précautions pour la protection de l'environnement

Ne pas rejeter à l'égout.

6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Récupérer à l'état sec. Acheminer vers l'élimination. Nettoyer.

6.4 Référence à d'autres sections

Indications concernant le traitement des déchets, voir section 13.

7. Manipulation et stockage.

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Pas de précaution particulière. Manipuler ce produit avec les précautions d'usage pour un produit chimique.
Précautions voir section 2.2

7.2 Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage, tenant compte d'éventuelles incompatibilités

Fermé dans un endroit bien ventilé.
Température de stockage recommandée voir sur l'étiquette du produit.

7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

Aucune utilisation spécifique prévue à l'exception de celles mentionnées à la section 1.2.

8. Protection d'exposition - Protection individuelle.

8.1 Paramètres de contrôle

8.2 Contrôles de l'exposition

Mesures d'ordre technique

Choisir les moyens de protection individuelle en raison de la concentration et de la quantité des substances

dangereuses et du lieu de travail. S' informer auprès du fournisseur sur la résistance chimique des moyens de protection.

Voir section 7.1

Mesures de protection individuelle

Enlever immédiatement tout vêtement souillé. Protection préventive de la peau. Se laver les mains et le visage après le travail. Ne pas manger et ne pas boire sur le lieu de travail. Travailler sous une hotte. Ne pas inhaler la substance.

Protections respiratoires

Nécessaire en cas de formation de poussières.

L'entrepreneur doit s'assurer que la maintenance, le nettoyage et le contrôle des dispositifs de protection respiratoire sont exécutés conformément aux instructions du fabricant. Ces mesures doivent être correctement documentées.

Protection oculaire

Nécessaire(s).

Protection des mains

Nécessaire(s).

Protection corporelle

Pas nécessaire(s).

Contrôles d'exposition liés à la protection de l'environnement

Ne pas rejeter à l'égout.

9. Propriétés physiques et chimiques.

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Aspect

Forme:

Couleur:

Odeur:

Changements d'état physique

Point de fusion: -

Point d'ébullition: -

Point d'éclair: -

Température d'autoinflammation: -

Poids moléculaire: 696.68 g/mol

Densité:

Valeur pH: pH \pm 6.7 (10 g/l H₂O sol.)

Solubilité dans l'eau: 25 g/l

Limites d'explosivité:

9.2 Autres données

Pas d'information disponible.

10. Stabilité et réactivité.

10.1 Réactivité

Voir section 10.3

10.2 Stabilité chimique

Pas d'information disponible.

10.3 Possibilité de réactions dangereuses

Sensible à la chaleur.

10.4 Conditions à éviter

Pas d'information disponible.

10.5 Matières incompatibles

Pas d'information disponible.

10.6 Produits de décomposition dangereux

Pas d'information disponible.

11. Informations toxicologiques.

11.1 Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë par voie orale
LD50 orl. rat 143 mg/kg

Toxicité aiguë par inhalation
Pas d'information disponible.

Toxicité aiguë par voie cutanée
Pas d'information disponible.

Irritation de la peau
Pas d'information disponible.

Irritation des yeux
Pas d'information disponible.

Sensibilisation
Pas d'information disponible.

Mutagénicité sur les cellules germinales
Pas d'information disponible.

Cancérogénicité
Pas d'information disponible.

Toxicité pour la reproduction
Pas d'information disponible.

Tératogénicité
Pas d'information disponible.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique
Pas d'information disponible.

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée
Pas d'information disponible.

Danger par aspiration
Pas d'information disponible.

11.2 Information supplémentaire

Pas d'information disponible.

Information supplémentaire:

À manipuler conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et aux consignes de sécurité..

12. Informations écologiques.

12.1 Toxicité

Pas d'information disponible.

12.2 Persistance et dégradabilité

Pas d'information disponible.

12.3 Potentiel de bioaccumulation

Pas d'information disponible.

12.4 Mobilité dans le sol

Pas d'information disponible.

12.5 Résultats des évaluations PBT et vPvB

Pas d'information disponible.

12.6 Autres effets néfastes

Ne pas évacuer dans les eaux naturelles, les eaux d'égout ou le sol!

13. Méthodes de désactivation des résidus.

Produit: Les produits chimiques doivent être éliminés en accord avec les réglementations nationales. Emballage: Les emballages des produits Chem-Lab doivent être éliminés selon les réglementations spécifiques en vigueur dans chaque pays ou doivent être éliminés à travers un circuit de reprise d'emballages.

14. Indications de transport .

Transport par route (ADR/RID)

14.1 Numéro ONU	UN 2811 Toxic solid, organic, n.o.s. (Congo Red)
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	Red)
14.3 Classe	6.1
14.4 Groupe d'emballage	II
14.5 Dangereux pour l'environnement	-
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	non
Code de restriction en tunnels	(D/E)

Transport par voies d'eau intérieures (ADN)

Non pertinent

Transport aérien (IATA)

14.1 Numéro ONU	UN 2811 Toxic solid, organic, n.o.s. (Congo Red)
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	Red)
14.3 Classe	6.1
14.4 Groupe d'emballage	II
14.5 Dangereux pour l'environnement	-
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	non

Transport maritime (IMDG)

14.1 Numéro ONU	UN 2811 Toxic solid, organic, n.o.s. (Congo Red)
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	Red)
14.3 Classe	6.1
14.4 Groupe d'emballage	II
14.5 Dangereux pour l'environnement	-
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	non

14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la code MARPOL 73/78 et au recueil IBC

Non pertinent

15. Informations légales.

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

Aucune évaluation de la sécurité chimique n'est réalisée pour ce produit.

15.2 Évaluation de la sécurité chimique

Aucune évaluation de la sécurité chimique n'est réalisée pour ce produit.

16. Autres informations.

Il faut tenir compte du fait que ce document reproduit les informations et recommandations connues au moment de la rédaction pour l'édification de vos connaissances, informations et avis. Bien que le plus grand soin ait été accordé à la rédaction de ce texte, l'éditeur ne peut être tenu responsable en cas de dégâts résultant d'une erreur possible dans cette publication.

Texte complet des Phrases-H citées dans les sections 2 et 3.

H350 Peut provoquer le cancer.

H361 Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.