



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّـة لخضر - الوادي -

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء العضوية

من إعداد الطالبتين :

موساوي رندة و شارف صفاء

تحت عنوان:

دراسة ونمذجة إمتزاز الملوثات العضوية في المحاليل المائية بواسطة الطين

المعدني لولاية تلمسان

نوقشت يوم : 21\06\2021

أمام لجنة المناقشة :

رئيسا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر - الوادي	أستاذ مساعد صنف (أ)	مصباحي محمد عادل
مناقشا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر - الوادي	أستاذ محاضر صنف (أ)	كراسع عائشة
مشرفا	جامعة الشهيد حمّـة لخضر - الوادي	أستاذ محاضر صنف (أ)	حدّاد العربي

السنة الجامعية : 2021/2020



## ملخص

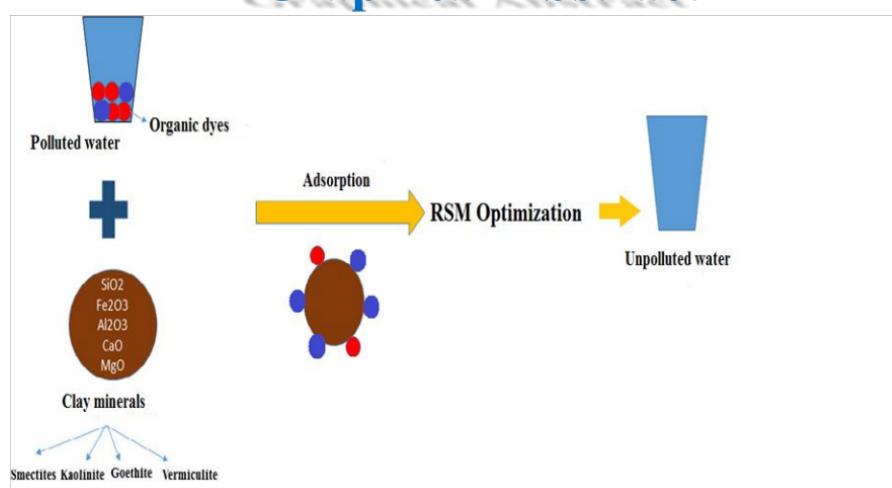
تهدف هذه الدراسة لإستعمال طين تلمسان كمادة مازة لنزرع الملوثات العضوية من المياه ودراسة قدرته في إمتزاز صبغتي أزرق الميثيلين و أحمر الكونغو ودراسة العوامل المؤثرة على الشروط المثلى لقدرة إمتزازهما. بعد معالجة الطين فيزيائيا و كيميائيا ، ومن خلال نتائج الإمتزاز وحساب الكمية الممتزة تم التوصل إلى القيم المثلى التي تعطي أحسن كمية إمتزاز وهي درجة الحرارة 45 درجة مئوية ، زمن إتصال قدره 5 دقائق و كتلة الطين 50ملغ ، كما أكدت تجارب التأكيد للنموذج الرياضي أنه يمكن العمل على التصميم حتى خارج مجال الدراسة مع قدرة تنبؤ عالية جدا. كان مردود الإزالة للصبغتين مقدر بـ 98.94 و 79.84% لأزرق الميثيلين و أحمر الكونغو على الترتيب. أوضحت نتائج النمذجة أن إيزوثيرم لونجمير أكثر ملائمة لوصف إمتزاز أزرق الميثيلين بمعامل إنحدار يساوي 0.9627 على سطح الطين النانوي حيث بلغت الكمية العظمى الممتزة  $q_{max} = 92.59$  وبتطبيق النمذجة الحركية بينت النتائج أن حركية الإمتزاز يتبع نموذج شبه الرتبة الثانية بمعامل إنحدار يساوي 1. من خلال النمذجة التيرموديناميكية و باعتبار قيم كل من الأنتروبي  $\Delta S^\circ$  و الأنتالبي  $\Delta H$  و الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  تأكد أن الإمتزاز فيزيائي ، ماص للحرارة و تلقائي مناسب للديناميكة الحرارية.

**الكلمات المفتاحية :** الطين المعدني ؛ الإمتزاز ؛ أزرق الميثيلين ؛ أحمر الكونغو ؛ النمذجة الترموحركية ؛ نمذجة السطوح.

## Abstract

The aim of the present study is the use of the mineral clay of Tlemcen as an adsorbent to remove organic pollutants from aqueous solution, to study its adsorption capacity for methylene blue and Congo red dyes, and then to investigate the factors affecting the adsorption capacity. After treating the clay physically and chemically, the optimum values the independent variables have been obtained. A temperature of 45°C, a contact time of 5 minutes and a mass of 50 mg. The mathematical model was confirmed. The removal yield of both dyes was 98.94 and 79.84% for methylene blue and Congo red, respectively. The modeling results showed that the Langmuir isotherm is more suitable for describing the adsorption of methylene blue with a slope coefficient of 0.9627. The results showed that the adsorption kinetics follows the pseudo-second-order model with a regression coefficient of 1. The thermodynamic modeling confirmed that the adsorption is physical, endothermic and spontaneous.

## Graphical Abstract



**Keywords** : Mineral clay ; Adsorption ; Methylene blue ; Congo red ; Thermo-Kinetic modeling ; Response Surface Methodology.

# شكر وتقدير

عملا بقوله تعالى « فاذكروني أشكرهم واشكروا لي ولا تكفرون » سورة البقرة.

نشكر الله عز وجل الذي رزقنا من العلم ما لم نكن نعلم و أعطانا من القوة و المقدرة ما يكفي لإتمام هذا العمل المتواضع .

ومن تمام شكره عز وجل نشكر أهل الفضل لفضلهم وجهدهم و نعتزفهم لهم بحقهم لقوله صلى الله عليه وسلم « لا يشكر الله من لا يشكر الناس » .

نتقدم بجزيل الشكر و العرفان لأستاذ المشرف الدكتور " **حسان العربي** " الذي كان لنا خير موجه ومرشد ولم يبخل علينا بكل ما يملك من جهد و صبر و وقت لإتمام هذا العمل وله فائق العرفان و الشكر و التقدير .

كما نتوجه بالشكر إلى " **أعضاء اللجنة المناقحة** " نظير قبولهم وجهدهم لإثراء هذه المذكرة.

كما يسعدنا أن نتقدم بالشكر و العرفان إلى صاحبة السيرة العطرة و الفكر المستنير " **ليبي راوية** " على وقتها الذي خصته لنا وعلى مساعدتها و توجيهها لنا ، نسأل الله العلي التقدير أن يجازيها خير الجزاء.

كما نتقدم أيضا بجزيل الشكر إلى المخبريات " **حفيدة تريخ** " ، " **بوجامد عني** " ، " **كريمة بلول** " و " **خاتم كبرية** " اللواتي كان يوجهننا دائما وعلى صبرهم و مساعدتهم لنا طيلة عملنا في المخبر البيداغوجي .

وفي الأخير نشكر كل من ساهم في هذا العمل سواء من قريب أو بعيد حتى ولو بكلمة طيبة.

# الإهداء 2021

أحمد الله الذي أعاننا بالعلم وزيننا بالحلم وأكرمنا بالتقوى وأجملنا بالعافية.

أقدم بإهداء ثمرة جهدنا المتواضع هذا : إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة و نور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم".

إلى من تعجز الكلمات عن وصفها وقوتها في الحياة ... والتي دعواتها ورضاهها عني سر مجاحي إلى "أبي وأمي" حفصهما الله وأطال في عمرها.

إلى من عشت معهم أيامي حلوها ومرها وكانا سنداً لي "إخوتي" رعاها الله.

إلى كل من مد لي يد العون وساندني طيلة هذا العجل من أجل الوصول لمبتغايا "خالي فاتح".

إلى من جمعني بهم مقاعد الدراسة الجامعية إلى من تحلو بإحسان وتميزوا بالوفاء والعطاء وتقاسمنا الحلو والمر صديقاتي "صفاء سارة سهام".

إلى كل من نسيهم قلبي ولم ينساهم قلبي.

موساوي رندة





الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه و الصلاة والسلام على الرحمة المهداء " **محمد صلوات ربي وسلام عليه** " أما بعد:

أتقدم بخاص شكري وإمتناني إلى من علمني أجديات الوجود " **أبي و أمي** " بكما أكون وبدعائكما أنجح في دنياي و برضاكما أنال آخرتي حفضكما الله وأطال في عمركما.

إلى من شاركني تفاصيل الحياة و غمراني بحبهما " **أخي علي و أختي ضحى** " رعاهما الله وحفضهما.

إلى " **سندي وتوأم روجي** " الذي كان لي حافزا في مواصلة مسيرتي الجامعية دمت لي ذخرا لا ينقضي.

إلى من عشت معهم أيامي حلوها و مرها وكانا لي سندا ودعما بنات خالاتي " **مروى** " و " **هاجر** "

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى من سرنا سويا نحو النجاح و الإبداع إلى من جمعتني بهم أيام الدراسة صديقاتي " **رانيا** " و " **ذكري** " .

إلى كل من علمني حرفا و أنار دربي طيلة مشواري " **أساتذتي و معلمي الأفاضل** " .





# فهرس المحتويات



	الملخص
	شكر و عرفان
i	فهرس المحتويات
viii	قائمة الصور
xi	قائمة الجداول
xii	قائمة الأشكال
xiii	قائمة الرموز
01	مقدمة عامة

## الجزء النظري

### الفصل الأول : عرض دراسات سابقة

03	1.1. المقدمة
05	2.1. دراسة إحصائية
07	3.1. عرض الدراسات السابقة

### مراجع الفصل الأول

## الفصل الثاني : الإمتزاز و النمذجة الترموحركية والأصباغ

### الجزء الأول: الإمتزاز والنمذجة الترموحركية

11	.....	1.1.II مقدمة
11	.....	2.1.II ظاهرة الإمتزاز
11	.....	3.1.II تعريف الإمتزاز
12	.....	4.1.II أهمية الإمتزاز
12	.....	5.1.II أنواع الإمتزاز
12	.....	1.5.II الإمتزاز الفيزيائي
14	.....	2.5.II الإمتزاز الكيميائي
15	.....	6.1.II المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي
16	.....	7.1.II آلية الإمتزاز
16	.....	8.1.II العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز
16	.....	1.8.II طبيعة الإمتزاز
16	.....	أ- الماز غير قطبي
17	.....	ب- الماز القطبي
17	.....	2.8.II تأثير الممتز
17	.....	3.8.II أبعاد المسامات
17	.....	4.8.II السطح النوعي
17	.....	5.8.II تأثير درجة الحرارة
17	.....	6.8.II تأثير الرقم الهيدروجيني
18	.....	9.1.II إيزوتارم الإمتزاز
19	.....	10.1.II التفسير النظري لإيزوتارم الإمتزاز
19	.....	1.10.II نموذج لونجمير
20	.....	2.10.II نموذج فروندليتش
21	.....	3.10.II نموذج تيمكن
22	.....	11.1.II حركية الإمتزاز

22	.....	1.11.II نموذج الحركة من الرتبة الشبه الأولى
23	.....	2.11.II نموذج الحركة من الرتبة الشبه الثانية
23	.....	3.11.II نموذج الإنتشار الجزيئي
24	.....	12.II مجالات تطبيق الإمتزاز

## الجزء الثاني: الأصباغ

25	.....	13.II مقدمة
25	.....	14.II تعريف الأصباغ
26	.....	15.II أنواع الأصباغ
26	.....	1.15.II الأصباغ الطبيعية
26	.....	2.15.II الأصباغ الصناعية
26	.....	3.15.II الأصباغ التركيبية
27	.....	4.15.II الأصباغ المعدنية
27	.....	16.II تصنيف الأصباغ
27	.....	1.16.II تصنيف الأصبغة حسب الإستعمال
27	.....	أ- أصبغة الحمض
27	.....	ب- أصبغة القاعدة
27	.....	ج- الأصبغة المباشرة
27	.....	د- الأصبغة المرسخة
28	.....	2.16.II التصنيف الكيميائي للأصبغة الإصطناعية
31	.....	17.II جدول تلخيصي لمختلف الأصبغة

## مراجع الفصل الثاني

## الجزء التطبيقي

### الفصل الثالث : الخطة التجريبية

32	.....	1.III الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة
33	.....	2.III تحضير ودراسة خصائص الطين المعدني
33	.....	1.2.III تحضير الطين المدروس
35	.....	1.1.2.III المعالجة الأولية
35	.....	2.1.2.III المعالجة الكيميائية
36	.....	2.2.III الخصائص الفيزيوكيميائية للطين
38	.....	3.III الأصبغة المدروسة للإمتزاز
38	.....	1.3.III إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين
38	.....	1.1.3.III تعريف الصبغة وبنيتها
39	.....	2.1.3.III خصائصها
40	.....	2.3.III إمتزاز صبغة أحمر الكونغو
40	.....	1.2.3.III تعريف الصبغة وبنيتها
41	.....	2.2.3.III خصائصها
42	.....	3.3.III تحضير محلول المعايرة
48	.....	4.III تجارب الإمتزاز
48	.....	1.4.III نمذجة السطوح
48	.....	2.4.III تأثير الزمن على الإمتزاز
49	.....	3.4.III تأثير درجة الحرارة

### مراجع الفصل الثالث

## الفصل الرابع : عرض النتائج ومناقشتها

### أولاً: دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين

51	.....	1.IV. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين
51	.....	1.1.IV. حيود الأشعة السينية XRD
52	.....	2.1.IV. طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه IFTR
53	.....	3.1.IV. المجهر الإلكتروني الماسح SEM

### ثانياً : أزرق الميثيلين

55	.....	2.IV. النمذجة الرياضية
55	.....	1.2.IV. التحليل الإحصائي
56	.....	2.2.IV. التناسب الإحصائي
57	.....	3.2.IV. المعادلات الرياضية
57	.....	1.3.2.IV. المعادلات النهائية باستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة
57	.....	2.3.2.IV. إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken
58	.....	3.3.2.IV. المعادلة النهائية باستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة
59	.....	3.IV. التشخيص
60	.....	1.3.IV. نموذج الرسوم البيانية
65	.....	2.3.IV. القيم المثلى
66	.....	4.IV. نماذج الإمتزاز
67	.....	5.IV. دراسة إيزوتارم الإمتزاز
67	.....	1.5.IV. إيزوتارم لونجمير

68	.....	2.5.IV. إيزوتار فروندليتش
70	.....	3.5.IV. إيزوتارم تيمكن
72	.....	6.IV. النمذجة الحركية
72	.....	1.6.IV. نموذج الحركية من الرتبة شبه الأولى
73	.....	2.6.IV. نموذج الحركية من الرتبة شبه الثانية
73	.....	3.6.IV. نموذج الإنتشار الجزيني
77	.....	7.IV. النمذجة الترموديناميكية

### ثالثا : أحمر الكونغو

80	.....	8.IV. النمذجة الرياضية
80	.....	1.8.IV. التحليل الإحصائي
81	.....	2.8.IV. التناسب الإحصائي
82	.....	3.8.IV. المعادلات الرياضية
82	.....	1.3.8.IV. المعادلة النهائية باستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة
82	.....	2.3.8.IV. إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken
83	.....	3.3.8.IV. المعادلة النهائية باستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة
84	.....	9.IV. التشخيص
85	.....	1.9.IV. الرسوم البيانية
89	.....	2.9.IV. النمذجة الترموديناميكية

### مراجع الفصل الرابع

90	.....	خلاصة عامة
----	-------	------------

### ملحقات

## ملحقات

/	بيانات السلامة لأزرق الميثيلين	الملحق 1
/	بيانات السلامة لأحمر الكونغو	الملحق 2



# قائمة الصور



## الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	الصورة
16	مجالات وجود المادة الممتازة أثناء الإمتزاز على المواد المازة	الصورة II. 1
18	أشكال إيزوترام الإمتزاز	الصورة II. 2
25	خرطوش تصفية تجاري	الصورة II. 7

## الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	الصورة
32	الموقع الجغرافي على GPS لولاية تلمسان	الصورة III. 1
33	الموقع الجغرافي على GPS لمكان أخذ العينة	الصورة III. 2
34	خرطوش تصفية تجاري	الصورة III. 3
36	جهاز الطرد المركزي Sinal TD4A	الصورة III. 4
38	صبغة أزرق الميثيلين مسحوق ومحلول	الصورة III. 5
39	التركيب الكيميائي لصبغة أزرق الميثيلين	الصورة III. 6
40	صبغة أحمر الكونغو مسحوق ومحلول	الصورة III. 7
41	البنية الكيميائية لصبغة أحمر الكونغو	الصورة III. 8
43	صور تعبيرية للمحلول الأم لأزرق الميثيلين وأحمر الكونغو تركيزه 50 ملغ/ل	الصورة III. 9

## الفصل الرابع

الصفحة	العنوان	الصورة
58	منحنى القيم التجريبية المتوقعة للكمية الممتازة	الصورة IV. 1
58	منحنى تغيير كمية المادة الممتازة بدلالة الكتلة	الصورة IV. 2
59	منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتازة بلالة الزمن ودرجة الحرارة	الصورة IV. 3
60	منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتازة بدلالة الزمن والكتلة.	الصورة IV. 4
62	منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتازة بدلالة درجة الحرارة والكتلة	الصورة IV. 5
63	مخطط القيم المثلى لأزرق الميثيلين	الصورة IV. 6

64	تأثير التركيز الابتدائي لـ MB على الكمية الممتازة	الصورة 7.IV
66	إيزوثيرم لونجمير لـ MB	الصورة 8.IV
67	إيزوثيرم فروندليش لـ MB	الصورة 9.IV
69	إيزوثيرم تيمكن لـ MB .	الصورة 10.IV
71	النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى لـ MB	الصورة 11.IV
72	النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لـ MB	الصورة 12.IV
74	نموذج الإنتشار داخل الجسيمات لـ MB	الصورة 13.IV
76	ترموديناميكية الإمتزاز لـ MB	الصورة 14.IV
82	منحنى القيم التجريبية المتوقعة للكمية الممتازة على صبغة CR	الصورة 15.IV
83	منحنى تغيير كمية المادة الممتازة بدلالة الكتلة	الصورة 16.IV
84	منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتازة بلالة الزمن ودرجة الحرارة.	الصورة 17.IV
85	منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتازة بدلالة الزمن والكتلة	الصورة 18.IV
87	منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتازة بدلالة درجة الحرارة والكتلة	الصورة 19.IV
88	ترموديناميكية الامتزاز لـ CR	الصورة 20.IV



# قائمة التجدد اول



الفصل الثاني		
الصفحة	العنوان	الجدول
15	نقاط الاختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي	الجدول II. 1
28	التصنيف الكيميائي للأصبغة الإصطناعية	الجدول II. 2
31	النسبة المئوية لإمتزاز الأصبغة المختلفة	الجدول II. 3
الفصل الثالث		
الصفحة	العنوان	الجدول
39	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق المثلين	الجدول III. 1
41	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأحمر الكونغو	الجدول III. 2
48	تجارب الإمتزاز	الجدول III. 3
الفصل الرابع		
الصفحة	العنوان	الجدول
53	تحليل التباين ANOVA	الجدول IV. 1
54	التناسب الإحصائي	الجدول IV. 2
56	العوامل المشفرة ومستوياتها	الجدول IV. 3
57	القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة ( $q_e$ ).	الجدول IV. 4
69	نتائج إيزوثرام الإمتزاز لصبغة MB	الجدول IV. 5
73	قيم المعاملات للعلاقات لنموذجي من الدرجة شبه الأولى والدرجة شبه الثانية	الجدول IV. 6
74	قيم عوامل نموذج الإنتشار الداخلي	الجدول IV. 7
76	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز للصبغة MB عند درجات حرارة مختلفة	الجدول IV. 8
78	تحليل التباين ANOVA	الجدول IV. 9
79	التناسب الإحصائي	الجدول IV. 10
80	العوامل المشفرة ومستوياتها	الجدول IV. 11
81	القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة ( $q_e$ ).	الجدول IV. 12
88	العوامل الترموديناميكية لإمتزاز صبغة CR عند درجات حرارة مختلفة	الجدول IV. 13



# قائمة الأشكال



الفصل الأول		
الصفحة	العنوان	الشكل
05	منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1996 إلى 2022	الشكل I. 1
06	منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1996 إلى 2022	الشكل I. 2
07	نماذج الإمتزاز متساوي الحرارة لفروندلتيش ولونجمير وتوث	الشكل I. 3
09	تأثير وقت التلامس على الأصبغة MB و CV و CR على الطين الطبيعي	الشكل I. 5
10	طرق معالجة مياه الصرف الصحي	الشكل I. 6
الفصل الثاني		
الصفحة	العنوان	الشكل
13	مخطط الإمتزاز الفيزيائي	الشكل II. 1
14	مخطط الإمتزاز الكيميائي	الشكل II. 2
20	منحنى Ce/Qe مقابل Ce	الشكل II. 3
21	Log C <sub>e</sub> مقابل Log C <sub>e</sub> منحنى لنموذج لفروندلتيش	الشكل II. 4
الفصل الثالث		
الصفحة	العنوان	الشكل
44	يمثل طيف UV-vis لصبغة أزرق الميثيلين	الشكل III. 1
44	يمثل طيف UV-vis لصبغة لأحمر الكونغو	الشكل III. 2
46	منحنى المعايرة (أ) لصبغة أزرق الميثيلين و(ب) لصبغة أحمر الكونغو	الشكل III. 3



# قائمة الرموز



الرمز	المعدلول	الوحدة
Abs	الإمتصاصية	/
B	ثابت تبمکن المرتبط بحرارة الإمتزاز	(جول/ملغ)
MB	أزرق المثيلين	/
C	التركيز الماص	(مول/ل)
C <sub>0</sub>	التركيز الإبتدائي للمادة المازة	(ملغ/جرام)
C <sub>e</sub>	تركيز المادة الممتزة عند الإتران	(ملغ/جرام)
CR	أحمر الكونغو	/
I <sub>0</sub>	شدة طاقة الإشعاع الوارد على العينة(الضوء الوارد)	/
I	شدة الإشعاع الذي يمر عبر العينة(الضوء المنبعث)	/
K <sub>1</sub>	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الأولى	(1/دقيقة)
K <sub>2</sub>	ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الثانية	(ملغ/جرام.دقيقة)
K <sub>d</sub>	ثابت الإنتشار داخل الجزيئات	(1/دقيقة)
K <sub>L</sub>	ثابت لونغمير	(ل/ملغ)
K <sub>f</sub>	ثابت فروندليتش	(ل/ملغ)
L	سمك الخلية	(سم)
m	كتلة المادة الممتزة	(ملغ)
M	الكتلة المولية	(جرام/مول)
n <sub>f</sub>	سعة الإمتزاز لفروندليتش	/
q <sub>e</sub>	الكمية الممتزة عند الإتران	(ملغ/جرام)
q <sub>m</sub>	الكمية الممتزة الأعظمية	(ملغ/جرام)
q <sub>t</sub>	الكمية الممتزة عند الزمن	(ملغ/جرام)
R	المردود	(%)
R <sup>2</sup>	معامل الإنحدار	/
R <sub>L</sub>	نسبة نوعية الإمتزاز	/
R	ثابت الغازات المثالية	(جول/مول.كلفن)
t <sub>1</sub>	الزمن اللازم لسقوط الحبيبة	(ثانية)
t	الزمن	(ثانية)
T	درجة الحرارة	(كلفن)
UV-VIS	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	/

(مل)	الحجم	V
/	ثوابت تيمكن	$\beta$ و $\alpha$
(نانومتر)	الطول الموجي الأعظمي	$\lambda_{max}$
(جول/مول)	الطاقة الحرة	$\Delta G$
(جول/مول.كلفن)	الأنثروبي	$\Delta S$
(جول/مول)	الأنتالي	$\Delta H$
(ل/مول.سم)	معامل الإمتصاصية الجزيئية	$\epsilon$





# مقدمة عامة



في الوقت الحاضر ، يعد توافر المياه الكافية والجيدة من الإنشغالات الرئيسية في جميع أنحاء العالم ، وحماية هذا المورد النادر من التلوث أمر في غاية الأهمية [1]. تعد الأصباغ من بين الملوثات الرئيسية الموجودة في المخلفات الصناعية السائلة التي تسبب تلوثاً كبيراً للمياه ، تعتبر الأصباغ من الملوثات كثيرة الاستخدام على نطاق واسع في الصناعات النسيجية ، تولد إستخداماتها الواسعة مياه الصرف الصحي الملونة ، مما يؤدي إلى تلوث البيئة [2]. علاوة على ذلك ، فإن العديد من الأصباغ السامة وخصائصها الثابتة تجعلها غير قابلة للتحلل في البيئة ، كما أن وجودها في الماء يقلل من إختراق الضوء وبالتالي فهي غير مرغوب فيها [3].

يعتبر تلوث المياه بالأصباغ مشكلة خطيرة بسبب تأثيراتها السامة على صحة الإنسان والكائن الحي ، ومن المعروف أن مخلفات المياه الصناعية الناتجة عن مصانع النسيج والصبغة تحتوي على كمية من الأصبغة ، والتي تعتبر من الملوثات العضوية ، التي بدورها تسبب الأذى الكبير للبيئة بطرحها في مياه الأنهار دون عمليات المعالجة ، تكون خطورتها كبيرة على الكائنات الحية بصفة عامة ، ومن بين هذه الأصباغ المتداولة الملوثة للبيئة والمحيط " أزرق الميثيلين " . إذ يعتبر أزرق الميثيلين مركب عضوي غير مشع ذو بنية كيميائية معقدة نسبياً تحتوي في تركيبها على مجموعات مسؤولة عن الإمتصاص في المجال المرئي [5.4]. لذلك ، فإن إزالة هذا النوع من الملوثات العضوية أصبح تحدياً كبيراً في معالجة مياه الصرف الصحي. وبالتالي وجب تطبيق تقنيات مناسبة لمعالجة مياه الصرف الصناعي قبل إطلاقها في النظم المائية [6].

أجرى العديد من الباحثين تحقيقات باستخدام عدة طرق لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي الملوثة [7]. تتكون هذه الطرق من ثلاثة أنواع : وهي التي تتضمن تفاعلات كيميائية مثل الأكسدة / الإرجاع [8]. التخثر/التلبد [9]. والتحلل الضوئي [10]. وهي التي تنطوي على عمليات فصل باستخدام فصل الغشاء [11]. وأخيراً تستخدم في العمليات البيولوجية [12].

يعتبر الإمتزاز من أكثر التقنيات إنتشاراً بسبب كفاءته العالية وتكلفته المنخفضة وتأثيره القليل ، لذلك فهو يستخدم على نطاق واسع في معالجة مياه الصرف الصحي [13-14] ، تلعب المادة المازة دوراً رئيسياً في عملية الإمتزاز ؛ وبالتالي تم إستخدامها في معالجة مياه الصرف الصحي [15]. تعتبر المواد المازة الطبيعية مثل البوليميرات [16] والمعادن الطينية [17] مفيدة إقتصادياً لمعالجة المياه وهي متوفرة أيضاً محلياً. يحتوي الكربون المنشط التجاري على مساحة سطح عالية محددة ، ومستقر كيميائياً ، و ذو كفاءة عالية لإزالة مجموعة واسعة من الأصباغ [18]. ومع ذلك تظل هذه المادة المازة باهظة الثمن ، على

الرغم من إستخدامها الواسع في معالجة مياه الصرف الصحي. وقد أدى هذا إلى البحث في إستخدام مواد منخفضة التكلفة مثل الطين الطبيعي كمادة مازة بديلة لإزالة المركبات العضوية [19] وإزالة الأصباغ بتكلفة فعالة [20]. تم إختبار بعض المواد مثل المعادن الطينية كمواد مازة بديلة منخفضة التكلفة بسبب وفرتها في الطبيعة ، وخصائص التبادل الأيوني الفريدة [21-22].

تهدف هذه الدراسة ، إضافة إلى المساهمة في إيجاد حل لمشكلة تلوث المياه ، فإنها تثمن موردا طبيعيا هاما يمكن إستغلاله لهذا الغرض. الجديد في هذه الدراسة يكمن في إستعمال الطين المعدني الطبيعي لمنطقة عين عجرود بولاية تلمسان ، الطين الذي لم يسبق إستعماله من قبل في مجال معالجة المياه. ولهذا الغرض ، و قصد إثبات قدرة هذا الطين على نزع الملوثات العضوية ، إرتأينا تجربته على صبغتي أزرق الميثيلين و أحمر الكونغو ، و لتوضيح الجانب العملي لدراستنا و كذا الجزء النظري المتعلق بها قسمنا المذكرة إلى جزئين نظري و تطبيقي ، كما يلي :

**الفصل الأول :** نستعرض فيه دراسات سابقة ذات صلة بالموضوع مع تقديم أرقام إحصائية بالأعمال المنجزة مع تحديد كلمات مفتاحية.

**الفصل الثاني :** يتمحور حول الإمتزاز و النمذجة الترمو – حركية والأصباغ.

أما الجزء التطبيقي يحتوي على فصلين :

**الفصل الثالث :** نقدم فيه خطة عملنا التجريبية

**الفصل الرابع :** عرض النتائج ومناقشتها.



- [1] Suyog N. Jain, Shahnour R. Tamboli, Dipak S. Sutar, Sumeet R. Jadhav, Jayant V. Marathe, Ashraf A. Shaikh, Ajay A. Prajapati, "Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: kinetic, equilibrium", breakthrough and reusability studies, *J. Clean. Prod.* 252 (2020), 119778, .
- [2] R. El Haouti, H. Ouachtak, A. El Guerdaoui, A. Amedlous, E. Amaterz, R. Haounati, A. Ait Addi, F. Akbal, N. El Alem, M.L. Taha, "Cationic dyes adsorption by NaMontmorillonite nano clay: experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations", *J.Mol. Liq.* 290 (2019) 111139.
- [3] M. Essandoh, R.A. Garcia, "Efficient removal of dyes from aqueous solutions using a novel hemoglobin/iron oxide composite", *Chemosphere* 206 (2018) 502–512.
- [4] M.M. Mortland, S. Shaobai and S. A. Boyd, "Clay –organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols", *Clays and Clay Minerals*, 34, 581-585 . (1986).
- [5] P. Mavros, A. C. Danilidou, N. K. Lazaridis, and L. Stergiou, "Color removal from aqueous solutions", Part I, Flotation, *Environ, Technol*, 15, 601-616. (1994).
- [6] Q.H. Hu, S.Z. Qiao, F. Haghseresht, M.A. Wilson, "G.Q. Lu, Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2) (2006) 733–738.

- [7] M. Liu, Q. Chen, K. Lu, W. Huang, Z. Lü, C. Zhou, S. Yu, C. Gao, "High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine modified polyamide thin-film composite membrane", *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 135–143.
- [8] H. Zazou, H. Afanga, S. Akhouairi, H. Ouchtak, A.A. Addi, R.A. Akbour, et al, "Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process", *J. Water Process Eng.* 28 (2019) 214–221.
- [9] F. Zhou, Y. Cheng, L. Gan, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, "Burkholderia vietnamiensis C09V as the functional biomaterial used to remove crystal violet and Cu(II)", *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 105 (2014) 1–6.
- [10] F. Alakhras, E. Alhajri, R. Haounati, H. Ouachtak, A.A. Addi, T.A. Saleh, "A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites", *Surfaces and Interfaces* 20 (2020), 100611.
- [11] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, "B. Salamatinia, "Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms", *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 229–242.
- [12] S. Ledakowicz, M. Solecka, R. Zylla, Biodegradation, "decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes", *J. Biotechnol.* 89 (2–3) (2001) 175–184.
- [13] H. Ouachtak, S. Akhouairi, R. Haounati, A.A. Addi, Jada, M.L. Taha, J. Douch, "3,4- Dihydroxybenzoic acid removal from water by goethite modified natural sand column fixed-bed: experimental study and mathematical modeling", *Desalin. Water Treat.* 194 (2020) 439–449.

- [14] Z. Zhang, W. Wang, Y. Kang, L. Zong, A. Wang, "Tailoring the properties of palygorskite by various organic acids via a one-pot hydrothermal process: a comparative study for removal of toxic dyes", *Appl. Clay Sci.* 120 (2016) 28–39.
- [15] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review", *Adv. Colloid Interf. Sci.* 209 (2014) 172–184.
- [16] L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K.A. Adegoke, F. Alakhras, M. Kornaros, I. Anastopoulos, "The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: a review", *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 728–747.
- [17] H. Ouachtak, R. El Haouti, A. El Guerdaoui, R. Haounati, E. Amaterz, A.A. Addi, M.L.Taha, "Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mt", *Journal of Molecular Liquids* (2020) 113142.
- [18] Mu Naushad, Ayoub Abdullah Alqadami, Zeid Abdullah AlOthman, Ibrahim Hotan Alsohaimi, Mohammad Saad Algamdi, Abdullah Mohammed Aldawsari, "Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon", *J. Mol. Liq.* 293 ,111442, (2019) .
- [19] M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M.Doğan, "Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite", *J. Hazard.Mater.* 116 (1–2) (2004) 135–145.

[20] A. Pavan, E.S. Camacho, E.C. Lima, G.L. Dotto, V.T.A. Branco, S.L.P. Dias, "Formosa papaya seed powder (FPSP): preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 230–238.

[21] D. Bingol, N. Tekin, M. Alkan, " Applied clay science brilliant yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design", *Appl. Clay Sci.* 50 (3) (2010) 315–321.

[22] R. Haounati, O. Hassan, H. RachidEl, A. Siham, L. Fadwa, A. Feryal, B. Abdeljalil, J. Amane, A. Abdelaziz, "Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions", *Sep. Purif. Technol.* (2020) 11733.





# الجزء النظري





# الفصل الأول

عرض دراسات سابقة



## 1. I المقدمة:

تسبب الملوثات البيئية وسميتها مشكلة كبيرة في جميع أنحاء العالم. تستمر الملوثات الجديدة في الظهور وتشكل تحديات صحية وعلمية شديدة. يعد تلوث المياه من أكبر المشكلات البيئية التي تسبب مشاكل خطيرة للكائنات الحية. كانت إزالة المواد السامة المختلفة من المياه ومياه الصرف من الإهتمامات الأساسية للعديد من العلماء والباحثين حول العالم على مدى العقود الماضية. الصباغة ، والبطارية ، والطباعة ، والهندسة المعدنية ، والطلاء الكهربائي ، والأصبغ ، ومثبات PVC ، وعمليات الطاقة النووية ، وتصنيع الأجهزة الكهربائية ، وأشبه الموصلات ، ومستحضرات التجميل ، وما إلى ذلك تنتمي إلى الصناعات التي تولد أنواعًا مختلفة من الملوثات في مياه الصرف الصحي السائلة [2،1]. لذلك ، فإن الحل الوحيد هو إزالتها من مجرى النفايات قبل تصريفها في النظام البيئي. وبالتالي فإن إزالة المواد العضوية وغير العضوية السامة من النفايات السائلة الصناعية لها أهمية بيئية كبيرة [3].

تعتبر مخلفات الصبغة من أخطر مصادر تلوث المياه المتعلقة بمختلف الصناعات مثل المنسوجات والورق والبلاستيك والجلود وما إلى ذلك. من الصعب تقدير كمية الأصباغ التي يتم تفريغها من العمليات المختلفة في البيئة بدقة. ومع ذلك ، تم الإبلاغ عن ما يقرب من 100 طن \ سنة من الأصباغ يتم تصريفها في مجاري المياه مع إستهلاك أكثر من 10000 طن \ سنة في صناعة النسيج في جميع أنحاء العالم [4]. بسبب الاستخدام المتزايد للأصبغ ، أصبحت مياه الصرف المصبوغة تشكل تهديدًا بيئيًا كبيرًا ، حتى الكميات الصغيرة جدًا من الأصباغ في الماء (أقل من 1 جزء في المليون لبعض الأصباغ) مرئية للغاية وغير مرغوب فيها. ومع ذلك ، لا يزال من الصعب إزالة هذه الأصباغ من مياه الصرف الصحي ، وخاصة إزالة التركيز المنخفض للأصبغ. في العقود الأخيرة ، تم الإبلاغ عن العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية.

لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي يوجد عدة طرق منها الإمتزاز ، التبختر ، فصل الغشاء ، الأكسدة الكيميائية ، التحلل الضوئي ، التحلل الميكروبي الكهروكيميائي والهوائي واللاهوائي ، إلخ [6،5]. على عكس ذلك ، يعد الإمتزاز أحد أكثر الطرق فعالية وجدوى لمعالجة مياه الصرف الصحي بسبب الكفاءة العالية وسهولة التشغيل وعدم الحساسية للملوثات السامة. يمكن تتبع الإمتزاز كطريقة لإمتزاز الصبغة في عام 1912 م ، والذي تم استخدامه لفصل صبغات معينة [7]. في السنوات الأخيرة ، تم بذل العديد من الجهود

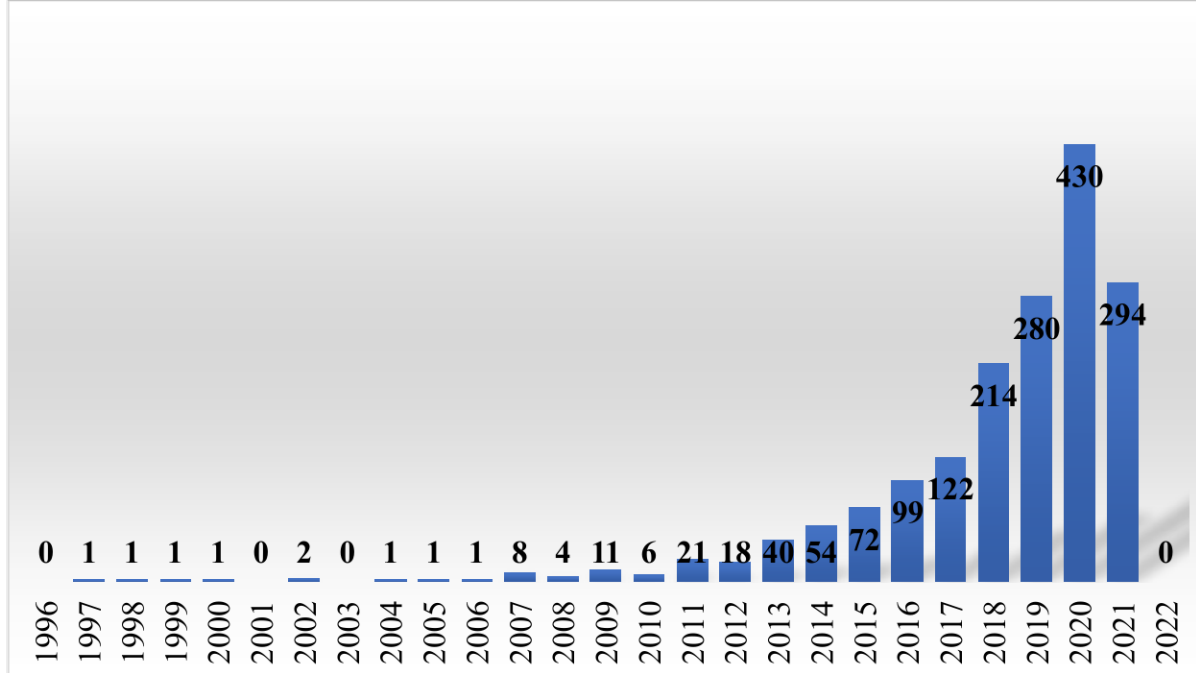
في تطوير مواد مازة منخفضة التكلفة وعالية الفعالية ، مثل المواد الطبيعية والمواد المازة الحيوية والنفائات الصلبة من الزراعة والصناعة.

الطين هو مادة خام طبيعية دقيقة الحبيبات ، ويوجد بشكل طبيعي على سطح الأرض يتكون بشكل رئيسي من السيليكا والألومينا والماء والصخور المتجمدة [8]. للطين خاصية إظهار اللدونة من خلال تغير نطاق المحتوى المائي ، والذي يمكن أن يتصلب عند تجفيفه [9]. ينتشتت الطين بالتساوي ويشكل ملامطاً عند ملامسته للماء ، لأن جزيئات الماء تنجذب بقوة إلى الأسطح المعدنية الطينية. يستخدم لصناعات الفخار والسيراميك وإنتاج أشياء مثل الأطباق والأكواب والأوعية والأنابيب وألعاب الأطفال إلخ [10].

تلعب مجموعة متنوعة من الطين والمعادن الطينية دوراً مهماً في البيئة وتستخدم كمادة مازة فعالة لإزالة أيونات المعادن السامة من محلول الماء. استخدام الطين كمتز له عدة مزايا من المزايا الأخرى للمميزات المتاحة تجارياً من حيث التكلفة المنخفضة ، وتوافره ، ومساحة السطح المحددة العالية ، وخصائص الإمتزاز الممتازة ، والطبيعة غير السامة ، والقدرة الكبيرة على التبادل الأيوني [11]. يحتوي الصلصال (الطين) أيضاً على كاتيونات وأنيونات قابلة للتبديل يتم الاحتفاظ بها على السطح ولهذه الأسباب تم تركيز إنتباه العلماء في جميع أنحاء العالم على استخدام مواد الطين الطبيعية أو المعدلة كمتز لمعالجة المياه [12]. معظم المعادن الطينية مشحونة سلباً وفعالة للغاية وتستخدم على نطاق واسع لإمتصاص الكاتيونات المعدنية من المحلول ؛ نظراً لقدرتها العالية على التبادل الكاتيوني ، ومساحة السطح العالية ، وحجم المسام. يتضمن إمتصاص المعادن الطينية للمعادن الثقيلة سلسلة من آليات الإمتزاز المعقدة ؛ مثل الترابط المباشر بين الكاتيونات المعدنية مع سطح المعادن الطينية ، والتشكيل السطحي ، والتبادل الأيوني ، إلخ [13]. في العديد من الدراسات ، يلزم المعالجة المسبقة لتعزيز قدرة الطين على الإمتزاز وبالتالي تعديلها لزيادة إمتصاص المعادن [14]. تعزز هذه المعالجة المسبقة مساحة السطح وحجم المسام وعدد المواقع الحمضية الموجودة على السطح. من خلال هذا العلاج أو التعديل ، تصبح المعادن الطينية كارهة للماء ومحبة للعضوية ، وبالتالي تعزز إمتصاص المركبات العضوية غير الأيونية الصغيرة [15]. لذلك ، فإن استخدام الطين ومواده سيحل مشاكل التلوث ، وكذلك الوصول إلى مواد أقل تكلفة في معالجة مياه الصرف الصحي. بسبب انخفاض تكلفة إنتاج الطين ، ليست هناك حاجة لتجديدها ؛ التي توفر المزيد من المزايا في استخدام الطين كمادة مازة.

## I. 2. دراسة إحصائية :

الهدف من هذه الدراسة الإحصائية هو معرفة تطور عدد البحوث التي أجريت على الطين والتي بينت كفاءتها في إزالة التلوث إتجاه الأصباغ والمعادن الثقيلة ، وإظهار الإهتمام بهذه الدراسة على مستوى الوطني والدولي. تاريخ إدراج الإحصائيات (25/03/2021) .



الشكل I. 1. منحنى تغيرات عدد الدراسات البحثية بين 1996 و 2022

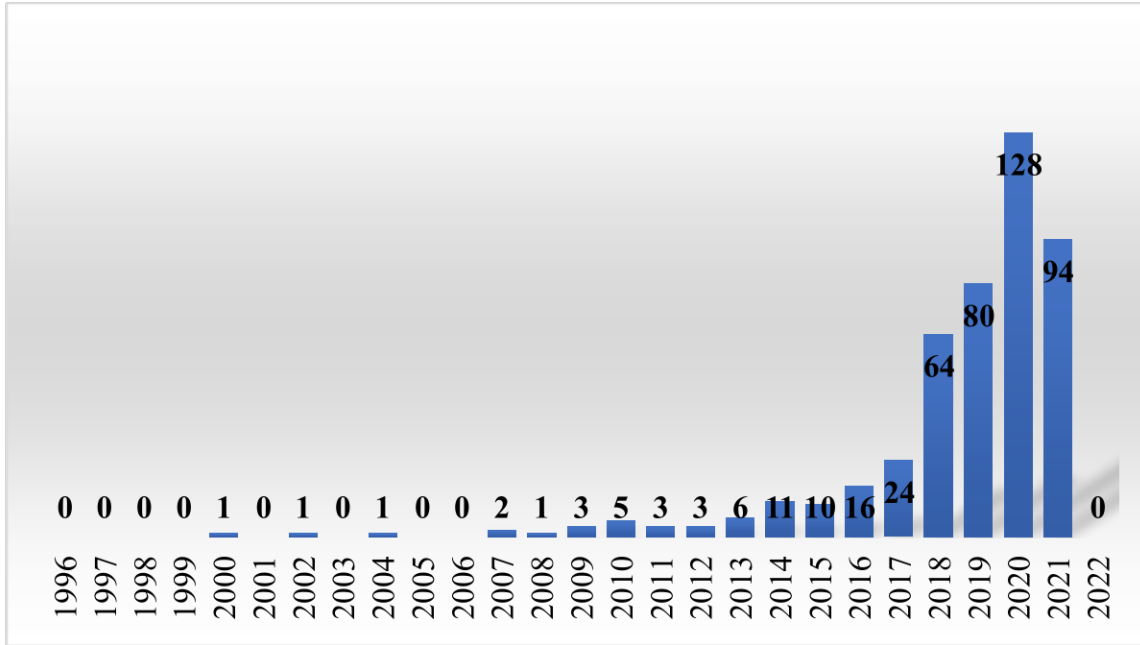
(www.sciencedirect.com / Adsorption ; Congo Red ; Pollution Water ; Nano Particles)

يوضح الرسمان البيانيان تطور عدد الدراسات (المقالات المنشورة) المتعلقة بالكلمات الرئيسية

(الإمتزاز- أحمر الكونغو- الماء الملوث-أجسام النانوية) في الفترتين المبينتين في الرسم.

بمجموع 1686 و 453 ورقة بحثية على التوالي ، يتضح جليا أن الباحثين يبدون إهتماما بحثيا بالغا لهذا المجال حيث ينبع هذا الإهتمام من أهمية هذا العائق الذي يواجهه العالم أجمع الذي يقتضي إجراء أبحاث و إيجاد حلول عملية لهذه المعضلة.

تبقى عدد الأبحاث المتعلقة بالملوثات العضوية أكبر بكثير مقارنة بالملوثات المعدنية و ذلك لانتشار الملوثات العضوية بكثرة في المياه باعتبار أن مصادرها متعددة و حيوية و يتعامل معها الإنسان بكثرة في الحياة اليومية ، كما أن التعامل مع الملوثات العضوية مخبريا لا يتطلب تجهيزات معقدة على عكس المعادن الثقيلة. تاريخ إدراج الإحصائيات (25/03/2021).



الشكل I. 2. منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1996 إلى 2022

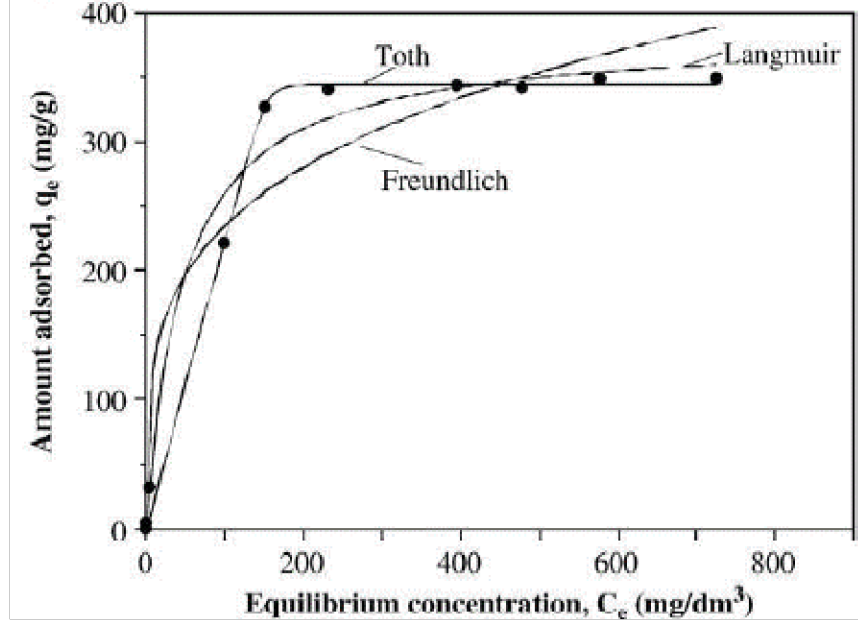
(www.sciencedirect.com / Adsorption ; Methylene Blue ; Pollution Water ; Nano Particles)

### I. 3. عرض الدراسات السابقة :

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

- في عام 2010 م ، قام كل من Y.El Mouzdahir وآخرون باستخدام معدن الطين النشط كمتز لإزالة صبغة أزرق الميثيلين (MB) من المحاليل المائية بالمعالجة الحرارية عند 300 درجة مئوية لمدة ساعتين و التفعيل الحمضي بحمض النتريك 0.5 مول/دسم<sup>3</sup>. في ظل هذه الظروف تم تحسين قدرة الإمتزاز لمعدن الطين الخام من القيمة 350 إلى 500 ملغ/غ من أزرق الميثيلين في حالة التوازن ، حيث تمت نمذجة بيانات التوازن الرياضي باستخدام نماذج الإمتزاز متساوي الحرارة

لفرنديتس ولونجمير و توث [16]. خلال هذه الدراسة ، تم التحصل على أفضل النتائج المناسبة باستخدام نموذج توث ، وبالتالي فإن هذا هو النموذج المختار لعرضه مع البيانات التجريبية.



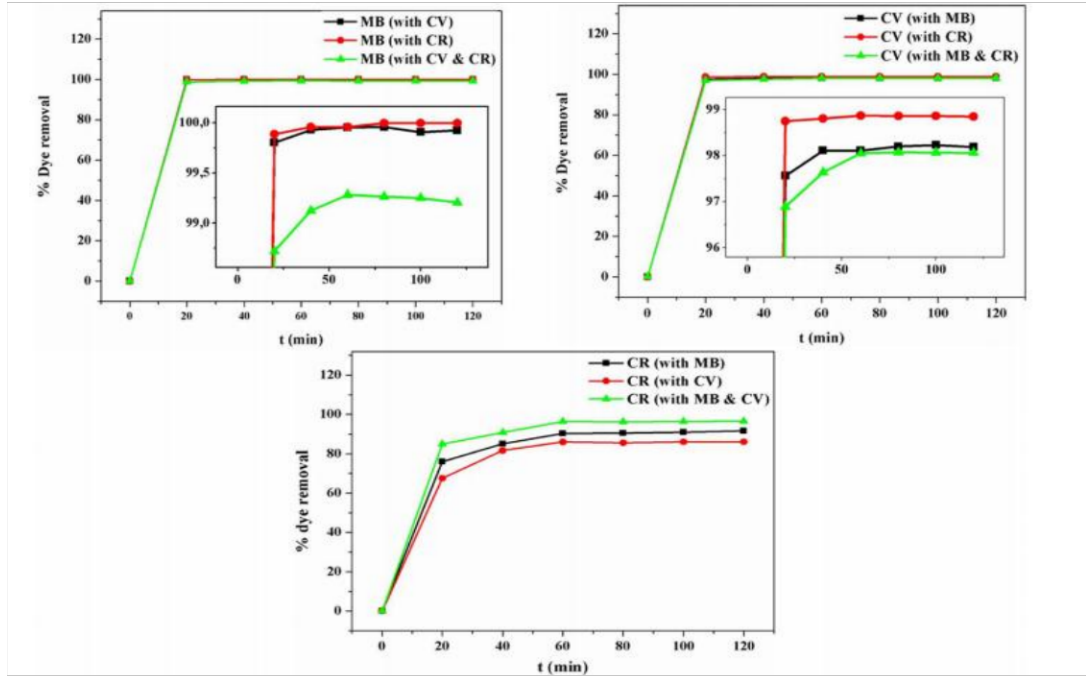
الشكل I. 3. نماذج الإمتزاز متساوي الحرارة لفرندليتش ولونجمير و توث

- في عام 2015 م ، قام العالم Paola Bruno وآخرون بدراسة طرق تحديد معادن الطين نظراً لحجم الجسيمات الدقيقة جداً (أقل من 2µm) من هذه المواد ، مما يجعل من الصعب التعرف عليها بالعين المجردة. نظراً لأنها تتكون من جزيئات مشحونة كهربائياً ، فإن معادن الطين تظهر سلوكاً متميزاً وديناميكياً. في هذا السياق ، كان الغرض من هذا العمل هو مقارنة موثوقية طريقتين لتحديد المعادن الطينية واختبار إمتصاص أزرق الميثيلين (MB). تم تحضير خليط متناسب من الكاولينيت والبنتونيت لدراسة الطريقتين. تم إختيار هذين النوعين من الطين نظراً لسلوكهما المتميز: الكاولينيت هو معدن طيني 1:1 ، ويتكون البنتونيت في الغالب من المونتموريلونيت ، وهو معدن طيني 2:1. أظهرت الطريقتان وجود علاقة ارتباط موجبة وعالية المعنوية [17].

Sample	Kaolinite (%)	Bentonite (%)	MBAT (g)	DTA (g)	TG (g)
1	100	0	1	1	6.83
2	90	10	1	1	6.83
3	80	20	1	1	6.85
4	70	30	1	1	6.83
5	60	40	1	1	6.83
6	50	50	0.5	1	6.84
7	40	60	0.5	1	6.83
8	30	70	0.5	1	6.83
9	20	80	0.5	1	6.83
10	10	90	0.5	1	6.84
11	0	100	0.5	1	6.84

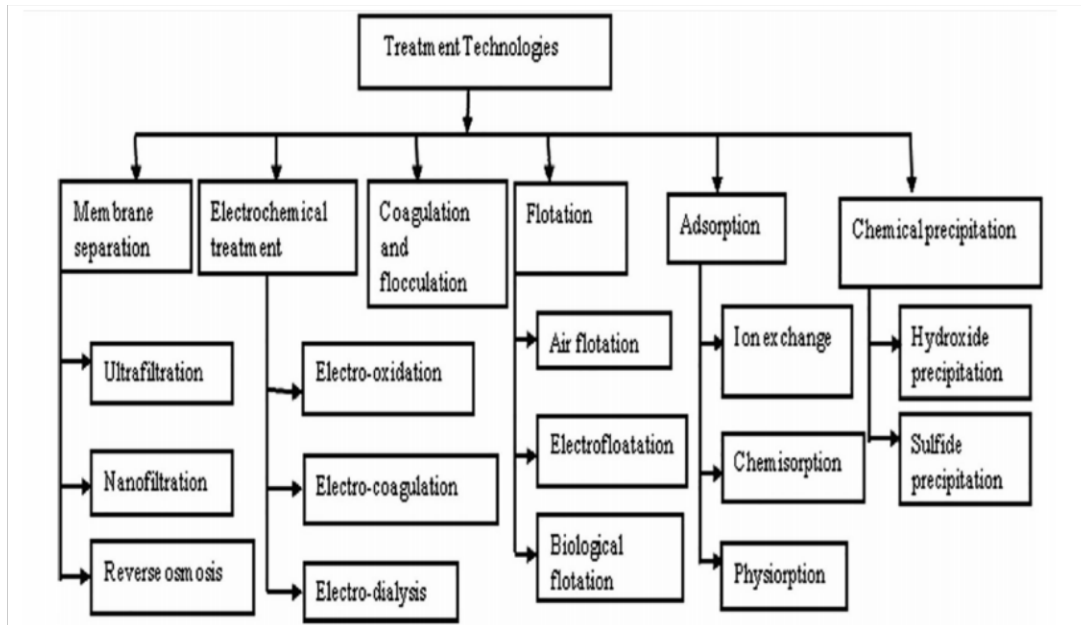
**الجدول I. 1** خصائص العينات: يصف العمودان 2 و 3 نسبة الكاولين والبنطونايت في كل عينة ؛ تصف الأعمدة 4 و 5 و 6 الكتلة المستخدمة في إمتزاز أزرق الميثيلين (MBAT) ، والتحليل الحراري التفاضلي (DTA) ، والقياس الحراري (TG)، على التوالي.

- **في عام 2017 م** ، قام كل من S.Bentahar وآخرون بإجراء إمتزاز أزرق الميثيلين (MB) والبنفسجي الكريستالي (CV) وأحمر الكونغو (RC) على الطين الطبيعي من منطقة أغادير في النظام الثنائي والثالث. تمت دراسة جميع المتغيرات التي تؤثر على إمتزاز ثلاثة أصباغ وهي تأثير النسبة المئوية ، أوقات التلامس (20-120 دقيقة) ، تركيز الإبتدائي للصبغة 100-600 ملغ/لتر ، درجة الحرارة (22-50 درجة مئوية) ، ودرجة حموضة محلول الصبغة (2-12). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن إمتزاز MB و CV و RC يعتمد بشكل كبير على تركيز الصبغة الأولي ودرجة الحرارة ودرجة حموضة محلول الصبغة. تم إجراء الدراسة الحركية من خلال تطبيق نموذجين حركيين ، نموذج شبه الدرجة الأولى ونموذج شبه الدرجة الثانية. وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها ، فإن نموذج شبه الدرجة الثانية يوصف بشكل أفضل إمتزاز الأصباغ على الطين الطبيعي. وقد درس إيزوتارم الإمتزاز مثل لونجمير و فروندليتش ، تشير النتائج أن الإمتزاز إتبع نموذج لونجمير حيث أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن إمتزاز الأصباغ في النظام الثنائي والثلاثي يكون تلقائي وفيزيائي وماص للحرارة [18].



الشكل I. 5. تأثير وقت التلامس على إمتزاز MB و CV و CR على الطين الطبيعي.

- **في عام 2021 م** ، أثبت AbdulGafoor وآخرون أن الإمتزاز أقوى عملية لمعالجة المياه لما له من مزايا كبيرة. تم استخدام معادن الطين على نطاق واسع كإمتزاز لإستخراج المعادن الثقيلة الضارة من الماء وهي منتجات وفيرة وغير مكلفة. كما تم تناوله بدقة في هذا التحليل ، فإن الطين ومعادنه في كل من الأنواع الطبيعية حيث تم إستخراج أيونات النيكل من المحلول المائي. خلال هذا التحليل المنهجي ، و تم جمع نتائج تجارب الإمتزاز التي إستخدمت فيها معادن الطين كمتنز. لخصت الدراسة هذه تحضير الممتزاز ، الظروف المثلى ، المادة المازة ، القدرة والكفاءة وكفاءة الإمتزاز للعديد من معادن الطين وتحديد آليات و سلوك الإمتزاز. يوضح التحليل الجدوى الممتازة لكل من معادن الطين الطبيعي في إستخراج الملوثات المعدنية الضارة المختلفة. لا يزال تركيب وإستخدام مواد طينية جديدة لإمتزاز ملوثات معينة ، لتعزيز الحماية من التلوث [19].



الشكل I. 6 طرق معالجة مياه الصرف الصحي المختلفة



- [1] I. Ali, V.K. Gupta, "Advances in water treatment by adsorption technology " , Nat. Protoc. 1 (2007) 2661–2667.
- [2] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas, "Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment - a review", in: Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 (2009) 783–842.
- [3] M. Alkan, M. Dogan, "Adsorption of copper(II) onto perlite", J. Colloid Interface Sci. 243 (2001) 280–291.
- [4] M.T. Yagub, T.K. Sen, H. Ang, "Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves", Water Air Soil Pollut. 223 (2012) 5267-5282.
- [5] R.F. Gomes, A.C.N. de Azevedo, A.G.B. Pereira, E.C. Muniz, A.R. Fajardo, F.H.A. Rodrigues, "Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites", J. Colloid Interface Sci. 454 (2015) 200-209.
- [6] M.Z. Khan, S. Singh, T.R. Sreekrishnan, S.Z. Ahammad, "Feasibility study on anaerobic biodegradation of azo dye reactive orange 16", RSC Adv. 4 (2014) 46851-46859.
- [7] A.C. Chapman, A. Siebold, "On the application of adsorption to the detection and separation of certain dyes", Analyst 37 (1912) 339-345.
- [8] B.A. Kennedy, "Surface Mining. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration", second ed., Port City Press, 1990.
- [9] B.M. Das, "Introduction to Geotechnical Engineering", first ed., Cram101 Inc., Publication and services, 2012.
- [10] R.L. McConnell, D.C. Abel, "Environmental Geology Today", first ed., Jones and Bartlett Publication, 2015.
- [11] G. Crini, P.-M. Badot, "Sorption Process and Pollution, Conventional and Non- Conventional Sorbents for Pollutant Removal From Wastewaters", Presses Univ. Franche-Comté, 2010.

- [12] R. Srinivasan, "Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking Water", *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2011 (2011) 1–17.
- [13] G.J. Churchman, W.P. Gates, B.K.G. Theng, G. Yuan, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), "Clays and Clay Minerals for Pollution Control", *Development in Clay Science*, vol. 1, Elsevier Press, 2006.
- [14] D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer, "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review", *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6709–6724.
- [15] S. Ismadji, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, "Clay Materials for Environmental Remediation", in: *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability*,





# الفصل الثاني

الإمتهان والنمذجة الترمومترية والأصباغ



## الجزء الأول : الإمتزاز و النمذجة الترموحركية

### 1. II مقدمة :

يعد الإمتزاز أحد تقنيات معالجة المياه المعروفة والتي تعتبر فعالة وآمنة لإزالة المعادن الثقيلة مقارنة بالطرق الأخرى. يعد الإمتزاز عملية إقتصادية ، حيث يمكن تجديد المادة المازة وإعادة إستخدامها. من مثير للإهتمام أن الإمتزاز لا ينتج نفايات ثانوية أثناء عملية إزالة المعادن الثقيلة حتى من المحاليل المخففة. يمتلك الإمتزاز أيضاً القدرة على إزالة الملوثات بتركيزات منخفضة مع إستهلاك منخفض للطاقة [1].

### 2. II ظاهرة الإمتزاز:

قام العديد من الباحثين بتحضير مواد مازة جديدة لإستخدامها في الأغراض البحثية ، وكان الهدف من تحضير هذه المواد الحصول على مواد مازة يمكن إستعمالها في تطبيقات خاصة و الحصول على هذه المواد من مصادر طبيعية رخيصة الثمن [2]. لذا إهتم الباحثون بدراسة إمتزاز بعض الأصباغ الفعالة على مواد مازة غير عضوية وبعض المواد الطبيعية مثل الطين المعالج [3].

### 3. II تعريف الإمتزاز:

هو تجمع المادة الممتزة (Adsorbate) سائلة أو غازية على سطح مادة صلبة المادة المازة (Adsorbent) وهي عملية إرتباط فيزيائي أو كيميائي لعدد من الجزيئات مع المواقع الفعالة على سطح مادة صلبة ، تؤدي هذه العملية إلى تكوين طبقة أو عدة طبقات من الجزيئات أو الذرات المتراكمة والمتمركزة بكثافة على سطح المادة الصلبة تعتمد درجة الإمتزاز على العلاقة بين طبيعة وحجم المادة الممتزة والمساحة السطحية للمادة المازة ، ويعرف الإمتزاز أيضا على أنه إنتقال الملوثات الذائبة (المادة الممتزة ) من المحاليل المائية إلى سطح مادة صلبة (السطح الماز) [4]. عادة ما يصحب الإمتزاز نقصان في الطاقة الحرة  $\Delta G$  ( Surface Free Energy ) للسطح ، كما يرافقه في الأنثروبي  $\Delta S$  لأن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب إرتباطها بذرات السطح ، وبذلك تفقد بعض درجات حريرتها قياسيا بالحالة التي كان عليها قبل الإمتزاز. ويترتب على تناقص الطاقة الحرة  $\Delta G$  والأنثروبي  $\Delta S$  في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري  $\Delta H$  بموجب العلاقة التيروديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معا في درجة حرارة معينة T وهي كما يلي [5-6] :

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

## 4. II أهمية الإمتزاز:

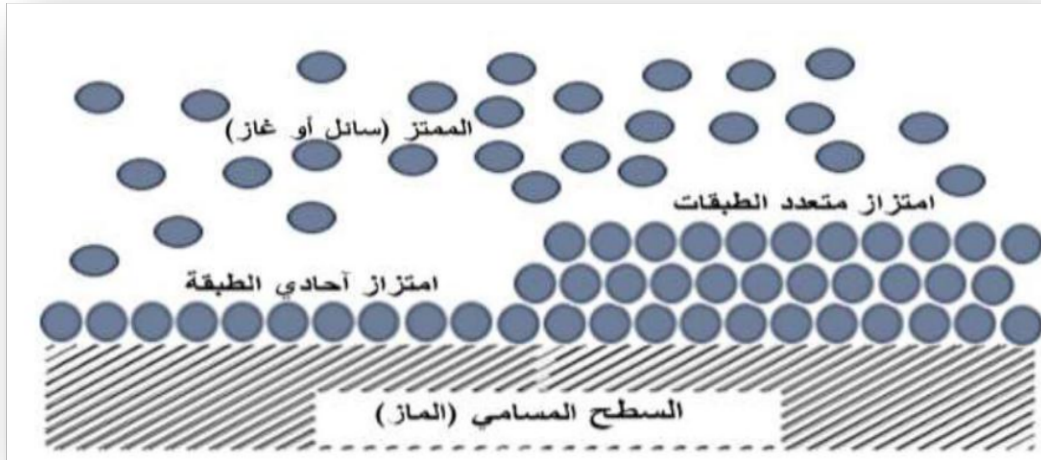
نظرا لأهمية الإمتزاز الكبرى ، وخاصة في السنوات الأخيرة مما جعل بعض الصناعات لا تستغني عنه ، فهو يستخدم في عدة مجالات منها الصناعات البترولية ، الأصباغ ، الصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها [17]. وكذلك يستخدم في تنقية المياه الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي ، وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات خطورة وسمية كبيرة على البيئة ، فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث [18].

## 5. II أنواع الإمتزاز :

يصنف الإمتزاز بالإعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الإلكتروني. وعليه يمكن أن يصنف الإمتزاز إلى نوعين:

### 1.5. II الإمتزاز الفيزيائي (الطبيعي):

الإمتزاز الفيزيائي تكون فيه قوى التجاذب بين الجزيئات الممتزة (جزيئات الطور الغازي أو الطور السائل) ، و سطح الجسم الماز ( الجسم الصلب) ذات طبيعة فيزيائية مثل قوى فاندر وولس، ويتميز بطاقته الضعيفة ، ويصاحب هذا النوع من الإمتزاز تكوين طبقة وحيدة أو متعددة الطبقات على سطح المادة الصلبة. تعد قيمة حرارة الإمتزاز من أحسن المعايير المستخدمة للتمييز بين نوعي الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي ، تكون قيمتها في الإمتزاز الفيزيائي أقل من (40 KJ /mol) وعليه فهو يحدث في الظروف الاعتيادية وعند الدرجات الحرارية المنخفضة أي أن طاقة تنشيطه ضعيفة، في الإمتزاز الفيزيائي تكون للذرة أو الجزيئة الممتزة على السطح القدرة على الحركة ضمن مساحة محددة ويمكن أن تتجمع المادة الممتزة بطبقات عدة على السطح الصلب ويسمى بذلك إمتزاز متعدد الجزيئات [19].



الشكل II. 1 مخطط الإمتزاز الفيزيائي

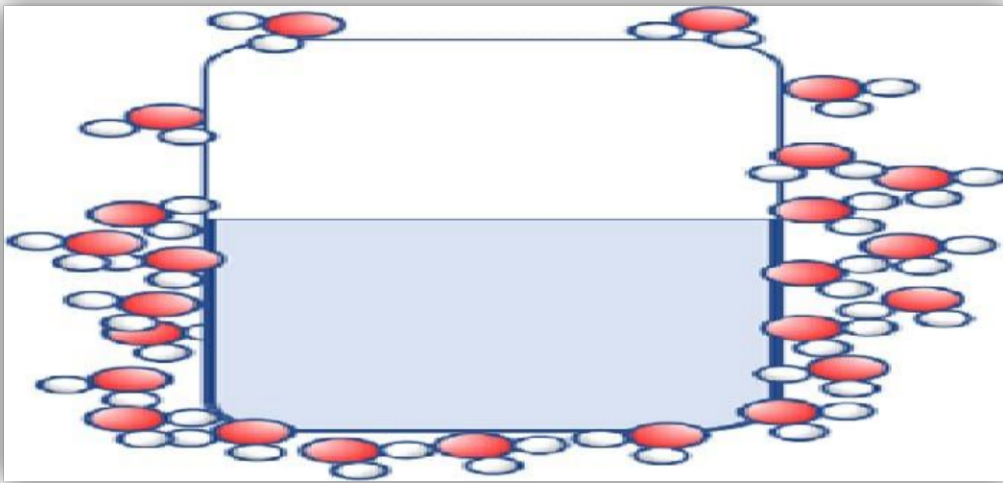
### • خصائص الإمتزاز الفيزيائي:

- (1) حرارة الإمتزاز تصل إلى حوالي 5000 سعرا مول.
- (2) إنعكاسي ويصل الإتزان بسرعة عندما تتغير الحرارة والضغط . فالغاز الممتز يمكن أن يترك سطح الماز وذلك بالتفريغ أو التسخين ولا تتغير جزيئات الغاز التي تركت سطح الماز (كيميائياً أوفيزيائياً).
- (3) تزداد كمية الغاز الممتزة على السطح الماز كلما كان الغاز سهل الإسالة.
- (4) الطبقات الممتزة فيزيائياً يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزيء واحد وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من الطبقات التي تليها ، ولكن قوى فاندر فالس تكون متواجدة خارج كل طبقة ممتزة كما هو الحال عند سطح السوائل [10].

## II. 2.5 الإمتزاز الكيميائي:

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة إلكترونيا ، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها على السطح ، ويمتاز الإمتزاز الكيميائي بخصوصية كبيرة (Specific) إذ أنه يمكن أن يحدث في ظروف معينة ولا يحدث على سطح آخر عند الظروف نفسها أو أنه قد لا يحدث على السطح نفسه عند تغير هذه الظروف وتصل حرارة الإمتزاز الكيميائي إلى أكثر من (80kJ/mol).

ويعد هذا النوع من الإمتزاز الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي إذ يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية وتحتاج المواد الممتزة إمتزازا كيميائيا إلى طاقة تنشيط ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس في حين يمكن أن تتفاوت قيمة طاقة التنشيط من موقع إلى آخر على نفس السطح الماز عندما يكون غير متجانس طاقيا وتتكون في الإمتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح كحد أقصى ويسمى هذا النوع من الإمتزاز بأحادي الجزيئية.



الشكل II. 2 مخطط الإمتزاز الكيميائي

• خصائص الإمتزاز الكيميائي:

- (1) حرارة الإمتزاز تصل ما بين 10.000 - 100.000 سعرا\مول.
- (2) غير إنعكاسي بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائياً من الصعب إزالتها، وغالباً الغاز الذي يترك سطح الصلب مختلفاً في تركيبة الكيميائي عن الغاز الممتز.
- (3) لا توجد علاقة بين الإمتزاز الكيميائي وسهولة إسالة الغاز الممتز ، ولكن لها علاقة بقابلية الغاز للإتحاد مع الصلب.
- (4) يتم الإمتزاز الكيميائي عندما يتغطى سطح الصلب بطبقة واحدة من الغاز الممتز، ولكن وجد أنه يتم إمتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة.
- (5) الغاز الممتز في الغالب يكون أكثر نشاطاً من الغاز الحر ، ويكون هذا الغاز الممتز مسؤولاً عن عمليات حفز مختلفة [11].

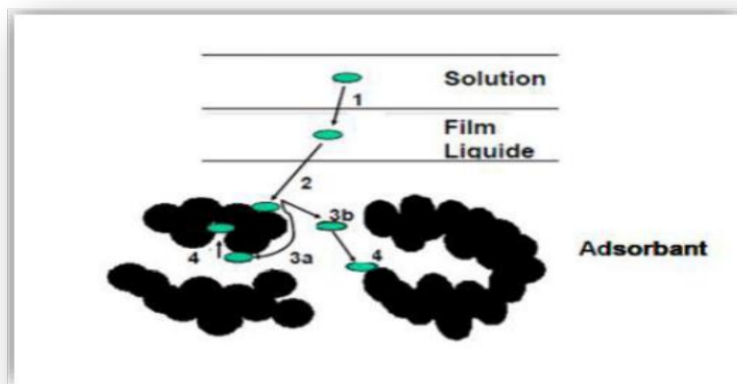
## II 6. المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي [12] :

### جدول II 1. نقاط الإختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
درجة الحرارة	منخفضة نسبياً	أكثر ارتفاعاً
درجة الامتصاص	5kcal/mol	10kcal/mol
الروابط	فيزيائية (فاندرفالس)	كيميائية
الحركية	سريع ، عكوس	بطيء ، غير عكوس
الخصوصية	عملية غير مضبوطة	عملية مضبوطة جداً
الإمتزاز	سهل	صعب
شكل الطبقة	أحادي او متعدد الطبقات	طبقات أحادية فقط

## II 7. آلية الإمتزاز :

الإمتزاز هو عملية إزالة الصبغة إلى حد كبير، وتتم هذه العملية على أربع مراحل وهذا ما يمثله الشكل:



### صورة II.1. مجالات وجود المادة الممتزة أثناء الإمتزاز على المواد المازة

قبل عملية الإمتزاز تمر المادة الممتزة بعدة مراحل:

- (1) إنتشار المادة الممتزة من الطور السائل الخارجي إلى المنطقة القريبة من سطح المادة المازة.
- (2) إنتشار خارجي للحبيبات من المواد (إنتقال المادة الممتزة من خلال شريط السائل نحو سطح الحبيبات).
- (3) إنتقال داخلي للحبيبات من المواد (إنتقال المادة داخل البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع النشطة).
- (4) تفاعل الإمتزاز في إتصال مع المواقع النشطة ، مرة واحدة في المحلول ، ومرة يعتبر غير متحرك [13].

## II 8. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز:

توازن الإمتزاز بين الماز والممتز يتأثر بالعديد من العوامل :

### II 1.8. طبيعة الماز :

نستطيع تصنيف الماز كالتالي :

أ-الماز غير قطبي: له ألفة كبيرة إتجاه المواد غير قطبية مثل الكربون , الغرافيت , الطالك....الخ.

**ب-الماز القطبي :** مثل الجال السيليس و الطين , الذي يمتاز بالإلكترونيات , في هذه الحالة يكون الإمتزاز إختياري حيث ترتبط الكاتيونات أو الأنيونات حسب شحنة سطح الماز.

## II. 2.8 تأثير الممتز :

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

## II. 3.8 أبعاد المسامات :

بُعد المسافات جد مهم أثناء إمتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية ، وذلك لأن البعد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعه مقارنة بأبعاد جسيمات الغاز. أزرق الميثيلين ، المتشكل من الجزيئات ضخمة ، يُمتز بمقدار 4 مرات على الكربون كبير المسام مقارنة بالكربون دقيق المسام.

## II. 4.8 السطح النوعي :

الإمتزاز يملك خاصية تناسبية. حركة الإمتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات وهي أساسية من أجل إستعمال الماز. هذا السطح النوعي الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر للإمتزاز. السطح الكلي للإمتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة.

## II. 5.8 تأثير درجة الحرارة :

مثل أي إتران فإن عملية الإتران تتأثر بدرجة الحرارة ، حيث أن عملية الإمتزاز باعثة للحرارة ما لم ترافقها عملية الإمتزاز أو انتشار داخل مسامات الصلب وبشكل عام فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى نقصان كمية الإمتزاز وهذا بسبب زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح مما يؤدي إلى انفصالها عن السطح وعودتها إلى المحلول ، أما إذا كانت عملية الإمتزاز ماصة للحرارة فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى إختراق الجزيئات الممتزة للسطح الصلب بنسبة أكبر وبذلك تزداد سرعة إنتشارها فيه يتبعها زيادة الإمتزاز. فزيادة درجة الحرارة يكون الإمتزاز كيميائي في حين خفضه يكون الإمتزاز فيزيائي

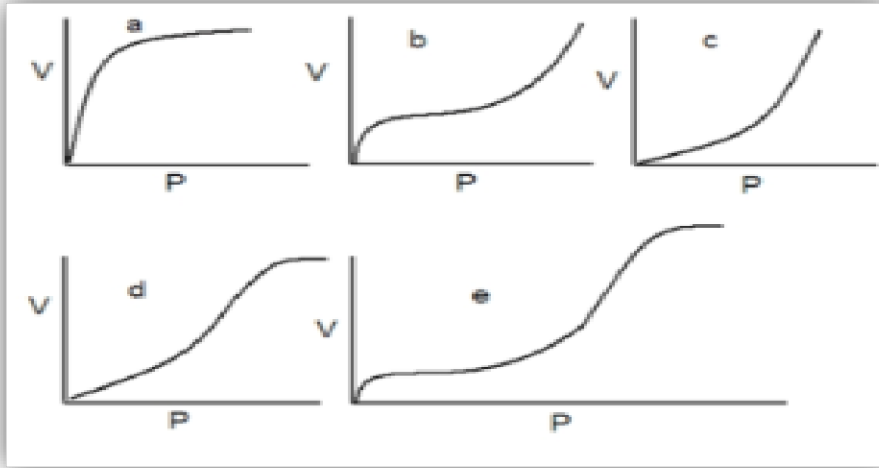
[15:14]

## 6.8. II تأثير الرقم الهيدروجيني (pH):

درجة الحموضة في بعض الأحيان لها تأثير كبير على خصائص الإمتزاز وفي معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في ادنى قيمة للـ pH ، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على إمتزاز المواد الحمضية [16].

## 9. II إيزوتام الإمتزاز:

منحنى الإمتزاز هو العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما ، مقابل تركيز أو ضغط هذه المادة عند الإمتزاز مع ثبات درجة الحرارة وهو ما يطلق عليه إزوتارم الإمتزاز وصنف هذا الأخير على حسب (Brunauer) ومجموعته إلى 5 أصناف كما هي مبينة في الشكل [17]:



الصورة 2. II أشكال إيزوتارم الإمتزاز

### أ-الصنف (1) :

تزداد كمية المادة الممتزة بشكل كبير جدا بإزدياد التركيز ، وتتوقف هذه الزيادة عندما يغطي السطح الماز جزيئات المادة المازة.

### ب-الصنف (2) :

يكون الإمتزاز عنده متعدد الطبقات وغالبا ما يحدث عند إمتزاز الغازات ، إذ يشير إلى أن الإمتزاز يزداد بزيادة كبيرة جدا عند بداية تكاثف الغاز.

## ج-الصف (3) :

يكون التداخل فيه بين الطبقة الأولى والمادة الممتزة أضعف بكثير من تداخل الطبقة الأولى مع الطبقة الثانية.

## د-الصف (4) :

يحتوي على حدين لكمية المادة الممتزة ، بدل الحد الواحد الموجود في الصف (1).

## هـ-الصف (5) :

هو إقتراح مشترك للصفين (1) و(2) عموماً ما يكون الإمتزاز الكيميائي من النوع (1) بينما الإمتزاز الفيزيائي المحتمل أن يمثل الأنواع الخمسة [18].

## 10. II التفسير النظري للإيزوتارم الإمتزاز:

## 1.10. II نموذج لونجمير:

إعتمد العالم لونجمير على فرضيات نظرية وضع من خلالها معادلة خاصة بالإمتزاز ، إذ وضعت المعادلة على أساس تفسير إمتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة.

## ➤ فرضيات معادلة لونجمير:

1. الغازات الممتزة لا يمكن أن تكون أكثر من طبقة واحدة أحادية الجزيئية.
2. صور عملية إمتزاز الغازات بأنها عمليتان متعاكستان : وهي تكاثف الحالة الغازية على السطح وتبخر الجزيئات من السطح على الحالة الغازية.
3. حرارة الإمتزاز لا تعتمد على كمية الغاز الممتز [19].

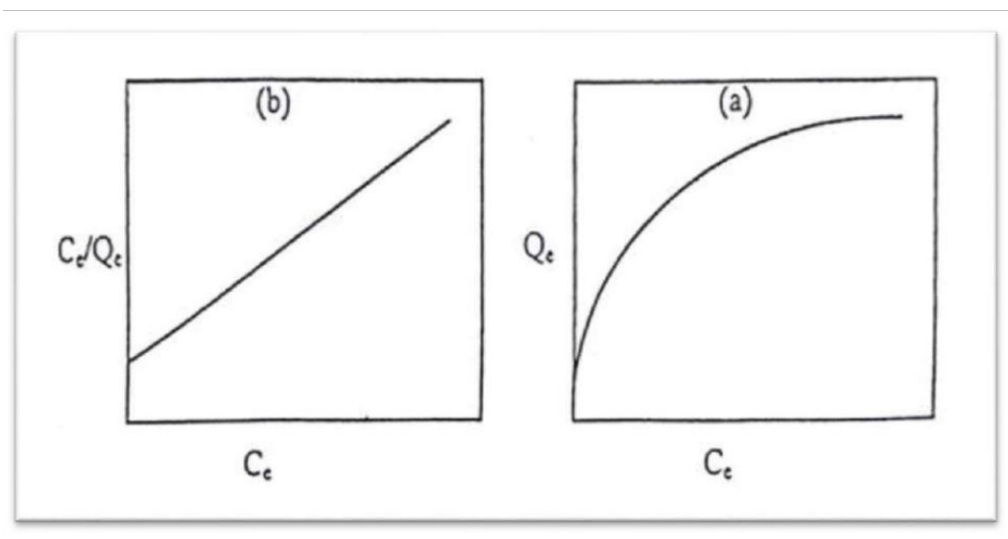
عندما يبدأ الإمتزاز فإن أي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمتز عليه ، وباستمرار عملية الإمتزاز تصبح من غير الممكن أن تمتز كل جزيئة تصطدم بالسطح بل إن الجزيئة التي تمتز هي التي تصطدم بموقع فارغ فقط [20].

كذلك يمكن تطبيق معادلة لانجمير لإمتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة ، إذ يمكن التوصل إلى معادلة لانجمير الآتية [21]:

$$(2. II) \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times K_l} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

والشكل (3. II) يوضح رسم قيم  $(\frac{C_e}{q_e})$  مقابل قيمة  $C_e$  نحصل على خط مستقيم له ميل مقداره  $(\frac{1}{a})$  وتقاطع

مقداره  $(\frac{1}{ab})$ . [22]



الشكل 3. II. منحنى  $C_e/Q_e$  مقابل  $C_e$

## II. 2.10. نموذج فروندليش:

وضع العالم الألماني فروندليش معادلة وصفية مهمة في الإمتزاز ، تعالج الإمتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك الإمتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وإنما متعدد الطبقات. إن هذه المعادلة الخاصة بالإمتزاز من المحاليل على السطوح غير متجانسة وهي كالتالي:

$$(3. II) \quad Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

حيث:

$Q_e$ : كمية المادة الممتزة (mg/g).

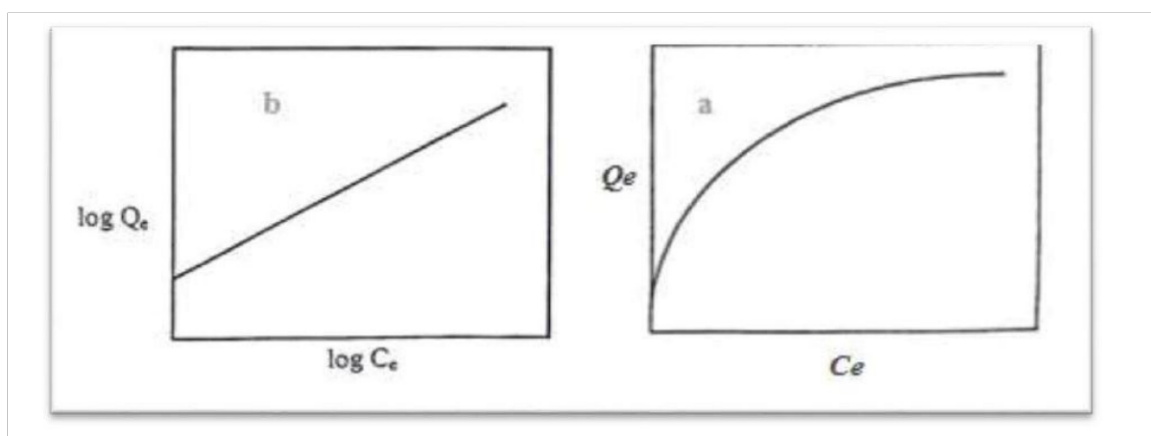
$C_e$ : التركيز عند الإتزان (mg/l).

$n, K_f$ : ثوابت فروندليش العددية والتي تعتمد على طبيعة كل من الممتز والماز ودرجة الحرارة.

وبإدخال Log للطرفين تصبح بالشكل :

$$(4. II) \quad \text{Log}Q_e = \text{Log}k_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e$$

ويرسم (log Q<sub>f</sub>) مقابل (log C<sub>e</sub>) تحصل على خط مستقيم ميله ( $\frac{1}{n}$ ) يمثل شدة الإمتزاز وتقاطع (log K<sub>f</sub>) يمثل سعة الإمتزاز كما هو موضح بالشكل [23]:



الشكل 4. II. منحنى Log Qe مقابل Log Ce

### II. 3.10. نموذج تيمكن:

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 [24].

ومعادلة Temkin كالاتي:

$$(5. II) \quad q_e = B \text{Ln}K_T + B \text{Ln}C_e$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \text{ : حيث}$$

B: ثابت متعلق بحرارة الإمتزاز (J/mol).

T: درجة الحرارة عند 298 (k°).

R: ثابت الغازات المثالية (8.314j/mol.k).

b<sub>T</sub>: ثابت Temkin متعلق بحرارة الإمتزاز (j/mol).

K<sub>T</sub>: ثابت التوازن الموافق لأقصى طاقة رابطة (L/g).

يتم تحديد هذه الثوابت انطلاقاً من تقاطع qe مع lnCe [25].

## 11. II. حركيات الإمتزاز Adsorption kinetics:

تدرس حركيات الإمتزاز بشكل أساسي معدل التفاعل بين الممتزات والمادة الممتزة و العوامل التي تؤثر على معدل التفاعل. تم تركيب بيانات الإمتزاز من خلال النماذج الحركية والإمتزاز تم تحليل حركية الصبغة الأنيونية والكاتيونية على مواد مازة مختلفة باستخدام نماذج حركية مختلفة موضحة أدناه [26]:

### 1.11. II. نموذج الحركية من الرتبة شبه الأولى :

وقد افترض في هذا النموذج أن معدل الإمتزاز في الزمن T يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن qe ومقدار qt الممتزة في ذلك الزمن ، والإمتزاز يكون قابل للإنعكاس .  
تم استنتاج ثابت معدل الإمتزاز الأول من النموذج الذي وضعه العالم (lagergreen) فقانون السرعة يكتب بالشكل التالي :

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

حيث :

t: زمن الإتصال (min).

q<sub>e</sub>: الكمية الممتزة عند الإمتزاز لكل غرام من الممتزات (mg/g).

K<sub>1</sub>: ثابت سرعة الإمتزاز للنظام الأول.

عند تكامل المعادلة (6. II) نحصل على :

$$(7. II) \quad \text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 \cdot t$$

### II. 2.11. نموذج الحركية من الرتبة شبه الثانية:

تكون معادلة النموذج الحركي للنظام الثاني على الشكل التالي :

$$(8. II) \quad \frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)$$

$K_2$ : ثابت السرعة من الدرجة الثانية لرد فعل الامتزاز.

وهو مكتوب على الشكل الخطي التالي [27] :

$$(9. II) \quad \frac{T}{Q_T} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} T$$

### II. 3.11. نموذج الإنتشار الجزيئي :

هناك أربع خطوات في عملية الإمتزاز للمواد الصلبة والمسامية وهي كما يلي:

1. نقل المذاب من المحلول نحو طبقة محدودة محيطية بالجسيمات.
2. نقل المذاب من طبقة محدودة نحو سطح الماز.
3. نقل المذاب إلى مواقع الماز : نشره في الميكرو و الماكرو بور.
4. التفاعلات بين جزيئات المذاب ومواقع السطح النشطة : الإمتزاز، التعقيد و الترسيب.

❖ معامل الإنتشار:

يعبر عن نموذج الإنتشار داخل الجسيمات بالعلاقة التالية :

$$(9. II) \quad q_t = K_{int} \cdot \sqrt{t} + C_i$$

$K_{int}$  : الجسيم داخل الإنتشار ثابت  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$ .

$q_t$  : اللحظة عند الممتزة الكمية  $t$   $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ .

$C_i$  : قيمة سمك الطبقة الحديدية (mg/g).

$t$  : الزمن (min) [28].

## 12. II. مجالات تطبيق الإمتزاز:

الإمتزاز يطبق في عدة مجالات فهو علاج للصناعة في المجال العلمي ، كما يستخدم في الحالات التالية:

✓ ازالة الملوثات ومعالجة المياه.

✓ صناعة الغزل والنسيج.

✓ معالجة الغاز.

✓ معالجة الزيوت.

✓ التجفيف [29].

## الجزء الثاني : الأصبغ

### II.13. مقدمة :

ظهرت الأصبغ قبل أكثر من 4000 عام لصبغ القطع الفنية المصنوعة في ذلك الوقت. حتى عام 1850 ، تم الحصول على الأصبغ من العناصر الطبيعية مثل مستخلصات النباتات، من الفواكه، من الزهور، من الجذور أو من الحيوانات.



الصورة II.7. صورة تعبيرية لأصبغة تجارية

ولكن هناك بعض الأصبغ التي تكون لها تأثيرات سمية كبيرة. وهناك العديد من الطرق المستخدمة للتخلص من هذه الأصبغ من أهمها الإمتزاز والأكسدة الكيميائية والمعاملة بالأوزون. والضغط الأزموزي العكسي والطرق البيولوجية. ويعتبر إستعمال الكربون الفعال من أكثر المواد شيوعا للتخلص من الأصبغ ، ويعتبر الإمتزاز من أهم الطرق المستخدمة للتخلص من الملوثات [30].

### II.14. تعريف الأصبغ:

هي مواد ومركبات كيميائية تستخدم بهدف إنتاج وتحضير المواد التي تدوم لفترة طويلة على أسطح المواد ، وقد عرف الإنسان الصباغة لأكثر من 5000 عام ، حيث إعتاد الناس على الإستفادة من عملية الصباغة في تلوين جلد الحيوان ، أو المواد الخام المختلفة التي إستخدمها لأغراض مهمة في حياته ، وأهمها الملابس ، حيث قام بتلوين هذه الملابس لأول مرة عن طريق فركها بالفواكه والنباتات جميلة الألوان ، ومن

هنا بدأت عملية الصباغة في النمو والإنتشار ، تماماً كما عمل الانسان أيضاً على الإستفادة من الأصباغ الموجودة في بعض النباتات ، وأشهرها: نبات الرمان ، والفرك ، والبصل ، وبعد توسيع هذا عملية ، إستخدم الإنسان المواد الكيميائية لتحقيق الإستقرار في هذه الصبغة لفترات أطول [31].

## II.15. أنواع الأصباغ:

يوجد أربعة أنواع رئيسة للأصباغ ، وهي:

### II.15.1. الأصباغ الطبيعية:

يمكن إستخراج هذا النوع من الأصباغ من بعض أنواع النباتات ، وبشكل خاص من الثمار والأزهار وأوراق النباتات، ومن الأمثلة على هذه الأصباغ : صبغة الزعفران ، والتي يتم إستخراجها من نبات الزعفران وتعطي هذه الصبغة اللون الأصفر، وتم استخدام هذه الصبغة بشكل خاص في صباغة الحرير، وهناك أيضاً صبغة أخرى تعرف بإسم صبغة النيلة والتي يتم إستخراجها من شجرة النيلة والموجودة بشكل كبير في الهند ، وتمتاز هذه الصبغة بإعطائها اللون الأزرق الداكن ، ويتم إستخدامها في تلوين الصوف والقطن غالباً ، أمّا صبغة خشب البقم فهي تعطي اللون الأسود والبني معاً ، ويتم إستخدامها في صباغة القطن والحرير، وهناك أيضاً نوع مشهور من الصبغات والتي ما زالت تستخدم حتى وقتنا الحاضر، ألا وهي صبغة الحنّاء، وتمتاز هذه الصبغة بإعطائها اللون البرتقالي الطبيعي، وتستخدم غالباً في صباغة الشعر وخاصة لدى النساء ، أمّا الأصباغ الحيوانية ، فمن أهمها وأشهرها: الصبغة القرمزية الحمراء التي يتم إنتاجها من خلال السلحفاة ، أما النوع الآخر فيعرف بإسم الأرجوان السوري ، ويتم إستخراج هذه الصبغة من محار البحر الأبيض المتوسط بشكل خاص ، وهناك أيضاً الصبغة التي يتم إستخراجها من دودة القرمز والتي تعطي صبغة ذات لون أحمر.

### II.15.2. الأصباغ الصناعية:

تشتمل على إحدى الأنواع من هذه الأصباغ ، وهي: لأصباغ النيتروجينية ، والأصباغ الحمضية ، أو الأصباغ الأساسية ، أو الأصباغ الممعدنة مسبقاً.

### II.15.3. الأصباغ التركيبية:

كانت بدايات هذه الأصباغ من خلال إكتشاف صبغة تعرف بإسم الموف ، وأدى تصنيع هذه الصبغة إلى حصول ثورة علمية كبيرة في مختلف بلدان العالم ، وتعتبر مادة قطران الفحم من أهم المواد الأولية التي استخدمت لتصنيع الأصباغ التركيبية.

## II. 4.15. الأصباغ المعدنية:

اكتشف الإنسان هذا النوع من الصبغات من خلال طريقة بسيطة ، وهي وضع الملابس في ينابيع من الماء ، مما أدى إلى حدوث تغيير في لون الملابس ، ويرجع السبب في ذلك لإحتواء الماء على مركبات الحديد التي أدى تفاعلها مع الملابس إلى خلق ألوان وأصباغ مختلفة [32].

## II. 16. تصنيف الأصباغ:

### II. 1.16. تصنيف الأصبغة حسب الإستعمال:

#### أ-أصبغة الحمض :

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

#### ب-أصبغة القاعدة:

وهي أملاح الأسس ( القواعد ) الملونة مع حمض هيدروكلور أو كلور الزنك. وهذه الأصبغة تستعمل على الأنسجة الحيوانية مباشرة ، وهي تستعمل غالبا على القطن والحرير .

#### ج-الأصبغة المباشرة:

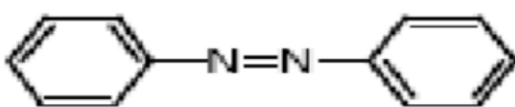
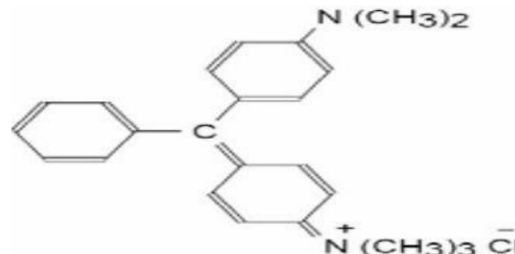
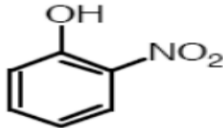
الأصبغة المباشرة التي لا تحتاج إلى مرسخ و هي تصبغ الأنسجة (الألياف الحيوانية والنباتية مباشرة).

#### د-الأصبغة المرسخة:

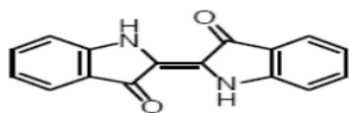
وهي لا تصبغ الألياف النباتية والحيوانية مباشرة ، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصباغ حمضي فإن المرسخ يجب أن يكون قاعديا ، وإذا كان الصباغ قاعدي فالمرسخ يجب أن يكون حمضي [33].

## II. 2.16. التصنيف الكيميائي للأصبغة الاصطناعية:

## جدول II. 2. التصنيف الكيميائي للأصبغة الاصطناعية

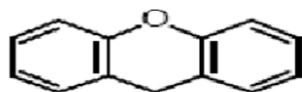
تعريفها وبنيتها	الصبغة
<p>تتميز بوجود داخل جزيء مجموعة الأزو (-N=N-) التي تربط بين حلقتين من البنزين [34]. لها تأثير خطير على البيئة وعلى صحة الإنسان لأنها مستقرة ومقاومة للتحلل البيولوجي [35].</p> 	أصباغ الأزو
<p>وهو عبارة عن هيدروكربون له ثلاث حلقات فينيل مرتبطة بكاربون مركزي يتواجد في عدد كبير من المركبات العضوية الملونة.</p> 	أصباغ ثلاثي فينيل ميثان
<p>بنيتها الجزيئية تتميز بوجود مجموعة نيترو (NO<sub>2</sub>) في موضع أورثو (Ortho) لمجموعة مانحة للإلكترون (مجموعات هيدروكسيل أو أمين) [36].</p> 	أصباغ نيتروسيت والنيتروساتيد

اسمها استنتبط من لونها، تستخدم أصباغ النيل في كإصباغ نسيجية وكمادة مضافة في المنتجات الصيدلانية والحلويات وكذلك في التشخيص الطبي [37].



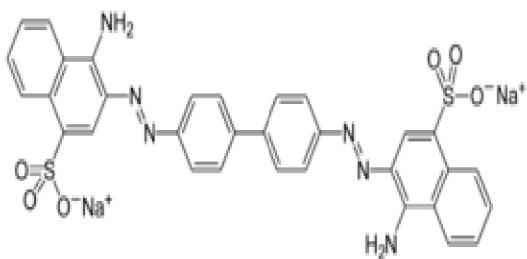
### أصباغ النيل

هذه المركبات تشكل مشتقات الفلورسئين، تستخدم كألوان الطعام ومستحضرات التجميل والمنسوجات والطباعة [38].



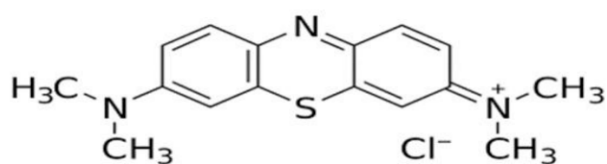
### أصباغ الزانثين

صيغتها الكيميائية  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ , تستخدم في الأنسجة كما أعطت نجاح كبير في تلوين الخلايا اليوزينية وخلايا الغشاء المخاطي في المعدة [39].



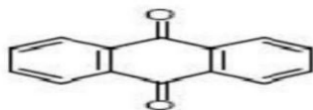
### أصباغ أحمر الكونغو

تستخدم بشكل شائع في العديد من الأنشطة الصناعية مثل صبغ الجلود والورق والمنسوجات والخشب والحريير والبلاستيك إضافة إلى مستحضرات التجميل والمواد الغذائية والأدوية [40].



### أصباغ أزرق الميثيلين

صبغتها العامة مستمدة من الأنتراسين، تستخدم في تلوين ألياف البوليستر وأسيات السليلوز وثلاثي أسيات، كما يكون الكروموفور فيها عبارة عن نواة أيونية يمكن أن ترتبط مع مجموعات الهيدروكسيل أو الأمين [36].



### أصباغ النيتراكينون

## 17. II. جدول تلخيصي لمختلف الأصبغة:

يمثل الجدول أسفله أمثلة عن بعض الأصباغ المتداول استعمالها في الأبحاث العلمية مع ذكر تصنيفها و أهم خصائصها.

الجدول 3. II. جدول تلخيصي لمختلف الأصبغة<sup>[4]</sup>:

الصباغ	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	diaz	diazo	quinon
فهرس اللون	13025	50090	42655	19140	15705	16680	29065	21010	52030	20505	25810	75660
$\lambda_{max}$ (nm)	466	516	582	427	539	529	508	433	664	598	535	407
$C_i$ (mol/l)*10 <sup>5</sup>	4.8	9.9	2.1	2	11	5	3.1	1.8	2.6	3.2	5.1	7
$A = (C_i - C_o) / C_i$	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
$\epsilon$ (l/mol/cm)*10 <sup>-5</sup>	0.24	0.07	0.42	0.51	0.07	0.42	0.37	0.25	0.68	0.31	0.3	0.12



- [1] Nurul Nadia Rudi and all, "Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents", Volume 6, Issue 9, September 2020, e05049.
- [2] I.Safarik, K.Nymburska and M.Safarikova, "Adsorption of water soluble organic dyes on magnetic charcoal", J.Chem.Tech.Biotechnol, 69, 1-4, 1997.
- [3] S.D.Lambert, N.J.D.Graham and C.J.Sollars, "Potential of inorganic adsorbents for dye adsorption and chemical regeneration", 6th Intern. Conference on Environmental Science and Technology, Samos, Greece, 30 August-2 September 1999.
- [4] V. Ponec, Z. Knor, "Adsorption of Solids", 1st., Butterworth, London. (1947).
- [5] P. W. Atkins, (2006). "Physical chemistry", 8th edition, Oxford University Press, Oxford.
- [6] K. K. Sharma, L. K. Sharma, (1986). "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Vani educational books, India, 551-553.
- [7] N.Yahiaoui, "Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif", Diplôme de Magister, Université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012.
- [8] J.R.Brown and G.Deschenes, characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, cyanide and thiourea solution, J.Fuel Processing Technology, 86, 67, 79-87, 1993.
- [9] M.Djabbar, "Argile de Maghnia: Purification et adsorption des polluants", thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie, 2014.

## مراجع الفصل الثاني

- [12] N.Yahiaoui, " Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif " ,Diplôme de Magister,Université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie,2012
- [13] N. Lamri, "Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ", Mémoire du magister, Constantine, université Mentouri, 2010.
- [14] L. D. Benefield, J. F. Jr. Judkins, & B. L. Weand , (1982). "Prentice-Hall", Englewood, 191.
- [15] A. S. Janet, Sheila, F. M, Wiliam, J. D, & Wendell, (1999). "D. H, " Prediction of Aqueous Diffusion Coefficients for Organic Compounds", at 25 C. Chemosphere , Vol:38(10) pp., 2381-2406.
- [17] F.H.Frimmel," Water chemistry at the EBI",Annual Report of the Water Chemistry Division ,Engler-Bunte-Institute,pp:1-15,2000.
- [18] K.M.Banat," Principle of Clay Mineralogy " ,Baghdad University Press,Baghdad 1980.
- [20]R.E.Grim,"Clay Mineralogy,2nd edition",McGraw-Hill, New York,p:31,1968.
- [22] M.D.G.de Luna et al, " Adsorption of Eriochrome Black T(EBT)dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimization, isotherm and kinetic studies ", J.of the Taiwan Institute of Chemical Engineers(44), 646-653, (2013).
- [23] M.Feldman and P.Desrochers,Research Universities and Local Economic Development:Lessons from the History of the Johns Hopkins, March 2003.

[24] A.Oscar, " Elimination (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, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques ", diplôme de doctorat, Université Lille 1, P113, (2014).

[25]S.ARRIS," Etude Expérimentale de l'Expérimentale de l'élimination des polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales ", thèse du doctorat, Université de Constantine Examineur, P36, (2008).

[26]Yu Kuang, Xiaoping Zhang, Shaoqi Zhou, “ Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification “, Water 2020, 12, 587,page 9.

[27]T.Ouafa," Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien Sodique et intercalée" ,thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-ANNABA-Algérie,2015.

[28] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz, P. Virseda, "Thin Layer Drying Behavior of vegetable wastes From Wholesale Market", Drying Technology, 2000, 18, PP 995-1006.

[33]Tarek Ismail Kakhia. Organic Dyes. Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. <http://tarek.kakhia.org>.

[34]Y.Bentahar," Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse", Thèse de Doctorat en science, Université de nice-sophia antipolice, P22(2016).

[35] H.Khan, " Advanced Oxidative Decolorisation Of Red CI-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and reaction Kinetics", Polish J, Of environ stud.vol.19, No.1(2010), 83-92

[36] Mme.S.Attouti, "Activation de deux algues mediterraneennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants", Thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem,(2013)

[37] N.Alili, D.Larbi," Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse par certains matériaux d'origine naturelle", Diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P6, (2018) .

[38] K.Belaribi, L.Djeddi," Etude de la faisabilité d'élimination du colorant «bleu de méthylène» en solution aqueuse par certains matériaux d'origine naturelle", Diplôme de Master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P6, (2018).

[39] W.Ouari, "Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée", Diplôme de Master, Université de Tlemcen, P5, (2017).

[40] K.M.Kifuani," Adsorption d'un colorant basique, Blue de méthylène, on solution aqueuse", sur un bio adsorbant issu de déchets agricoles de cucumeropsis mannii noudin.Vol.12.No.1(2018), 558-575.

## مراجع الفصل الثاني

المراجع بالعربية :

[10] أ.د.محمد مجدي عبد الله. واصل " , كيمياء الحفز والسطوح , " كلية العلوم \_ جامعة الأزهر , 2007 .

[11] أ.د.محمد مجدي عبد الله. واصل " , كيمياء الحفز والسطوح , " كلية العلوم \_ جامعة الأزهر , 2007 .

[16] د. جمال عطية ، " إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي بإستخدام المعادن الطينية " دكتوراه جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، الصفحة 21، 2018.

[19] ر.ك. يوسف, تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق, رسالة ماجستير , جامعة الموصل, 1988.

[29] م.د.أطياف علي نجم, أنواع الأطياف, تقنيات الفخار قسم الفنون التشكيلية – فرع الخزف, 1- 3, 2014.

[30] عباس نور محمد ، اعياد عمار صهيود ، دراسة امتزاز صبغة Disperse Red 1 و Disperse Blue 3 من محاليلها المائية باستعمال طين الاتبغايت ومعدن اتبغايت – يوريا وبوليمر اتبغايت – يوريا – فورمليدهايد المجلة القطرية للكيمياء- 2007 -المجلد الخامس والعشرون.

[32] كتابة آلاء عيد -آخر تحديث : ٠٨:٣٣ ، ١٧ فبراير ٢٠١٦. (2021/03/28)

[41] ميادة عيسى ، محمد شهير هاشم ، محمد علي المنجد ، فرانسوا قره بيت، "نزع الأصبغة من مخلفات المياه الصناعية لمصانع النسيج بتقانة التحطيم الحفزي الضوئي"،مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد ( 20 ) العدد الأول.2004.

الموقع الإلكتروني :

[21] الموسوعة العلمية المعرفة <http://www.marefa.org> في 2021/04/01.

[27] كتابة يوسف عمر –آخر تحديث :الجمعة ٢٢ يوليو ٢٠١٩ . (2021/03/28)

<https://mkaleh.com>





# الجزء التطبيقي





# الفصل الثالث

## الخطة التجريبية



في هذا الفصل سنقوم باختبار فعالية الطين لولاية تلمسان في إزالة ملوثين عضويين هما أزرق المثلين و أحمر الكونغو من المحاليل المائية وتقدير كمية الإزالة اعتمادا على عدة عوامل حيث تم تقديم التقنيات والبروتوكولات والأجهزة المستخدمة لهذا الغرض.

### 1.III الموقع الجغرافي لمكان أخذ العينة :

تقع ولاية تلمسان شمال غرب الجزائر حيث يحدها شمالا البحر المتوسط وجنوبا ولاية نعامة وشرقا ولايتي عين تموشنت وسيدي بلعباس وغربا المغرب [1].



الصورة 1.III. الموقع الجغرافي على GPS لولاية تلمسان

الطين المستعمل في الدراسة الحالية مأخوذ من منطقة عجرود لولاية تلمسان ، وذلك وفق الاحداثيات التالية (35°04' 42''' N 2°06'49''' W) والموضحة في الشكل التالي :



الصورة 2.III الموقع الجغرافي GPS لمكان أخذ العينة

### 2.III تحضير و دراسة خصائص الطين المعدني :

#### 1.2.III تحضير الطين المدروس:

للحصول على طين معدني ، قمنا باستخدام طريقة فيزيائية تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stokes) وهذا ما أقره المؤتمر الدولي لعلوم الأرض ، أما الأساس العملي لهذه الطريقة فيمكن في تقدير التغيير في تركيز المزيج عند عمق ثابت من الزمن اللازم  $t$  لسقوط حبيبة ما على عمق  $L$  والذي يبينه قانون ستوكس:

$$(1.III) \quad t = (L/36000 \times r^2)$$

حيث :

t:الزمن اللازم لسقوط الحبيبة (الثانية).

L:عمق سقوط الحبيبة من السطح (سم).

r: نصف قطر الحبيبة ( ميكرومتر).

➤ الأجهزة والمواد المستعملة :

- ❖ جهاز الرج المغناطيسي.
- ❖ جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ❖ خرط تصفية تجارية مصنوعة من Polypropylène ذات الشفرة A4260270P ذو قطر 5  $\mu\text{m}$ .



الصورة III.3 خرطوش تصفية تجاري

- ❖ مخبار مدرج (ل1).
- ❖ ماصة سعتها (10مل).
- ❖ جهاز الطرد المركزي.
- ❖ ميزان إلكتروني حساس.
- ❖ ماء أوكسيجيني (  $\text{H}_2\text{O}_2$  ) (6%).

- ❖ محلول موقى ( أسيتات الصوديوم + أسيتات أسيتيك ).
- ❖ محلول كالجون ( هكسا ميثا فوسفات الصوديوم ).
- طريقة العمل :

في تنقية الطين المعدني المدروس تم المرور بمرحلتين أساسيتين وهما :

### III.1.1.2.المعالجة الأولية :

الهدف من هذه الخطوة هو التخلص من التكتلات الصلبة الكبيرة حيث نخلط كتلة محددة من الطين الخام مع كمية معتبرة من الماء و نتركه لمدة 24 ساعة. بعد ذلك ، نمرر الخليط على خراطيش تجارية ذات قطر 5 ميكرومتر بإستعمال مضخة متوسطة القوة. تنتهي هذه العملية بتجفيف الطين على درجة الحرارة الطبيعية بدون تسخين.

### III.2.1.2.المعالجة الكيميائية :

الغرض من هذه العملية هو التخلص من كل الملوثات التي يمكن أن يحويها الطين مثل الكربونات والمواد العضوية. تتم المعالجة الكيميائية على النحو التالي :

- ❖ يتم غسل الطين المتحصل عليه من المعالجة السابقة بالتناوب بالماء الأكسجيني ( $H_2O_2$ ) ثم بالماء المقطر.
- ❖ بعد التجفيف ، يتم وزن 20 غرام من الطين يوضع في بيشر مع 400 مل ماء مقطر و إضافة المحلول الموقى (2M حمض استيك +2M أسيتات الصوديوم ) (40 مل) (pH=4.6-4.8) لمدة 24 ساعة مع الرج في جهاز الخلاط المغناطيسي من أجل نزع الكربونات.
- ❖ يتم غسل الناتج جيدا 3 مرات بالماء المقطر.
- ❖ بعد ذلك ، يضاف للناتج المتحصل عليه من الخطوة السابقة (60 مل) من الماء الأكسجيني ( $H_2O_2$ ) حيث يتم الرج بسرعة 350 لمدة 10 دقائق ببيشر.
- ❖ يوضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة (80 °م) لمدة 5 دقائق.
- ❖ بعد التبريد يتم إضافة (500 مل) الماء المقطر ثم الإضافة حجم (15 مل) من هكساميثا فوسفات الصوديوم (مادة مشتتة ) [ 12% ] مع الرج لمدة 10 دقائق.
- ❖ يتم إضافة الماء المقطر للوصول الى حجم 1 لتر.

- ❖ يتم تقسيم المحلول في بيشرين كل منهما ذو سعة (500 مل) يتم تركه حتى يركد لمدة 7 ساعات و43 دقيقة.
- ❖ يسحب المحتوى العلوي للمزيج (10 سم) من كل بيشر ويتم غسلها جيدا من 6-7 مرات بالماء المقطر بواسطة جهاز الطرد المركزي بسرعة دوران 4500 دورة الدقيقة لمدة 25 دقيقة.



الصورة III.4 جهاز الطرد المركزي Sinal TD4A

- ❖ يترك الطين المتحصل عليه يجف بدرجة حرارة الغرفة مع الإحتفاظ عليها من ملوثات الوسط الخارجي .

### III.2.2 الخصائص الفيزيوكيميائية للطين :

قبل التطرق إلى تطبيق إستعمال الطين في معالجة المياه الملوثة ، يجب معرفة نوع الطين من خلال دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية ، حيث تطرقنا في بداية العمل التطبيقي إلى إستعمال الطرق التالية :

#### ➤ حيود الأشعة السينية XRD :

تم إجراء التحليل المعدني للطين بإستخدام حيود الأشعة السينية XRD حيث تتيح هذه التقنية تحديد الأطوار البلورية الموجودة في الطين ، وتحديد المعلمات الشبكية المرتبطة بواسطة إحداثيات  $(h ; k ; l)$  [2]. هذه الطريقة تنطبق فقط على الأوساط البلورية (صخور، بلورات ، معادن ، أصباغ ، طين...) التي تملك خصائص الحالة البلورية.

### ➤ طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR:

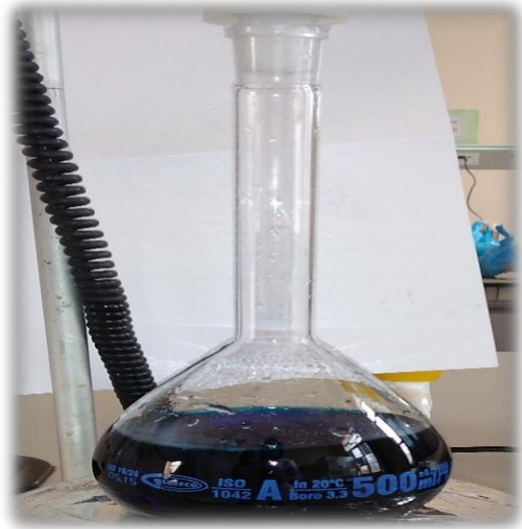
يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أسلوباً تحليلياً بسيطاً وسريعاً لتحديد نوع مجموعات الوظيفية، يقيس التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء الإثارة الاهتزازية للذرات المحيطة بالروابط التي توحدهم، في هذه الدراسة تم إجراء تحليلات الأشعة تحت الحمراء على مقياس طيف ضوئي لتحويل فورييه بإستعمال جهاز Agiles Cry 630 FTIR. يتحكم فيه حاسوب دقيق حيث تقع أطيف الأشعة تحت الحمراء في المجال بين 650 و4000 سم<sup>-1</sup> [4.3].

### ➤ المجهر الإلكتروني الماسح SEM:

يعد الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) تقنية قوية لمراقبة مورفولوجيا السطح. تعتمد هذه التقنية بشكل أساسي على اكتشاف الإلكترونات الثانوية الخارجة من السطح تحت تأثير حزمة دقيقة جداً من الإلكترونات الأولية التي تقوم بمسح السطح المرصود. يسمح بالحصول على صور بقوة فصل تكون غالباً أقل من 5 نانومتر وعمق مجال كبير. يتم وصف الأجزاء المختلفة للجهاز: مصادر الإلكترون وعمود الإلكترون وكاشفات الإشارة المختلفة [5].

## 3.III الأصبغة المدروسة للإمتزاز:

## 1.3.III إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين (Methylene Blue):



(ب)



(أ)

الصورة 5.III صبغة أزرق الميثيلين (أ) مسحوق و(ب) محلول

## ➤ إختيار الأصبغة:

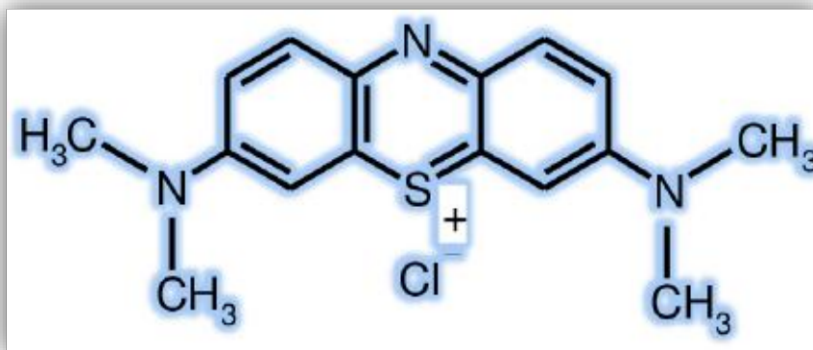
يعود سبب إختيار هذه الصبغة إلى الخصائص التالية [6]:

- ❖ الذوبانية المرتفعة في الماء.
- ❖ درجة التبخر الضعيفة.
- ❖ إمكانية التحليل بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-visible.
- ❖ كثرة إستعمالها في المصانع والمخابر.

## 1.1.3.III تعريف الصبغة وبنيتها:

أزرق الميثيلين هو مركب كيميائي غير متجانس صيغته الكيميائية  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  له إستعمالات عديدة في مجالات كيميائية و بيولوجية. ويعرف بكلوريد الميثيلثيونينيوم ، يستخدم كدواء ويستخدم أيضا كصبغة. يكون في درجة حرارة الغرفة مسحوق أخضر داكن عديم الرائحة ، يعطى

محلولاً أزرق عندما يذاب في الماء [17]. و الصيغة المميّهة له تحوي ثلاث أجزاء من الماء و جزء من أزرق المثيلين ، وهو عبارة عن صبغة كاتيونية ( قاعدية ) ، وبنيتة كالتالي:



الصورة 6.III التركيب الكيميائي لصبغة أزرق المثيلين

### 2.1.3.III خصائصها:

يتميز أزرق المثيلين بخصائص كيميائية وفيزيائية نلخصها في الجدول التالي :

الجدول 1.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق المثيلين

Bis (diméthylamino)-phenothiazin-5-ium-3,7-chloride	التسمية على حسب IUPAC
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	الصبغة الجزيئية
319.85 غرام \مول	الكتلة المولية
190 درجة مئوية	درجة الإنصهار
40 غرام \ ل في الماء	الذوبانية (20°C)

## 2.3.III إمتزاز صبغة أحمر الكونغو (Congo Red):



(ب)

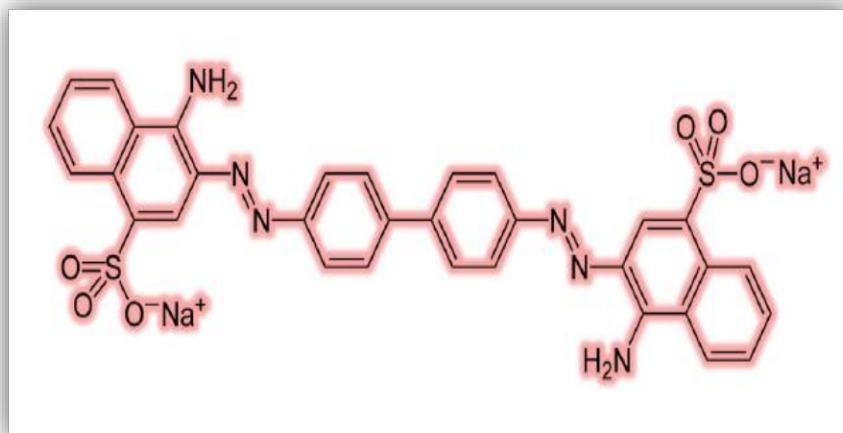


(أ)

الصورة 7.III صبغة أحمر الكونغو (أ) مسحوق و(ب) محلول

## 1.2.3.III تعريف الصبغة وبنيتها:

أحمر الكونغو مركب كيميائي له الصيغة  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$  ينحل في الماء مشكلاً محلولاً رغوياً ذا لون أحمر، لكنه ينحل بشكل أفضل في الإيثانول وهو صبغة من أحد أصباغ الأزو السالبة، تم تحضيره عن طريق إقتران بنزديين رباعي مع جزيئين من حمض النابثيونيك<sup>[8]</sup> كما يستعمل ككاشف لدرجة حموضة الوسط (pH) حيث أن لونها الأحمر ثابت في المجال (5-10) ويتغير إلى الأزرق في الوسط الحمضي (pH<5). وله البنية الجزيئية التالية:



الصورة III.8 البنية الكيميائية لأحمر الكونغو.

### III.2.2.3 خصائصها:

تتميز بالخصائص الفيزيائية والكيميائية التي نلخصها في الجدول التالي:

الجدول III.2 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأحمر الكونغو

Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique	التسمية على حسب IUPAC
$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	الصيغة الجزيئية
696.665 غرام/المول	الكتلة المولية
360 درجة مئوية	درجة الإنصهار
25 غرام/ال في الماء جد ذواب في الكحول	الذوبانية ( $20^{\circ}C$ )

### III 3.3. تحضير محلول المعايرة (Calibration) :

- تحضير المحلول الأم:
- الأجهزة والمواد المستعملة:
- ❖ ميزان إلكتروني حساس.
- ❖ ملعقة.
- ❖ بيشر سعته 25 مل.
- ❖ حوجلة سعتها 500 مل.
- ❖ صبغة أزرق المثلين \ صبغة أحمر الكونغو
- ❖ ماء مقطر.
- ❖ مخلاط مغناطيسي.
- ❖ جهاز مسخن مغناطيسي.
- ❖ قمع.
- طريقة العمل:
- ❖ من أجل تحضير محلول أم تركيزه 50 ملغ/ل نتبع الخطوات التالية:
- ❖ تم وزن 25 ملغ من الصبغة ثم تم وضعها داخل حوجلة.
- ❖ تم إضافة ماء مقطر إلى الحوجلة وترج قليلا إلى أن تمتزج.
- ❖ نكمل كمية الماء المتبقية وصولا إلى خط العياري مع وضع قبل ذلك المخلاط المغناطيسي.
- ❖ تم وضعها على جهاز المسخن ويترك إلى أن تذوب الصبغة كليا.



الصورة III.9 صور تعبيرية للمحلول الأم لأزرق الميثيلين وأحمر الكونغو تركيزه 50 ملغ/ل.

❖ طريقة المعايرة بواسطة مطيافية (UV-visible):

➤ الأجهزة والمواد المستعملة:

❖ محلول أزرق الميثيلين تركيزه 50 ملغ/ل (المحلول الأم).

❖ ماصة 1 مل.

❖ الإجاصة.

❖ بيشر سعتة 25 مل.

❖ جهاز UV-visible .

❖ ماء مقطر.

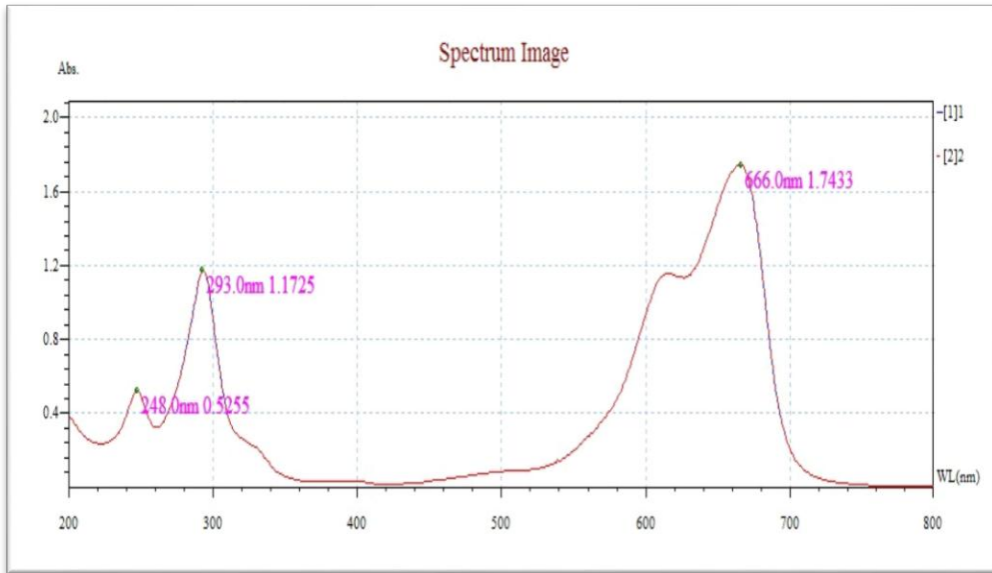
➤ طريقة العمل:

❖ تم أخذ 1 مل من محلول الأم ونضعها في بيشر.

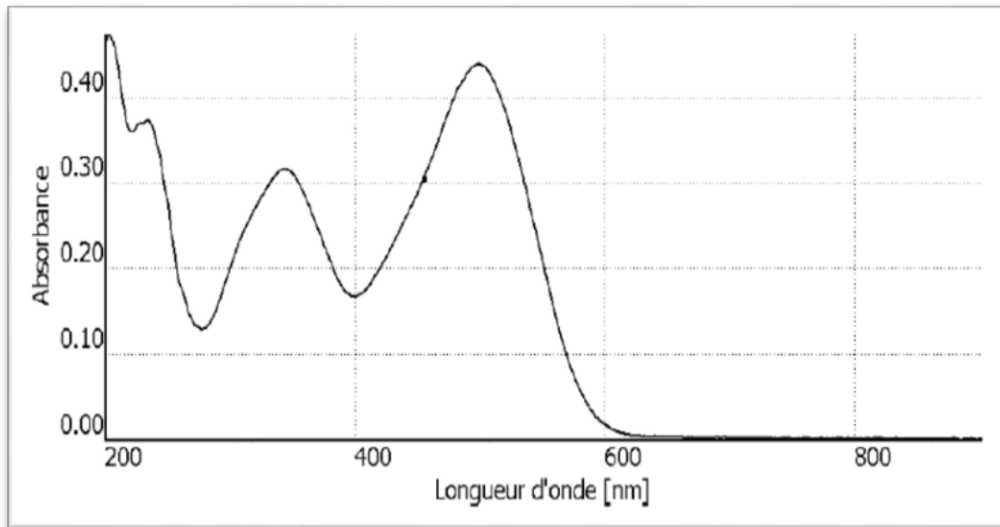
❖ تم إضافة القليل من الماء المقطر من أجل تخفيفه.

❖ تم تمريرها على جهاز (UV-visible) من أجل قياس الطول الموجي الأعظمي ( $\lambda_{max}$ ).

وتم تسجيل المنحنى التالي:



الشكل III.1 يمثل طيف UV-vis لصبغة أزرق الميثيلين



الشكل III.2 يمثل طيف UV-vis لصبغة لأحمر الكونغو

## ➤ منحنى المعايرة للصبغة:

تم تحضير محاليل مخففة ذات تراكيز من 0.1 إلى 1 ملغ/ل بالنسبة لأزرق الميثيلين و من 1 إلى 10 ملغ/ل بالنسبة لأحمر الكونغو إنطلاقاً من محلول أم تركيزه 50 ملغ/ل حسب قانون التمديد ( $C_1V_1=C_2V_2$ ) ، ثم يتم تحليلها بواسطة جهاز الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وهكذا ننشئ خط المعايرة الذي يمثل الإمتصاصية (Abs) بدلالة التركيز ( $C_0$ ) وبالتالي الامتثال لقانون بير لامبرت الذي يربط العلاقة بين الإمتصاصية ، سمك العينة والتركيز وتكون العلاقة كالتالي :

$$(2.III) \quad \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = A = \epsilon cl$$

حيث:

$\epsilon$ : معامل الإمتصاصية الجزيئية (ل/مول.سم).

$c$ : تركيز العينة.

$l$ : عرض الخلية (سم).

ولا يتم التحقق من قانون بير لامبرت إلا إذا تم استيفاء الشروط التالية [9] :

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

## 4.III تجارب الإمتزاز:

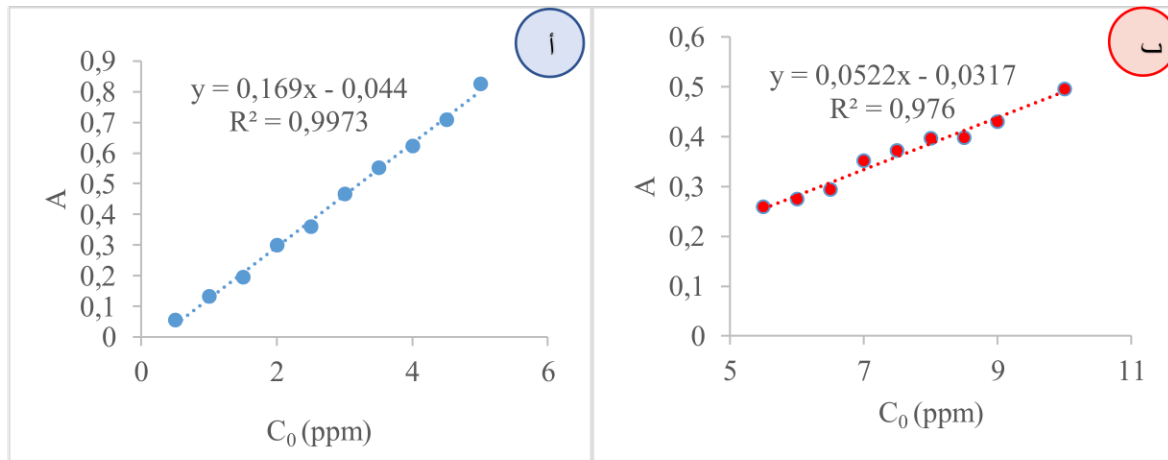
➤ الأجهزة والأدوات المستعملة:

- ❖ 10 بيشرات سعتها 25 مل.
- ❖ محرك كهربائي مغناطيسي.
- ❖ ماصة 1 ملل و 10 مل.
- ❖ إجاصة.

- ❖ خلاط مغناطيسي.
- ❖ طين تلمسان.
- ❖ جهاز قياس الطيف المغناطيسي UV-visible .
- ❖ جهاز الطرد المركزي.
- ❖ أنابيب إختبار.
- ❖ محلول الأم للصبغة.
- ❖ ماء مقطر.
- طريقة العمل:

- ❖ تم وزن 10 ملغ من الطين النانوي على حسب عدد التجارب الموجودة.
- ❖ تم تحضير محاليل حجمها 25 مل بتركيز مختلفة من الصبغة وذلك إنطلاقاً من المحلول الأم حسب قانون التمديد ونكمل الباقي بالماء مقطر.
- ❖ تم وضع البيشرات على جهاز الخلط الكهربائي ثم نسكب الطين في كل بيشر لمدة 05 دقائق.
- ❖ بعد إنتهاء الوقت المطلوب نسكب محتوى البيشر في أنابيب ذات ساعات 10 مل ثم نضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة 20 دقيقة 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 :



الشكل 3. III منحنى المعايرة (أ) لصبغة أزرق الميثيلين و(ب) لصبغة أحمر الكونغو

$$(3. III) \quad C_e = \frac{(Abs+0.044)}{0.169}$$

$$(4. III) \quad C_e = \frac{(Abs+0.0317)}{0.0522}$$

ومن ثم حساب الكمية الممتزة وذلك من خلال العلاقة التالية [10]:

$$(5. III) \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

$q_e$ : الكمية الممتزة عند الإتزان (ملغ/غرام).

$C_0$ : التركيز الابتدائي للصبغة (ملغ/ل). .

$C_e$ : تركيز الصبغة عند الإتزان (ملغ/ل).

$V$ : حجم المحلول (مل) .

$m$ : كمية الطين في المحلول (ملغ).

تم الحصول على مجموع 17 تجربة ذات تركيبات مختلفة و متداخلة كما يوضحه الجدول التالي ومن خلال النتائج المتحصل عليها يمكننا رسم منحى الكمية الممتزة بدلالة التركيز الابتدائي  $f(C_0)=q_e$ . مجموع التجارب و الشروط التجريبية لكل تجربة موضحة في الجدول 3.

## جدول 3.III تجارب الإمتزاز

رقم التجربة	الزمن (د)	درجة الحرارة (م°)	الكتلة (ملغ)
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

## 4.III. تجارب الإمتزاز:

## 1.4.III نمذجة السطوح:

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

## 2.4.III 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) ملغ.
- ❖ التراكيز الابتدائية للصبغة: ( 20، 60 ، 100، 150، 200) ملغال.

### III.3.4. تأثير درجة الحرارة:

من أجل تأكيد وإستكمال الدراسة لإمتزاز الصبغة بواسطة الطين قمنا بإجراء تجارب متساوي الحرارة (الإيزوتارم) في درجة حرارة الإمتزاز ( 26.6 ، 30 ، 35 ، 40 ، 45 ، 50 ، 60 ، 65 درجة مئوية) ، لهذا أعددنا محاليل ذات تراكيز 100 ملغال مع كتلة طين قدرها 50 ملغ 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 ( $\Delta H^\circ$ ) برسم قيم  $\text{Log } K_d$  مقابل مقلوب الحرارة  $\frac{1}{T}$  إستنادا لمعادلة فان ت هوف:

$$(6. III) \quad \text{Ln} (K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$(7. III) \quad K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

أما التغير في قيمة الطاقة الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) فتم حسابها بالمعادلة التالية:

$$(8. III) \quad \Delta G^\circ = -RT \text{Ln} K_d$$

وبذلك أمكن الحصول على قيم التغير في الأنتروبي ( $\Delta S^\circ$ ) من خلال تطبيق المعادلة الآتية :

(9. III)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S$$

حيث :

$\Delta H^{\circ}$ : مقدار التغير في أنثالبي التفاعل وحدته (كيلوجول\مول).

$\Delta G^{\circ}$ : مقدار التغير في الطاقة الحرة للتفاعل وحدته (كيلوجول\مول).

$\Delta S^{\circ}$ : 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.



## مراجع الفصل الثالث

- [2] Ben Hamissa, A.M. Brouers, F. Mahjoul, B. and Seffen, M. Bestani , B. Bender douche, N. Benstaali ,B. Belhakem, M. Addou, A. (2008). "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. Bioresour ", Technol . 99, 8441–8444.
- [3] Yassine Bentahar,"Caractérisation Physio - chimique Des Argiles Marocaines : Application à L'adsorption De L'arsenic et Des Colorants Cationique en Solution Aqueuse "Docteur, Université de Nice –Sophia Antipolis,2016.
- [4] Worrall W.E. Clays and Ceramic raw materials. Amsterdam: Elsevier. P.239. 1986.
- [5]Jacky RUSTE, " Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement", Date de publication : 10 mars 2013. Réf : P865 v3.
- [6] Boudchicha Mohamed Réda," Etude de la cristallisation et des propriétés Mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite ", Université El-Hadj Lakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14,2010.
- [7] Baghriche Oualid,"Contribution de méthode destructive (photolyse et P.O.A's) et nom destructive à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et Rouge Congo) en solution aqueuse,thèse de magister", Université Mentouri Constantine,2005.
- [8]M.K.Pukait , A.Maiti ,Sdasgpua , S.De,"Removal of congo red using activated carbon and its regeneration", journal of Hazardous Matrials 145 (2007)287-295.
- [9] Batouche," Intercalation de liquides ionique dans Seles argiles" ,diplome2010,magister Université de Constantine.
- [10]Salem A. Sakal, Mustafa T. A. Yagup , Thoria A. Alamun ,"Removal of active dyes from waste water by adsorption of palm stone", College of Chemical Engineering, Sabrata University, Sabrata, Libya, Volume 23, October 2020.

## مراجع الفصل الثالث

الموقع الإلكتروني:

[1] [www.wilaya-tlemcen.dz](http://www.wilaya-tlemcen.dz)





# الفصل الرابع

## مناقشة النتائج



الهدف من هذه الدراسة هو تتبع حركية إمتزاز أزرق الميثيلين وأحمر الكونغو على الطين ومناقشة النتائج المتعلقة بتحسين ظروف الإمتزاز وتسجيل القيم المثلى لبعض العوامل الحركية (كتلة الطين ، زمن الإتصال ، حركية الإمتزاز، ودرجة الحرارة).

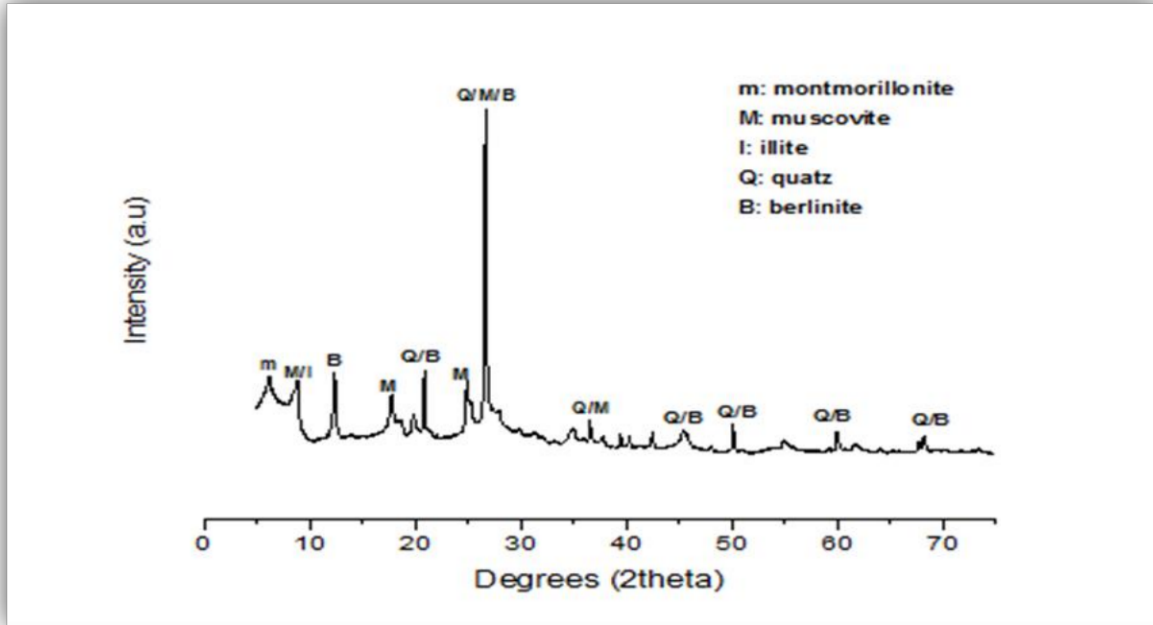
### أولاً: دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين

#### 1.IV. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين:

##### 1.1.IV. حيود الأشعة السينية DRX:

يمثل التحليل الطيفي الموضح في الصورة 1. IV. أن الطين المدروس يتكون من الكوارتز  $[\text{SiO}_2]$ ، مسكوفيت  $[(\text{K},\text{Na}) (\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2 (\text{Si}_{3.1},\text{Al}_{0.9}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$  ، برلينيت  $[\text{AlPO}_4]$  ، مونتموريلونيت  $[(\text{Na},\text{Ca})_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  و الإيليت  $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10} (\text{OH})_2]$ .

كشف لنا التحليل الطيفي عن وجود قمة عليا تتوافق مع المونتموريلونيت والقمم الأخرى لمزيج من البرلينيت ، الإيليت والمسكوفيت ، مما يعني أنه غير متجانس.



الصورة 1. IV. مخطط XRD للطين

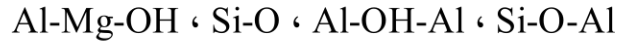
#### 2.1.IV. طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR:

مطيافية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه هي تقنية ضرورية مثل حيود الأشعة السينية من أجل معرفة مكونات الطين. بالإضافة إلى إعطاء معلومات عن الروابط التي يمكن أن توجد داخل نسيج الطين، وتبين وجود OH البنيوي الذي يصعب كشفه بدراسة حيود الأشعة X و يعطي طيف الإمتصاص الأشعة تحت الحمراء معلومات عن نوعية وكمية الروابط الكيميائية المتواجدة بالمادة ، وبمعرفة العناصر الكيميائية المكونة لها.

طيف الأشعة تحت الحمراء IR تم إستخدامه لإكمال تحليل عينة الطين ، يتم توضيح الطيف المتحصل عليه في الصورة 2. IV. حيث نستنتج أن :

➤ أعلى إمتصاصية في 984.97 سم<sup>-1</sup> يوافق إهتزاز تكافؤ الرابطة Si-O.

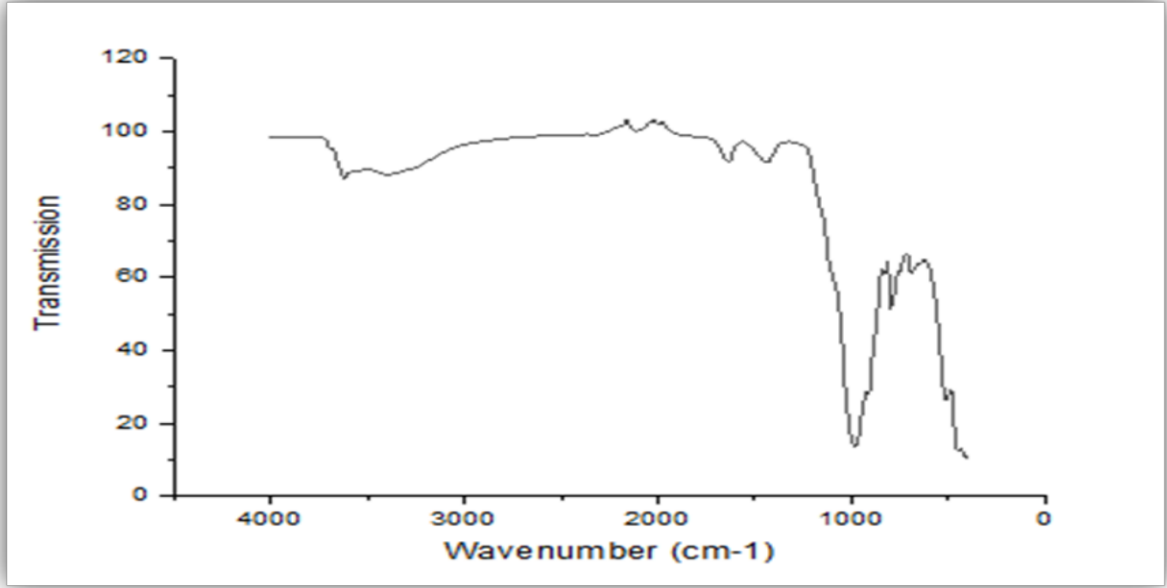
➤ تم تسجيل طيف إمتصاص عند 797.65 سم<sup>-1</sup> حيث يوافق إحتتمالات الروابط التالية :



➤ تم تسجيل طيف إمتصاص عند 3622.97 سم<sup>-1</sup> حدوث إهتزازات إستطالة مجموعة OH الخارجية.

➤ تم تسجيل طيف إمتصاص عند 1640 سم<sup>-1</sup> حدوث إهتزازات تكافؤ لمجموعة OH.

➤ تم تسجيل طيف إمتصاص عند 1438.75 سم<sup>-1</sup> حدوث إهتزاز وكسر الرابطة CH<sub>3</sub>.

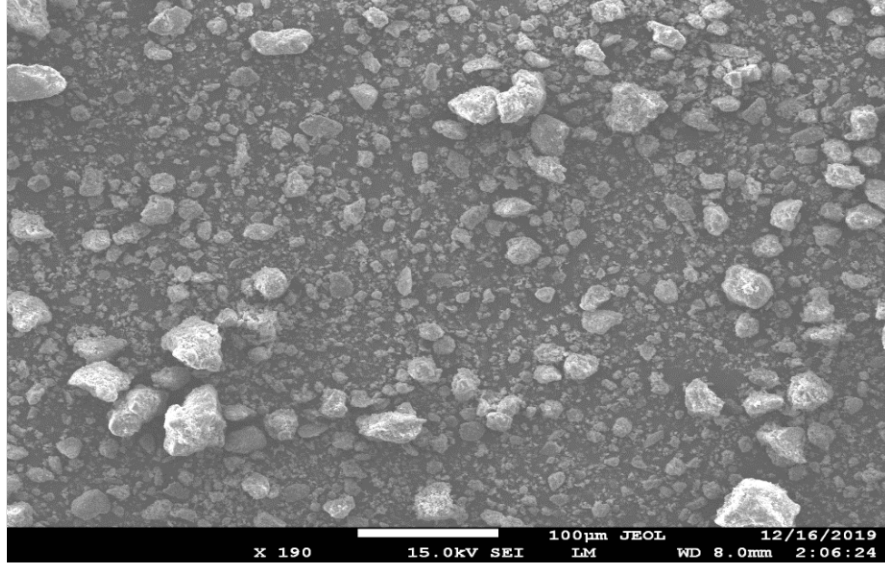


الصورة IV.2. طيف الأشعة تحت الحمراء IR

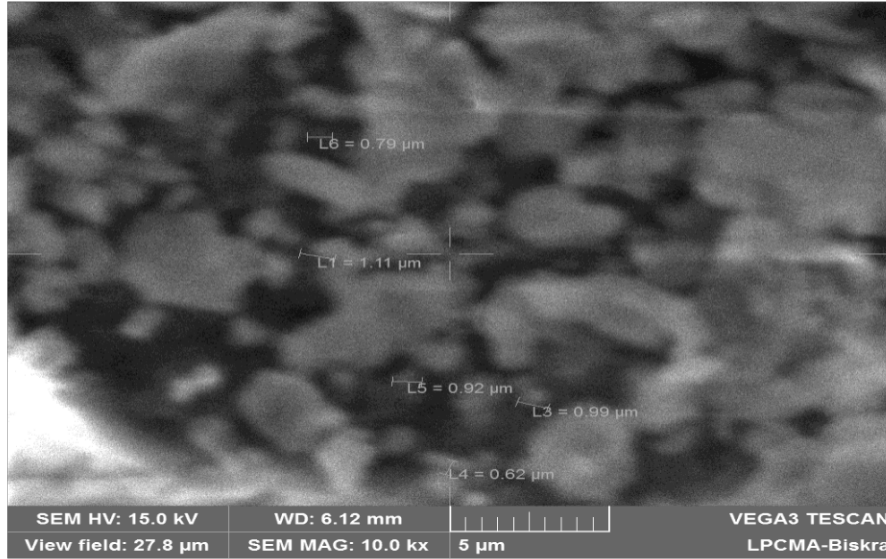
### 3.1.IV. المجهر الإلكتروني الماسح SEM:

المجهر الإلكتروني الماسح SEM هو تقنية تحليل يمكن استخدامها لتحديد شكل و سطح المادة. حيث يوفر معلومات في شكل صورة ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة إلكترونات مع حجم مجهري للعينه المدروسة [1].

يظهر المسح للفحص المجهري لمراقبة نسيج عينة الطين ، لوصف الصور الموافقة التي تم الحصول عليها بواسطة الخواص الضوئية و المعدنية عن طريق المسح المجهري الإلكتروني للعينه المتمثلة في الصورة IV.3 ، الصورة IV.4.



الصورة IV 3. عينة الطين الميكرو تحت المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)



الصورة IV 4. عينة الطين النانوي تحت المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تظهر جزيئات الطين على شكل مجموعات من أحجام و أبعاد مختلفة مع حواف خشنة و غير منتظمة. تتفاوت هذه المجموعات في الحجم.

نتعرض فيما يلي إلى نمذجة إمتزاز صبغتين على الطين النانوي ، حيث تشمل الدراسة النمذجة الرياضية ، نماذج الإيزوتارم ، النمذجة الحركية والنمذجة التيرموديناميكية على الترتيب:

### ثانيا : أزرق الميثيلين

2.IV. النمذجة الرياضية :

1.2.IV. التحليل الإحصائي :

الجدول 1.IV تحليل التباين ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	P-value	
<b>Model</b>	2600.40	9	288.93	4880.84	< 0.0001	<b>significant</b>
<b>A-Time</b>	18.08	1	18.08	305.37	<0.0001	
<b>B-Temperature</b>	0.0575	1	0.0575	0.9707	0.3573	
<b>C-Adsorbent</b>	2272.52	1	2272.52	38388.92	<0.0001	
<b>A<sup>2</sup></b>	1.53	1	1.53	25.78	0.0014	
<b>B<sup>2</sup></b>	0.3441	1	0.3441	5.81	0.0467	
<b>C<sup>2</sup></b>	302.51	1	302.51	5110.20	< 0.0001	
<b>AB</b>	0.0040	1	0.0040	0.0668	0.8035	
<b>AC</b>	2.08	1	2.08	35.06	0.0006	
<b>BC</b>	0.3105	1	0.3105	5.24	0.0558	
<b>Residual</b>	0.4144	7	0.0592			
<b>Lack of Fit</b>	0.4144	3	0.1381			
<b>Pure Error</b>	0.0000	4	0.0000			
<b>Cor Total</b>	2600.81	16				

حيث:

الخطأ في النموذج	<b>Lack of Fit</b>
قيمة فيشر	<b>F –Value</b>
الخطأ الناتج عن المجرب	<b>Pure Error</b>
القيمة الاحتمالية	<b>P-Value</b>

يشير مقدار قيمة F للنموذج التي تساوي 4880.84 إلى أنه يمكن أخذ النموذج الرياضي باعتبار مقبول. هناك فقط نسبة 0.01% أن نتحصل على هذه القيمة المرتفعة لـ F بسبب الضوضاء. كما يمكن الاستدلال على قبول النموذج الرياضي باعتبار القيمة الاحتمالية P-Value التي تقل عن 0.0001 حسب الجدول 1.IV. حسب معايير الـ ANOVA ، يكون النموذج الرياضي مقبولا إذا كانت قيمته الاحتمالية أقل من 0.05.

❖ من خلال الجدول (1.IV) ، تشير قيمة P-Value الأقل من 0.0500 إلى أن الشروط المستقلة مهمة. في هذه الحالة تعتبر A و B و C و AC و A<sup>2</sup> و B<sup>2</sup> و C<sup>2</sup> شروط نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن الشروط المستقلة ليست مهمة.

#### IV. 2.2. التناسب الإحصائي :

##### الجدول 2.IV التناسب الإحصائي

<b>Std. Dev</b>	0.2433	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9998
<b>Mean</b>	25.53	<b>Adjusted R<sup>2</sup></b>	0.9996
<b>C.V. %</b>	0.9531	<b>Predicted R<sup>2</sup></b>	0.9975
		<b>Adeq Precision</b>	199.2603

❖ من خلال الجدول 2.IV نلاحظ أن قيمة معامل الإنحدار للنموذج  $R^2 = 0.9998$  قريبة جدا من 1 والتي تعبر عن مدى قبول النموذج الرياضي .  
 ✓ لوحظ أن قيم  $R^2$  المتوقعة 0.9975 تتوافق جيدا مع قيم  $R^2$  المعدلة 0.9996 ، حيث أن الفرق بين القيمتين أقل من 0.2 القيمة المتنبئة لمعامل الإنحدار 0.9975 تشير إلى مدى قيمة النموذج الرياضي في التنبؤ بالنتائج.

مقدار الدقة الكافية (Adeq Precision) يقيس نسبة الإشارة إلى الضوضاء حيث أنه من المستحسن أن تكون النسبة أكبر من 4. من خلال الجدول تشير النسبة الخاصة بنا البالغة 199.260 إلى إشارة مناسبة ، حيث يمكن استخدام هذا النموذج للتنقل في مساحة التصميم.

#### IV. 3.2. 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:

#### IV. 1.3.2 المعادلة النهائية باستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = +21.39 - 1.50A - 0.0848B - 16.85C + 0.0314AB + 0.7203AC - 0.2786BC + 0.6021A^2 - 0.2859B^2 + 8.48C^2$$

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 تحدد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

#### IV. 2.3.2 إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken :

في الدراسة الحالية ، تم اعتبار ثلاث متغيرات مستقلة ألا وهي زمن الإتصال  $t$  درجة الحرارة  $T$  وكتلة المادة المازة  $m$  مع التشفير  $A$  ،  $B$  ،  $C$  على الترتيب. نلخص في الجدول 3.IV المتغيرات الفعلية ، المتغيرات المشفرة والمستويات المشفرة و الفعلية . بإعتماد مخطط بتصميم Box-Behnken.

#### جدول 3.IV العوامل المشفرة ومستوياتها

المتغيرات المشفرة	المتغيرات الفعلية	المستوى الأول (1-)	المستوى الثاني (0)	المستوى الثالث (1+)
A	Time	5	25	45
B	Temperature	30	45	60
C	Adsorbent dose	50	100	150

#### IV. 3.3.2 المعادلة النهائية باستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = +89.75197 - 0.227163 \text{ Time} + 0.143226 \text{ Temperature} - 1.011647 \\ \text{Adsorbent dose} + 0.000105 \text{ Time} * \text{Temperature} + 0.000720 \text{ Time} * \text{Adsorbent} \\ \text{dose} - 0.000371 \text{ Temperature} * \text{Adsorbent dose} + 0.001505 \text{ Time} - \\ 0.001271 \text{ Temperature}^2 + 0.003390 \text{ Adsorbent dose}^2$$

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

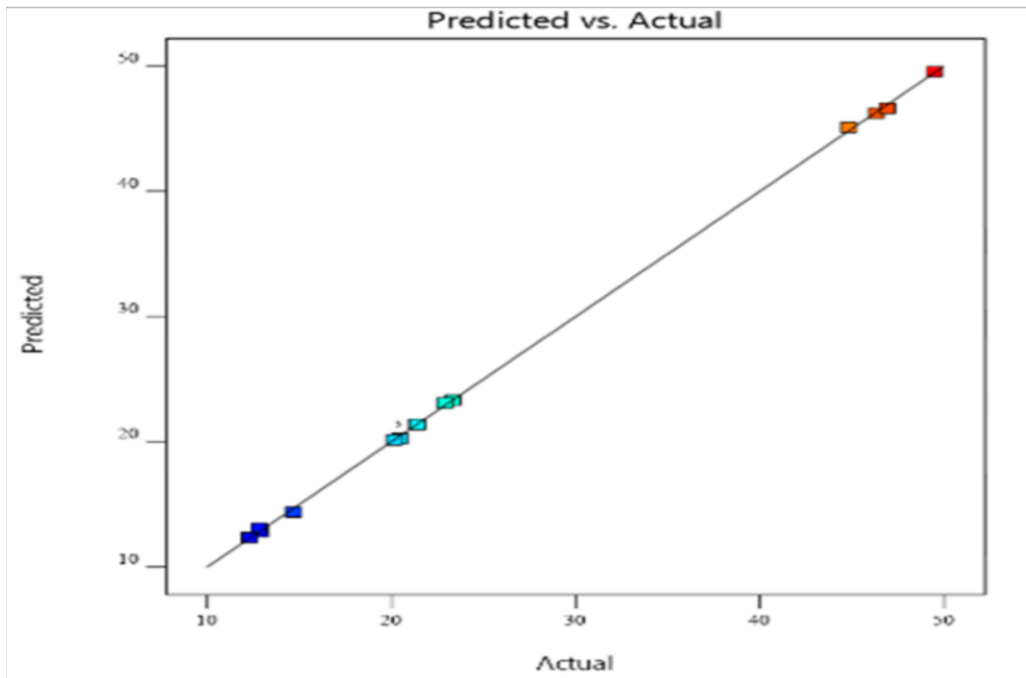
يمكن إستخدام المعادلة من حيث العوامل الفعلية لعمل تنبؤات حول الإستجابة لمستويات معينة من كل عامل. يجب تحديد المستويات في الوحدات الأصلية لكل عامل. لا ينبغي إستخدام هذه المعادلة لتحديد التأثير النسبي لكل عامل لأن المعاملات يتم تحجيمها لإستيعاب وحدات كل عامل ولا يكون التقاطع في مركز مساحة التصميم.

جدول 4.IV القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة ( $q_e$ )

Run	Factor 1 (A)	Factor 2 (B)	Factor 3 (C)	Response	
				$q_{e(exp)}$	$q_{e(pred)}$
1	5	30	100	23.3284	23.80471
2	5	45	150	14.6746	15.1125
3	45	60	100	20.1479	20.62802
4	45	45	50	44.8225	45.33918
5	25	45	100	21.3905	21.86884
6	45	45	150	12.9093	13.54498
7	25	30	50	46.3166	46.4813
8	25	45	100	21.3905	21.86884
9	25	45	100	21.3905	21.86884
10	5	60	100	22.892	23.57254
11	25	30	150	12.8107	13.8036
12	25	60	50	46.9083	46.86863
13	25	60	150	12.288	13.07793
14	25	45	100	21.3905	21.86884
15	45	30	100	20.4586	20.73419
16	25	45	100	21.3905	21.86884
17	5	45	50	49.4689	49.7867

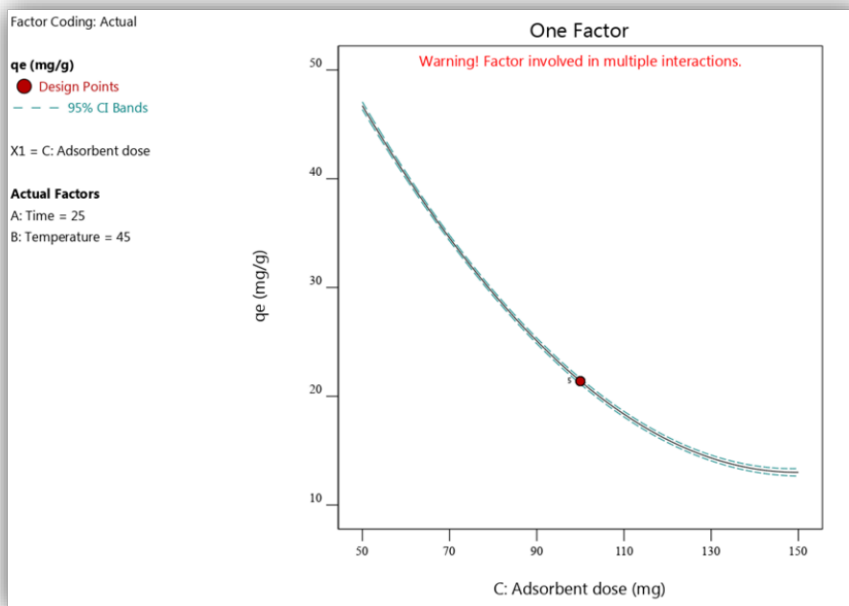
## 3.IV. التشخيص :

❖ توضح الصورة IV. 5 تموضع القيم التجريبية والمتوقعة لـ  $q_e$  بالنسبة للمنصف الأول بواسطة النموذج الرياضي للإمتزاز ، حيث تظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر تطابق كل القيم التجريبية و المنبأ بها مع المنصف الأول.



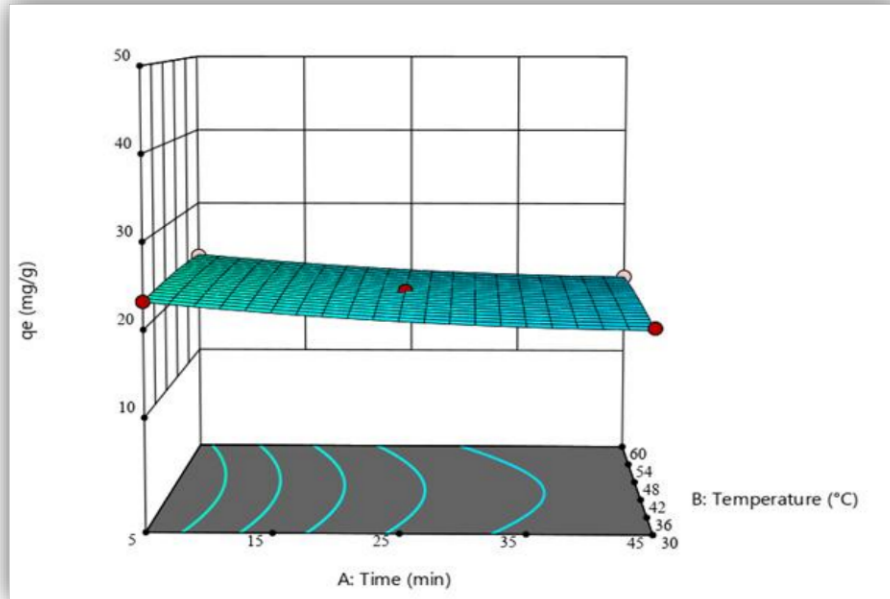
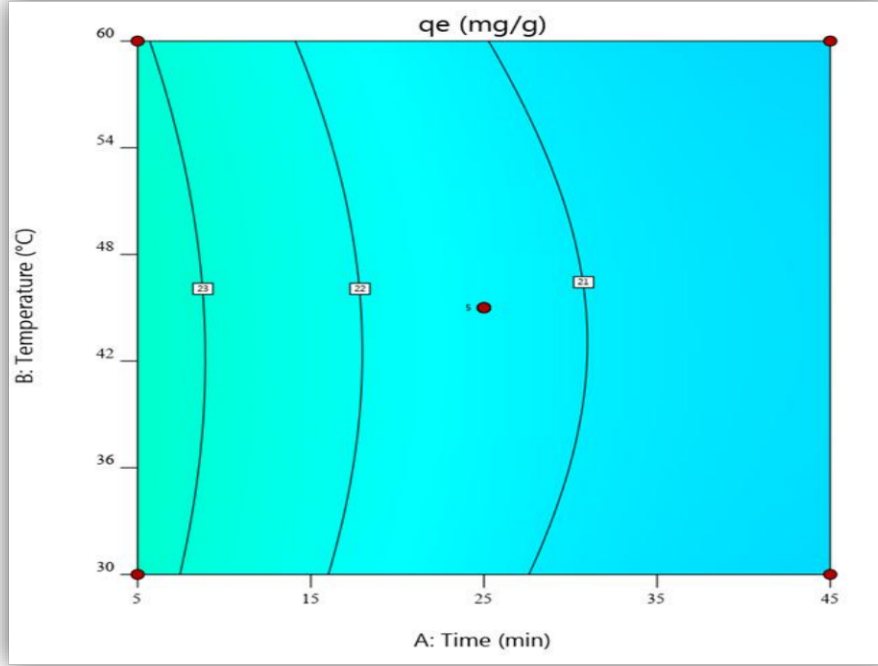
الصورة IV. 5. منحنى القيم التجريبية المتوقعة للكمية الممتازة

1.3.IV. نموذج الرسوم البيانية:



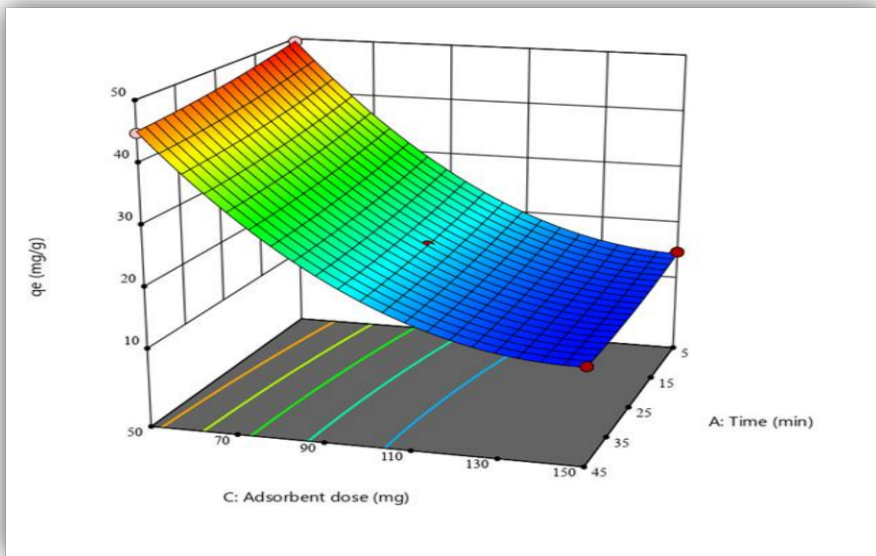
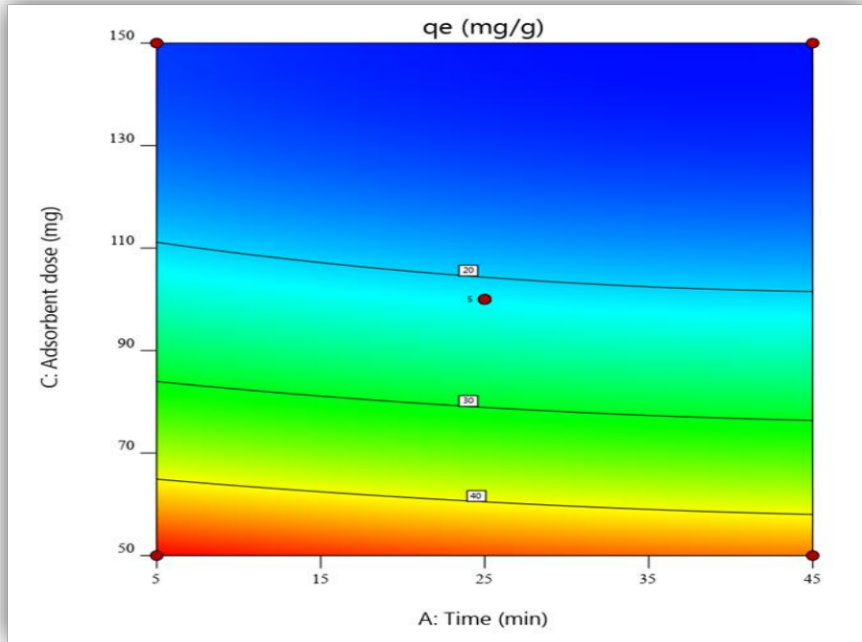
الصورة IV. 6. منحنى تغيير كمية المادة الممتازة بدلالة الكتلة

❖ تمثل الصورة 6. IV منحنى تغير كمية المادة الممتزة بدلالة كتلة الطين الماز حيث نلاحظ تناقص الكمية الممتزة من 46.37 ملغ إلى غاية 13.11 ملغ ، وهذا التناقص يتوافق مع المعادلة الرياضية 5.III.



الصورة 7. IV منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن ودرجة الحرارة

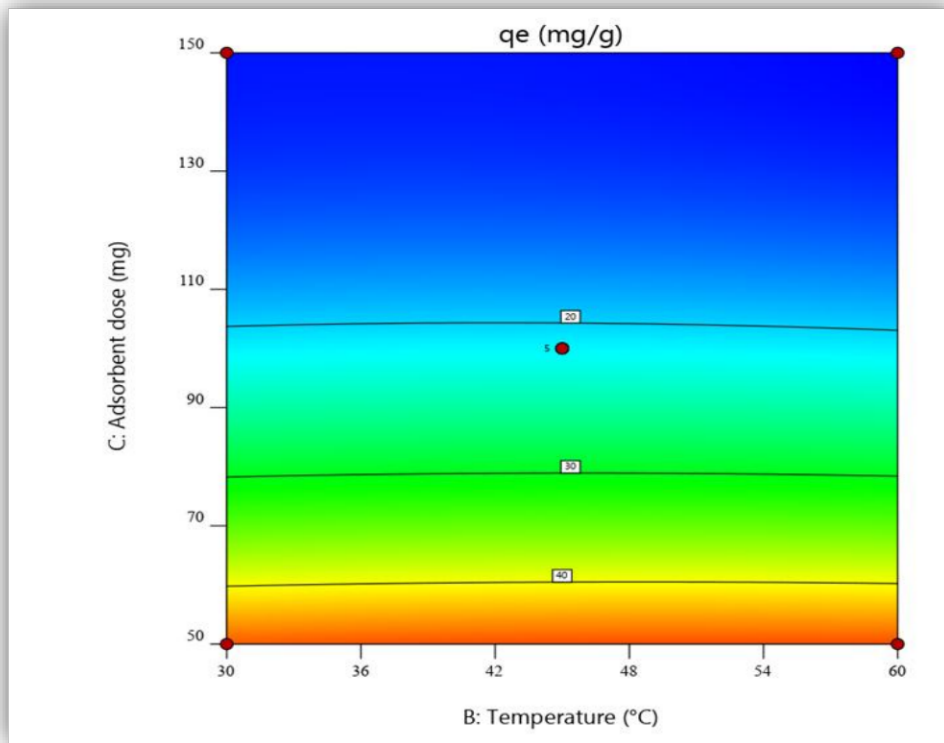
❖ تمثل المخططات ثلاثية الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة زمن الإمتزاز ودرجة الحرارة. حيث تتغير قيمة الكمية الممتزة من 20.15 ملغ إلى 23.09 ملغ ، حيث نلاحظ بشكل عام أن التأثير التفاعلي بين زمن الإمتزاز ودرجة الحرارة ضعيف نسبيا كما يظهر في الشكل IV.7 و أن السطح ليس مستويا بالكامل.

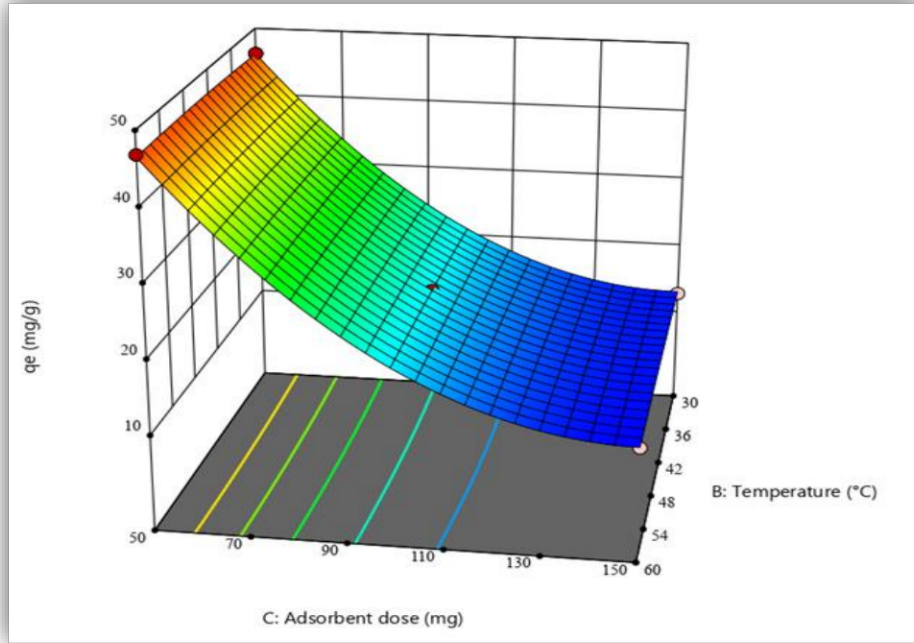


الصورة IV.8. منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن والكتلة

❖ تمثل المخططات الثلاثية الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين النانوي وزمن الإمتزاز. ✓ نلاحظ أن تأثير المتغيرين بزيادة يؤديان إلى نقصان الكمية الممتزة ، حيث تتغير قيمة هذه الأخيرة في المجال من 12.288 إلى 49.4689 مع غ. حيث يتوافق شكل السطح المتحصل عليه مع العلاقة الرياضية التي تعبر على كمية المادة الممتزة ، كما نلاحظ أن نقصان كتلة الطين النانوي تؤدي مباشرة إلى زيادة الكمية الممتزة. إجمالاً ، يكون التغير التفاعلي أعظمية في المنطقة التي يكون فيها الزمن و كمية المادة الممتزة أقل ما يمكن حسب ما يعبر عنه السطح في الشكل

## .8 IV



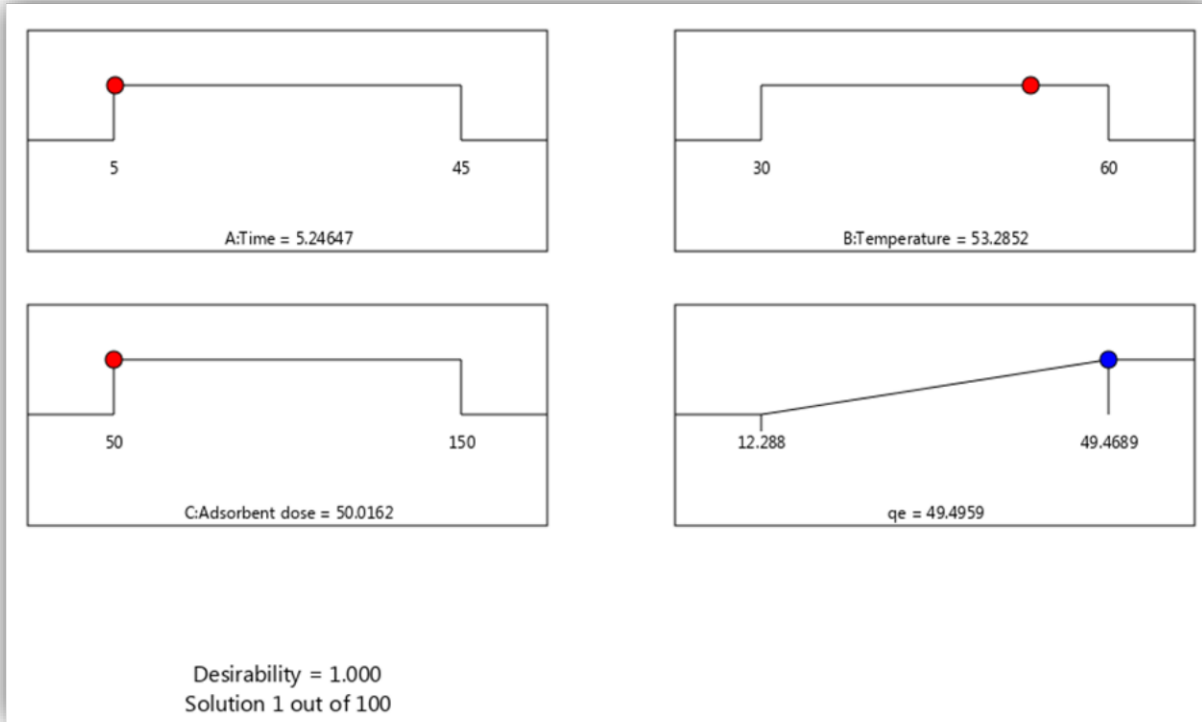


الصورة 9. IV منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة والكتلة

- ❖ تمثل المخططات ثلاثية الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين النانوي ودرجة الحرارة.
- ✓ نلاحظ أن تأثير المتغيرين على الكمية الممتزة يزداد خطياً بنقصان كتلة الطين النانوي على طول مجال درجات الحرارة المدروسة ، حيث تتغير قيمة الكمية الممتزة في المجال من 12.9 إلى 49.46 ملغ \ غ ، حيث أن زيادة كتلة الطين تؤدي مباشرة إلى نقصان الكمية الممتزة كلما كانت درجة الحرارة منخفضة وكتلة الطين النانوي أقل تقابلها زيادة في الكمية الممتزة.

## 2.3.IV. 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.



## الصورة IV. 10 مخطط القيم المثلى لأزرق الميثيلين

أسفرت تجارب التأكيد (التجربة 1) على الشروط الموضحة بالصورة 10. IV حيث يتنبأ النموذج بكمية ممتازة قدرها 49.4959 ملغ/غ . أجرينا تجربة التأكيد مخبريا حيث حصلنا على كمية ممتازة قدرها 48.56567 ملغ/غ .

الخطأ المطلق هو  $| \text{القيمة المتوقعة} - \text{القيمة التجريبية} | = \varepsilon$

الخطأ النسبي =  $(\text{القيمة التجريبية} + \varepsilon) - \text{القيمة التجريبية} / \text{القيمة التجريبية} = 0.019$  أي 1.91%.

يظهر جليا أن النسبة مقبولة جدا مما يؤكد قوة النموذج الرياضي على التنبؤ حتى خارج مساحة

التصميم مع درجة إستحسان عظمى تساوي 1.

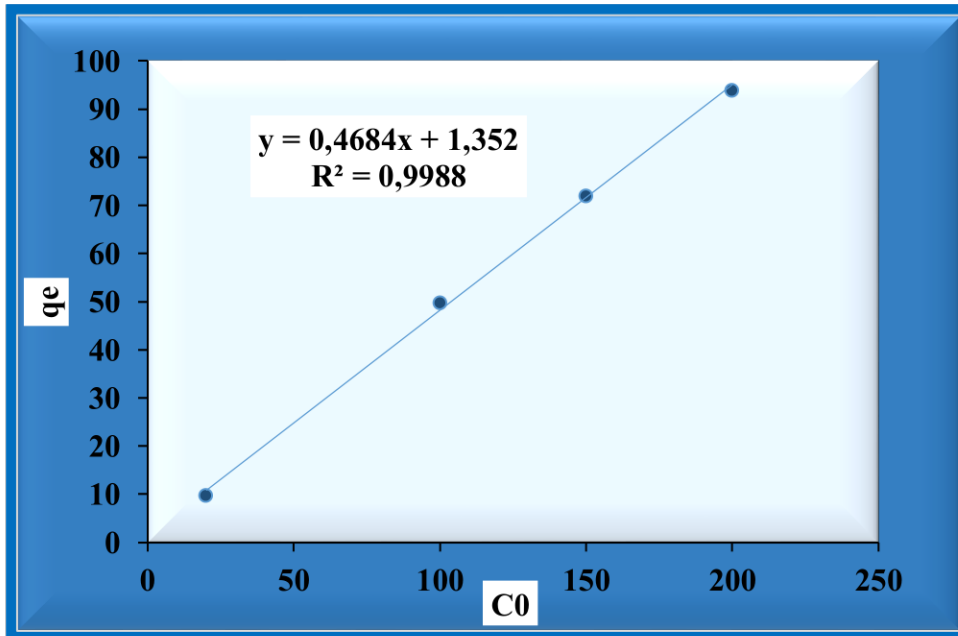
مقاربة الإستحسان **Desirability** هي تقنية للتحديد المتزامن للإعدادات المثلى لمتغيرات الإدخال التي يمكن أن تحدد مستويات الأداء المثلى لإستجابة واحدة أو أكثر. يتضمن إجراء الإستحسان خطوتين: (1) إيجاد مستويات المتغيرات المستقلة التي تنتج في نفس الوقت الإستجابات المتوقعة الأكثر إستحساناً على المتغيرات التابعة و (2) البحث عن أكبر إستحسان شامل مع الأخذ بعين الإعتبار العوامل المتحكم بها تم إستحداث مقاربة وظيفة الإستحسان لأول مرة بواسطة Harrington (1965) [2].

❖ من خلال الصورة 6.IV لوحظ أن النموذج قد أعطانا من أجل إستجابة عليا فإن المعاملات يجب أن تكون كالتالي: لتركيز إبتدائي لصبغة أزرق الميثيلين 100 ملغ/ل ينبغي توفير 50 من كتلة الطين النانوي ، درجة حرارة (53.2852) في زمن قدره 5.24647 دقيقة.

#### 4.IV. نماذج الإمتزاز :

تم إجراء تجارب تأثير إمتزاز التراكيز الإبتدائية لصبغة MB في هذه الدراسة ، وتم تحديد الحد الأعلى لقدرة الإمتزاز للطين النانوي ، أظهر منحنى الشكل 11.IV كمية الصبغة الممتزة بالنسبة لـ MB خطية.

❖ نلاحظ من خلال المنحنى الشكل 11. IV سلوك الطين النانوي مع زيادة التركيز كان سلوكا نموذجيا و منطقيا في مجال الدراسة المأخوذ ، حيث كان التغيير خطيا.



الصورة 11. IV تأثير التركيز الإبتدائي لـ MB على الكمية الممتزة

**5.IV. دراسة إيزوتارم الإمتزاز:**

إن متساوي الإمتزاز مهم في تصميم أنظمة الإمتزاز ، حيث يتم تطبيق إيزوتارم الإمتزاز لتحديد العلاقة بين كمية الإمتزاز وتركيز توازنه في المحلول. هناك العديد من معادلات الإيزوتارم ولكن تم استخدام في هذه الدراسة الإيزوتارم الأكثر شيوعاً (لونجمير ، فروندليش وتيمكن) وذلك لفحص بيانات الإمتزاز [3].

**1.5.IV. إيزوتارم لونجمير:**

يصف متساوي الحرارة لونجمير على أنه إمتزاز أحادي الطبقة وذلك بتغطية مساحة السطح بأكملها بطبقة واحدة من الجزيئات ولا يمكن أن يحدث إمتزاز آخر. تمت معالجة نتائج إختبارات إمتزاز لصبغة MB على الطين النانوي بواسطة نموذج لونجمير ممثلة بالمعادلة التالية: [4]

$$(1.IV) \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \times K_l} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

حيث:

$C_e$ : التركيز عند الإمتزاز (ملغ/ل).

$q_e$ : هو الكمية الممتزة عند التوازن (ملغ/جرام).

$K_l$ : هو ثابت التوازن بالنسبة لنموذج لونجمير.

$Q_{\max}$ : هي الكمية الأعظمية الممتزة لأحادي الطبقة (ملغ/جرام).

حيث يتم تحديد قيم  $Q_{\max}$  و  $K_l$  من التقاطع مع المحور y وخط الميل  $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$  والنتائج

المتحصل عليها نلخصها في الجدول 5.IV :

يتم تعريف عامل الفصل أو معامل التوازن RL على أنه:

$$(2.IV) \quad RL = \frac{1}{1 + K_l \times C_0}$$

حيث:

$C_0$ : هو التركيز الابتدائي الأعظمي (ملغ/جرام) .

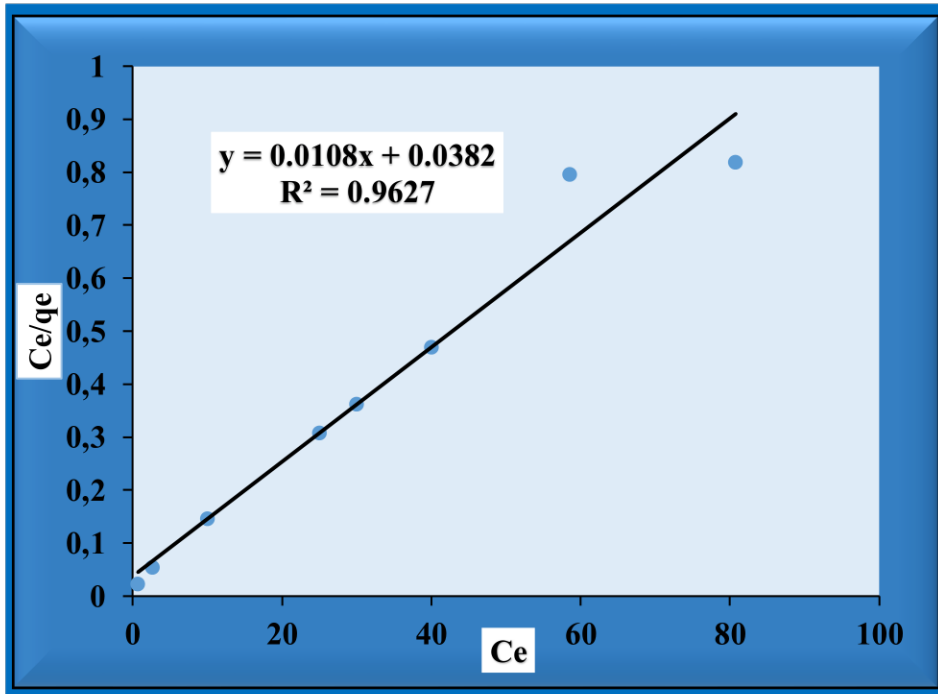
$K_f$ : هو ثابت لونجمير .

تشير قيمة  $RL$  إلى ما إذا كانت متساوي الحرارة مفضل أم لا ( $0 < RL < 1$ ).

✓ إذا كان:  $RL > 1$  يقال أن الإمتزاز غير مفضل.

✓ إذا كان:  $R = 1$  يقال أن الإمتزاز خطي.

✓ إذا كان:  $0 < RL < 1$  يقال أن الإمتزاز مفضل [6,5].



الصورة 12.IV إيزوتيرم لونجمير لـ MB

#### 2.5.IV. إيزوتارم فروندليتش :

يفترض إيزوتيرم فروندليتش أن الإمتزاز متعدد الطبقات وأن سطح المادة المازة غير متجانس.

حيث يمكن نمذجتها بالعلاقة التالية: [7]

$$(3.IV) \quad q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

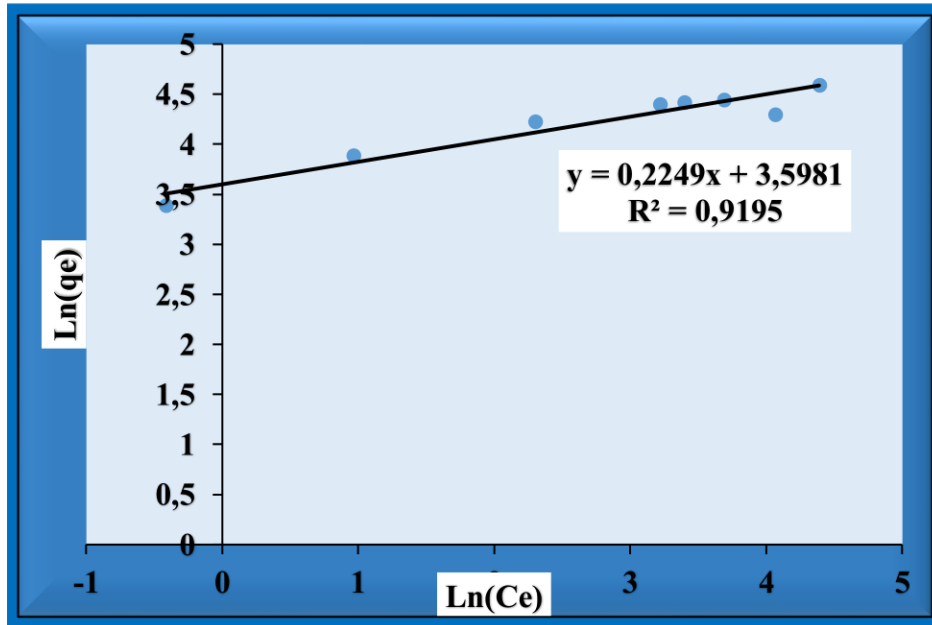
بتكامل المعادلة السابقة نجد:

$$(4.IV) \quad \text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(K_f) + \frac{1}{n} \times \text{Ln}(C_e)$$

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

- تعطي قيمة  $n / 1$  مؤشراً على صحة الإمتزاز.

- تشير القيمة  $n/1$  بين 0 و 1 إلى إمتزاز ملائم. [8,9]



الصورة 13. IV إيزوثيرم فروندليش لـ MB

## 3.5.IV. إيزوتارم تيمكن:

يستخدم نموذج تيمكن لشرح التفاعل بين جزيئات الممتزات على السطح [10]. هذا النموذج ينص على أن حرارة الإمتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل حيث هذا الإختلاف يكون إما :

- إختلاف يتعلق بتجانس السطح [11].

- تفاعل بين الجزيئات جانبيا.

ومعادلة Temkin كالآتي:

$$(5.IV) \quad q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e)$$

لدينا :

$$B = \frac{RT}{b_T}$$

B : ثابت متعلق بحرارة الإمتزاز (J/mol) .

حيث:

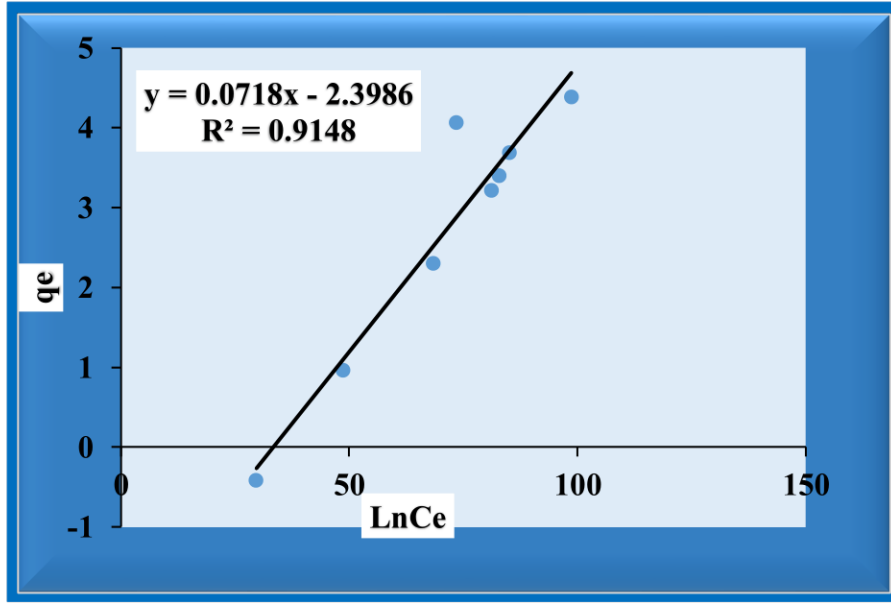
T : درجة الحرارة عند 298(k°).

R : ثابت الغازات المثالية (8.314 J/mol.k) .

b<sub>T</sub> : ثابت Temkin متعلق بحرارة الإمتزاز (J/mol) .

K<sub>T</sub> : ثابت التوازن الموافق لأقصى طاقة رابطة (L/g) .

يتم تحديد هذه الثوابت إنطلاقا من تقاطع q<sub>e</sub> مع lnC<sub>e</sub> .



الصورة 14.IV إيزوثيرم تيمكن لـ MB

يتم سرد قيم معاملات متساوي الحرارة المحسوبة مع القيم العددية لـ  $K_F$  و  $K_L$  و  $K_T$  المحسوبة على التوالي في الجدول 5.IV :

الجدول 5.IV نتائج إيزوثيرم الإمتزاز لصبغة MB

Langmuir	$Q_{max}$	92.59
	$K_L$	0.2827
	$R_L$	0.003
	$R^2$	<b>0.9627</b>
Freundlich	$K_f$	97.8064
	$n_f$	4.446
	$R^2$	<b>0.9195</b>
Temken	$K_T$	-90.79
	$b_T$	34.50
	$B$	0.0718
	$R^2$	<b>0.9148</b>

❖ من خلال مطابقة النتائج المتحصل عليها في الجدول مع المعادلات الخطية لكل من فروندليتس ، لونجمير و تيمكن يتضح أن إيزوثيرم الإمتزاز يتبع إيزوثرام لونجمير وذلك وفقا للمعاملات  $R^2$  حيث كانت سعة الإمتزاز الأعظمي  $Q_{max}$  مساوية لـ 92.59 في صبغة MB ، ووفقا لمعامل الفصل  $R_L$  فإن  $R_L = 0.003$  ومنه فإن الإمتزاز مفضل.

#### 6.IV. النمذجة الحركية :

- ✓ توجد عدة نماذج حركية يمكن إستعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب [12] .
- ✓ تمت دراسة تأثير الزمن على الإمتزاز لصبغة أزرق الميثيلين على الطين النانوي وعرضها.
- ✓ تم فحص النتائج التجريبية من خلال النمذجة الحركية وإنتشار الإمتزاز ( الرتبة شبه الأولى ، الرتبة شبه الثانية وإنتشار داخل الجسيمات) لفهم ديناميكية عملية الإمتزاز.

#### 1.6.IV. نموذج الحركية من الرتبة شبه أولى :

وقد إفتراض في هذا النموذج أن معدل الإمتزاز في الزمن  $t$  يتناسب مع الفرق بين الكمية الممتزة عند التوازن  $q_e$  ومقدار  $q_t$  الممتزة في ذلك الزمن ، ويكون الإمتزاز قابلا للإنعكاس. تم إستنتاج ثابت معدل الإمتزاز الأول من النموذج الذي وضعه العالم لانجير جيرن وتمت كتابة القانون كالتالي:

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

حيث:

$q_e$  : الكمية الممتزة عند التوازن لكل جرام من الماز (ملغ/جرام) .

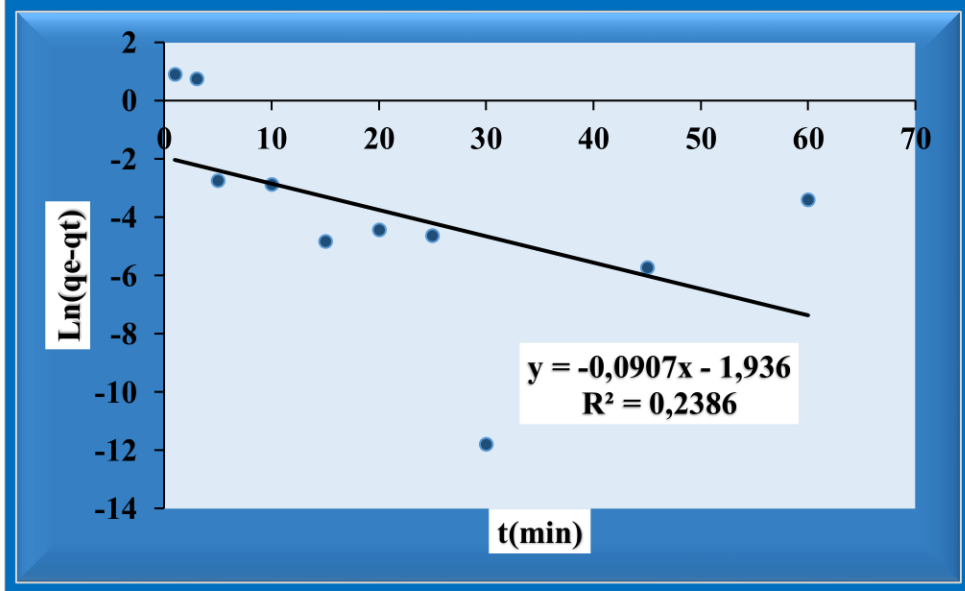
$t$  : زمن الإتصال (دقيقة) .

$q_t$ : الكمية الممتزة عند الزمن (ملغ/جرام) .

$K_1$ : ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة الأولى [13].

يعطي تكامل المعادلة السابقة:

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



الصورة 15.IV النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى لـ MB

2.6.IV. نموذج الحركية من الرتبة شبه ثانية :

يسمح تطبيق هذا النموذج بتحديد الترتيب الثاني الوهمي للتفاعل في عملية الإمتزاز [14] ،

ويعبر عنه بالعلاقة التالية [15]:

$$(8.IV) \quad \frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

حيث:

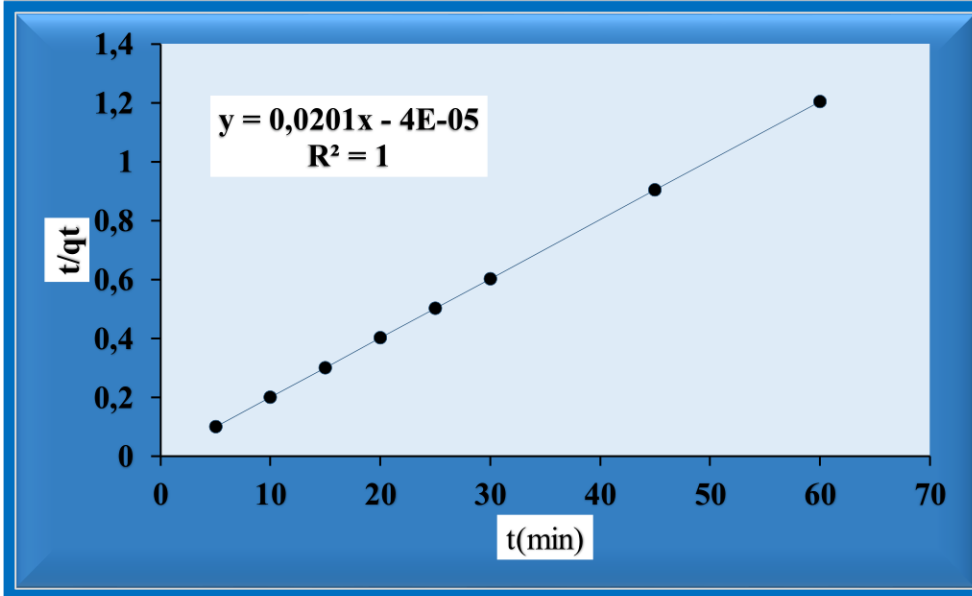
$K_2$ : ثابت سرعة الإمتزاز لرتبة شبه الثانية (جرام/مول. دقيقة).

$q_e$ : الكمية الممتزة عند التوازن لكل جرام من الماز (ملغ/جرام).

بعد التكامل ، تصيح المعادلة على الشكل :

$$(9.IV) \quad \frac{1}{q_T} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

يمكن تحديد كمية الممتزات  $q_e$  و ثابت السرعة  $K_2$  من حساب الميل وتقاطع مع محور الترتيب في منحنى  $t/q_t$  بدلالة الزمن  $t$ .



الصورة 16.IV النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لـ MB

- ❖ يعتمد نموذج الدرجة شبه الثانية على إفتراض خطوة تحديد ثابت السرعة قد تكون عبارة عن إمتزاز كيميائي يتضمن قوى التكافؤ من خلال مشاركة أو تبادل الإلكترونات بين الممتزات.
- ❖ من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول IV. 6 نلاحظ أن النموذج شبه الدرجة الثانية هو الأكثر دقة لتحديد حركية إمتزاز صبغة MB ووفقا للمعامل التربيعي له  $R^2 = 1$ .
- ❖ لذا فإن النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية مناسب جدًا لصبغة MB على الطين النانوي.

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

	النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى			النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية		
	$q_e$	$K_1$	$R^2$	$q_e$	$K_2$	$R^2$
BM	49.836	0.0907	0.2386	49.836	-501.645	1

### 3.6.IV. نموذج الانتشار الجزيئي:

من أجل تحديد آلية الانتشار تم تحليل النتائج الحركية باستخدام نموذج الانتشار الجزيئي وفقاً لـ (Webber and Morris)،<sup>[16]</sup> غالباً ما يتم تقديم التعبير الحركي للانتشار داخل الجسيم بالمعادلة التالية:

$$(10.IV) \quad q_t = K_{int} \times t^{\frac{1}{2}}$$

حيث:

$K_{int}$ : هو ثابت الانتشار الجزيئي.

يمكن افتراض أن آلية الإمتزاز لإزالة الأصباغ عن طريق الإمتزاز باستخدام المادة المازة تشمل ثلاث خطوات يعتبر فيها الانتشار فورياً<sup>[17]</sup>:

ونظراً إلى سعة الإمتزاز تتناسب تقريباً مع  $t^{0.5}$  بدلاً من زمن الإتصال ويمكن التعبير كما يلي :

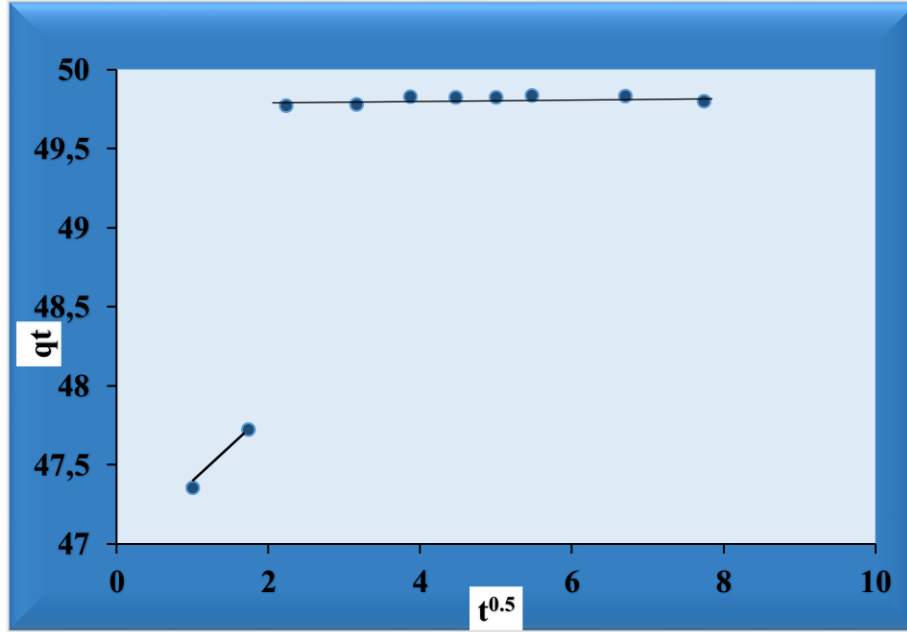
$$(11.IV) \quad q_t = K_{id} \times t^{0.5} + C_i$$

حيث:

$q_t$ : الكمية الممتزة عند الزمن  $t$  (ملغ/جرام) .

$K_{id}$ : مقدار ثابت نموذج نشر الجسيمات (ملغ/ جرام. 0.5 دقيقة).

$C_i$ : ثابت يعطي فكرة عن سمك الطبقة الحدية (ملغ/جرام) .



الصورة IV. 17 نموذج الإنتشار الجزيئي لـ MB

❖ نلاحظ من خلال الشكل IV. 17 وجود قسمين خطيين. يشير هذا إلى أن آلية الإمتزاز في هذه الحالة يتم التحكم فيها في خطوتين. يمثل الخط الأول خطوة الإمتزاز الفوري أو الإمتزاز على السطح الخارجي وتكون مدتها سريعة مقارنة بالخطوة الثانية ، والتي تمثل الخطوة الإختزالية لآلية الإمتزاز.

❖ تشير قيمة  $C_i$  إلى تأثير الطبقة الحدية فإذا كانت قيمته كبيرة يعني تأثير كبير إذا كان المنحنى  $q_t$  مقابل  $t^{0.5}$  خطيا عندئذ يتم التحكم في عملية الإمتزاز عن طريق الإنتشار داخل الجسيمات فقط.

تم إستخراج المعاملات من ميل المنحنى  $q_t = f(t^{0.5})$  لإمتزاز الأصباغ والملخصة في الجدول IV.7. الجدول IV.7 قيم عوامل نموذج الإنتشار الجزيئي.

	$K_{id}(mg/g.min^{0.5})$	$C_i(mg/g)$	$R^2$
BM	0.30337	48.101	0.5704

## 7.IV. النمذجة الترموديناميكية :

تحديد المعاملات الديناميكية الحرارية مهم جدًا لفهم تأثير درجة الحرارة على الإمتزاز بشكل أفضل ، من حيث المبدأ يمكنه أيضًا التنبؤ بقوة الروابط بين المادة المازة و الممتزة يمكن حساب هذه المعاملات من خلال الجمع بين المعادلة الديناميكية الحرارية  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ومعادلة فان-هوف للوصول إلى معادلة Eyring [18]:

$$(12.IV) \quad \ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

و:

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

حيث:

$\Delta G$ : يمثل طاقة جيبس الحرة (كيلو جول\مول) .

$\Delta H$ : يمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي (الأنثاليبي) (كيلو جول\مول. كلفن)

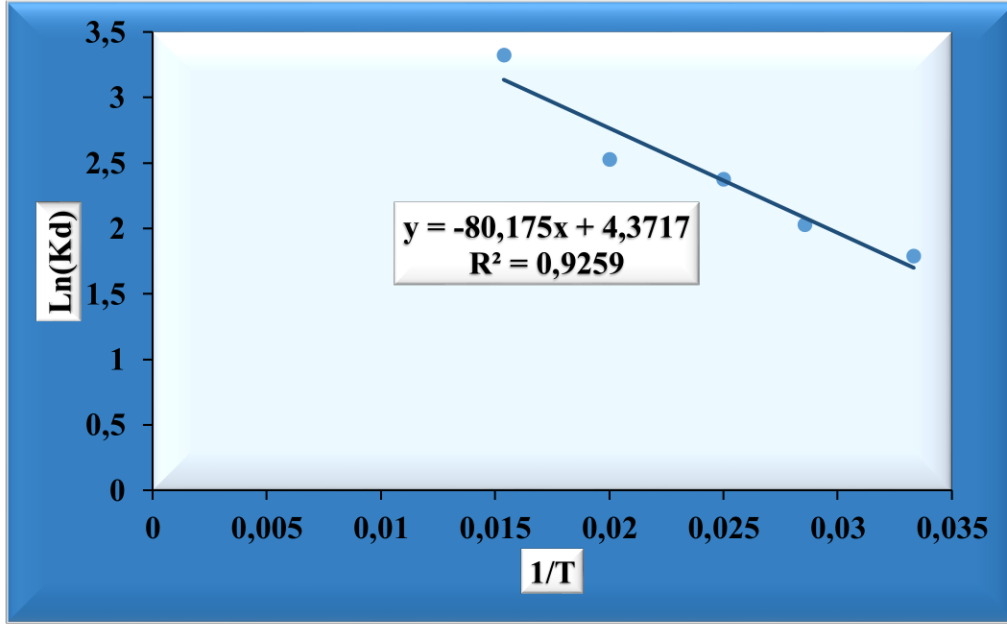
- الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات والسطح الماز تشير القيمة السلبية لـ  $\Delta H$  إلى أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة ، إذا كانت  $\Delta H$  موجبة فإن عملية الإمتزاز ستكون ماصة للحرارة.
- T: درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

$\Delta S$ : يمثل التغير في الأنتروبي القياسي (كيلو جول\مول) .

- إنها كمية تقيس الإضطراب في الواجهة الصلبة والسائلة وتعبر عن تقارب المادة المذابة إتجاه الممتزات.

$K_d$ : معامل التوزيع للإمتزاز.

رسم منحنى ( $\ln K_d$ ) كدالة لـ  $\left(\frac{1}{T}\right)$  يجعل من الممكن تحديد  $\frac{-\Delta H}{R}$  (خط الميل) و  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$  (تقاطع Y) [19].



الصورة 18.IV ترموديناميكية الإمتزاز لـ MB

الجدول 8.IV العوامل الترموديناميكية لإمتزاز للصبغة MB عند درجات حرارة مختلفة

	$\Delta S^0(\text{Kj/mol.K})$	$\Delta H^0(\text{Kj/mol.})$	$\Delta G^0(\text{Kj/mol})$	T(K)
<b>BM</b>	36.34	144.98	-10.27	300.95
			-10.3499	303.15
			-10.5316	308.15
			-10.7133	313.15
			-10.895	318.15
			-11.0767	323.15

- ✓ أظهرت نتائج النمذجة الحرارية أن الإمتزاز تلقائي وذو طبيعة فيزيائية بالنسبة لصبغة أزرق الميثيلين بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة والتي تساوي  $-10.27$  - للدرجة  $300.95$  كلفن.
- ✓ تشير الأنتالبي الموجبة بقيمة  $144.98$  كيلوجول\مول إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة .
- ✓ تشير القيمة الموجبة للأنتروبي  $36.34$  كيلوجول\مول. كلفن لصبغة أزرق الميثيلين إلى زيادة في مستوى عدم الإنتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.

### ثالثاً : أحمر الكونغو

8.IV. النمذجة الرياضية :

1.8.IV التحليل الإحصائي :

الجدول 9.IV تحليل التباين ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	P-value	
<b>Model</b>	1654.15	9	183.79	3327.65	< 0.0001	<b>significant</b>
<b>A-Time</b>	3.96	1	3.96	71.76	< 0.0001	
<b>B-Temperature</b>	13.20	1	13.20	238.99	< 0.0001	
<b>C-Adsorbent dose</b>	1427.09	1	1427.09	25837.94	< 0.0001	
<b>AB</b>	1.01	1	1.01	18.32	0.0037	
<b>AC</b>	0.2335	1	0.2335	4.23	0.0788	
<b>BC</b>	0.5729	1	0.5729	10.37	0.0146	
<b>A<sup>2</sup></b>	3.39	1	3.39	61.40	0.0001	
<b>B<sup>2</sup></b>	2.34	1	2.34	42.40	0.0003	
<b>C<sup>2</sup></b>	200.94	1	200.94	3638.17	< 0.0001	
<b>Residual</b>	0.3866	7	0.0552			
<b>Lack of Fit</b>	0.3866	3	0.1289			
<b>Pure Error</b>	0.0000	4	0.0000			
<b>Cor Total</b>	1654.53	16				

Lack of Fit الخطأ في النموذج

F –Value قيمة فيشر

Pure Error الخطأ الناتج عن المجرب

P-Value القيمة الاحتمالية

✓ يشير مقدار قيمة F للنموذج التي تساوي 3327.65 إلى أنه يمكن أخذ النموذج الرياضي باعتبار مقبول. هناك فقط نسبة 0.01% أن نتحصل على هذه القيمة المرتفعة لـ F بسبب الضوضاء. كما يمكن الإستدلال على قبول النموذج الرياضي باعتبار القيمة الإحتمالية P-Value التي تقل عن 0.0001 حسب الجدول 10.IV. حسب معايير الـ ANOVA ، يكون النموذج الرياضي مقبولا إذا كانت قيمته الإحتمالية أقل من 0.05.

✓ من خلال الجدول (10.IV) ، تشير قيمة P-Value الأقل من 0.0500 إلى أن الشروط المستقلة مهمة. في هذه الحالة تعتبر A و B و C و AC و A<sup>2</sup> و B<sup>2</sup> و C<sup>2</sup> شروط نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن الشروط المستقلة ليست مهمة.

#### 2.8.IV. التناسب الإحصائي :

#### الجدول 10.IV التناسب الإحصائي

Std. Dev.	0.2350	R <sup>2</sup>	0.9998
Mean	20.97	Adjusted R <sup>2</sup>	0.9995
C.V. %	1.12	Predicted R <sup>2</sup>	0.9963
		Adeq Precision	167.5855

✓ من خلال الجدول 10.IV نلاحظ أن قيمة معامل الإنحدار للنموذج  $R^2 = 0.9998$  قريبة جدا من 1 والتي تعبر عن مدى قبول النموذج الرياضي

✓ لوحظ أن قيم  $R^2$  المتوقعة 0.9995 تتوافق جيدا مع قيم  $R^2$  المعدلة 0.9963 ، حيث أن الفرق بين القيمتين أقل من 0.2 القيمة المتنبئة لمعامل الإنحدار 0.9975 تشير إلى مدى قيمة النموذج الرياضي في التنبؤ بالنتائج.

مقدار الدقة الكافية (Adeq Precision) يقيس نسبة الإشارة إلى الضوضاء حيث أنه من المستحسن أن تكون النسبة أكبر من 4. من خلال الجدول تشير النسبة الخاصة بنا البالغة 167.586 إلى إشارة مناسبة ، حيث يمكن إستخدام هذا النموذج للتنقل في مساحة التصميم.

**3.8.IV. المعادلات الرياضية :**

حسب البرنامج Design-Expert<sup>12</sup> المستعمل في تصميم التجارب ، فقد تم الربط بين المقدار التجريبي المقاس  $q_e$  والمتغيرات المستقلة بمعادلة رياضية كما يلي:

**1.3.8.IV المعادلة النهائية باستخدام القيم المشفرة للمتغيرات المستقلة :**

$$q_e = +17.65 - 0.7039A - 1.28B - 13.36C - 0.50030AB + 0.2416AC + 0.3785BC + 0.8974A^2 - B^2 + 6.91C^2$$

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 تحدد التأثير النسبي للعوامل من خلال مقارنة معاملات العوامل.

**2.3.8.IV إسناد المستويات للعوامل بتصميم Box-Behnken :**

في الدراسة الحالية ، تم اعتبار ثلاث متغيرات مستقلة ألا وهي زمن الإتصال  $t$  درجة الحرارة  $T$  وكتلة المادة المازة  $m$  مع التشفير  $A$  ،  $B$  ،  $C$  على الترتيب.

نلخص في الجدول **11.IV** المتغيرات الفعلية ، المتغيرات المشفرة والمستويات المشفرة و الفعلية. بإعتماد مخطط بتصميم Box-Behnken

**جدول 11.IV. العوامل المشفرة ومستوياتها**

المتغيرات المشفرة	المتغيرات الفعلية	المستوى الأول (1-)	المستوى الثاني (0)	المستوى الثالث (1+)
A	Time	5	25	45
B	Temperature	30	45	60
C	Adsorbent dose	50	100	150

## 3.3.8.IV المعادلة النهائية باستخدام القيم الفعلية للمتغيرات المستقلة :

$$q_e = +72.4053 - 0.096092\text{Time} + 0.204142 \text{ Temperature} - 0.848533 \text{ Adsorbent dose} - 0.001677 \text{ Time} * \text{Temperature} + 0.000242\text{Time} * \text{Adsorbent dose} + 0.000505 \text{ Temperature} * \text{Adsorbent dose} + 0.002244 \text{ Time}^2 - 0.003315 \text{ Temperature}^2 + 0.002763 \text{ Adsorbent dose}^2$$

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

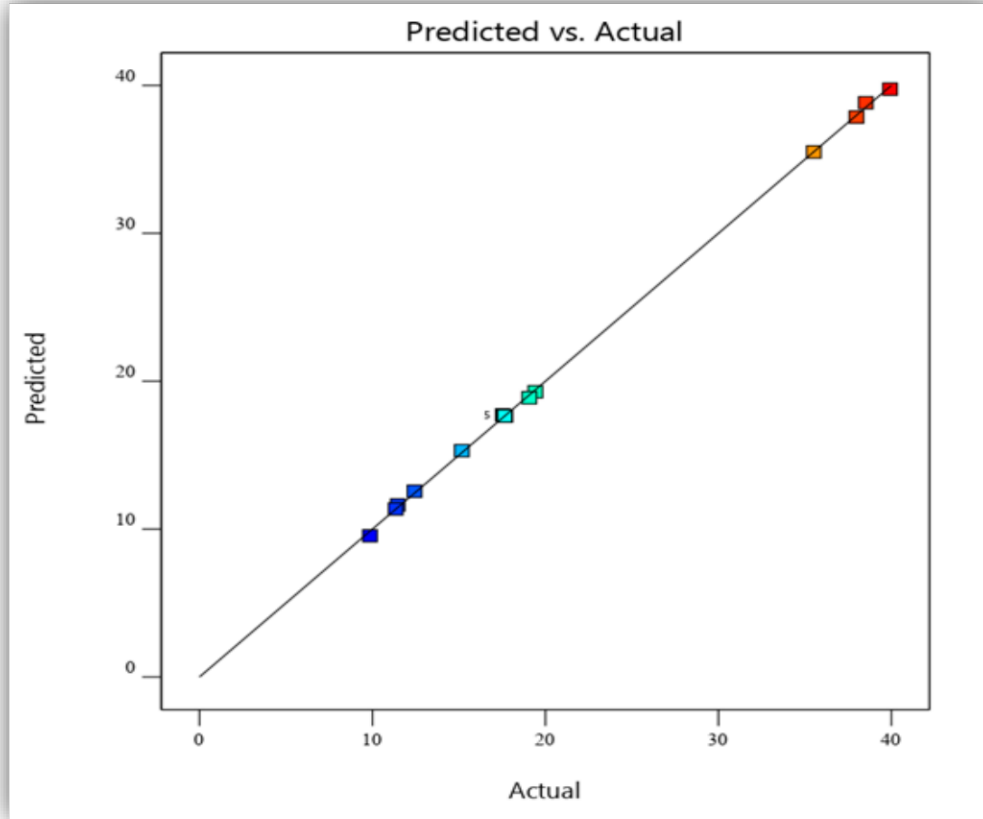
يمكن إستخدام المعادلة من حيث العوامل الفعلية لعمل تنبؤات حول الإستجابة لمستويات معينة من كل عامل. يجب تحديد المستويات في الوحدات الأصلية لكل عامل. لا ينبغي إستخدام هذه المعادلة لتحديد التأثير النسبي لكل عامل لأن المعاملات يتم تحجيمها لإستيعاب وحدات كل عامل ولا يكون التقاطع في مركز مساحة التصميم.

جدول 12.IV القيم التجريبية والقيم المتوقعة للكمية الممتزة ( $q_e$ )

Run	Factor 1 (A)	Factor 2 (B)	Factor3 (C)	Response	
				$q_{e(\text{exp})}$	$q_{e(\text{pred})}$
1	5	30	100	19.4231	19.28294
2	5	45	150	12.4359	12.55502
3	45	60	100	15.1701	15.30767
4	45	45	50	37.9882	37.86454
5	25	45	100	17.6479	17.64668
6	45	45	150	11.4645	11.63274
7	25	30	50	38.5207	38.82945
8	25	45	100	17.6479	17.64668
9	25	45	100	17.6479	17.64668
10	5	60	100	17.537	17.72015
11	25	30	150	11.3462	11.35615
12	25	60	50	35.5178	35.50296
13	25	60	150	9.857	9.54466
14	25	45	100	17.6479	17.64668
15	45	30	100	19.068	18.88286
16	25	45	100	17.6479	17.64668
17	5	45	50	39.926	39.75482

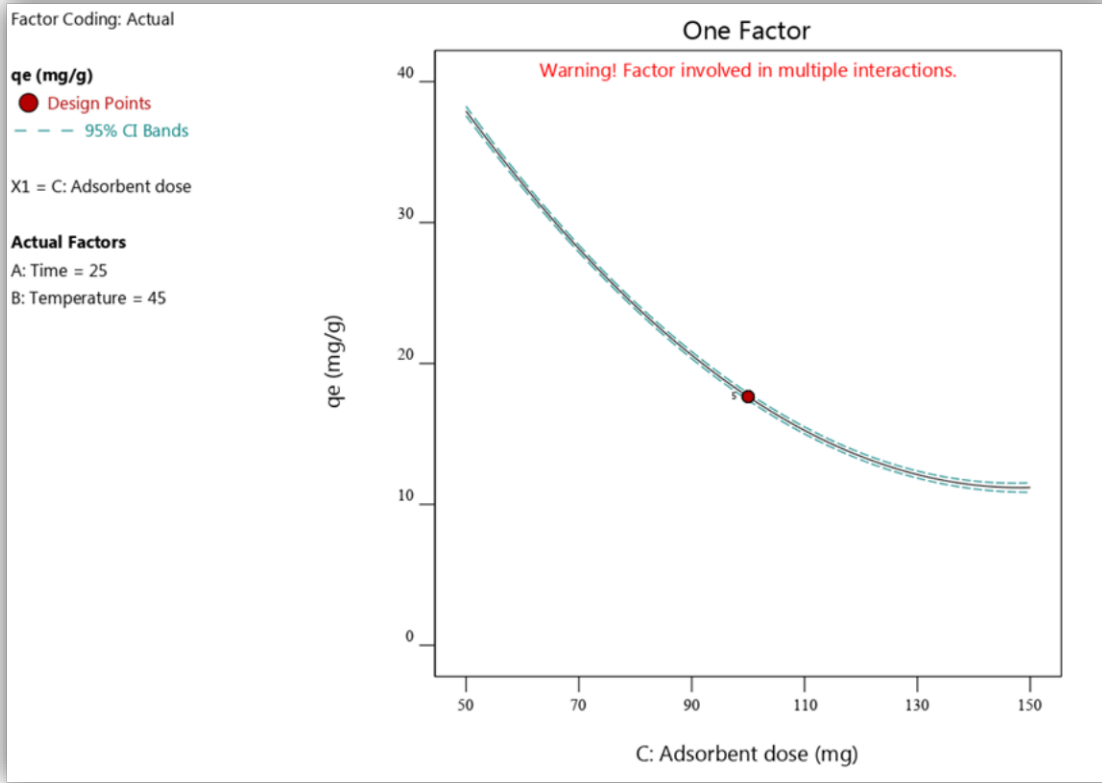
## 9. IV. التشخيص :

توضح الصورة 19.IV تموضع القيم التجريبية والمتوقعة لـ  $q_c$  بالنسبة للمنصف الأول بواسطة النموذج الرياضي للإمتزاز ، حيث تظهر جليا قوة وقدرة التنبؤ إثر تطابق كل القيم التجريبية و المنبأ بها مع المنصف الأول.



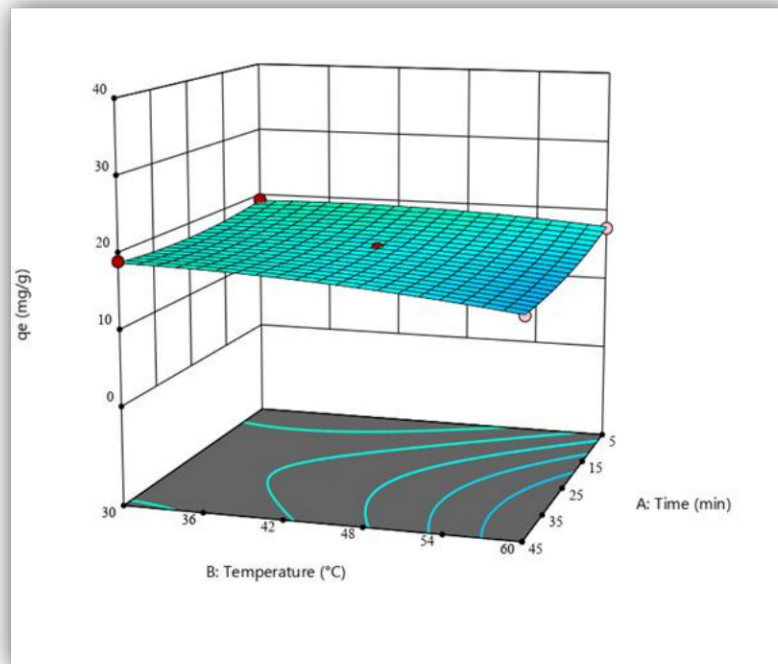
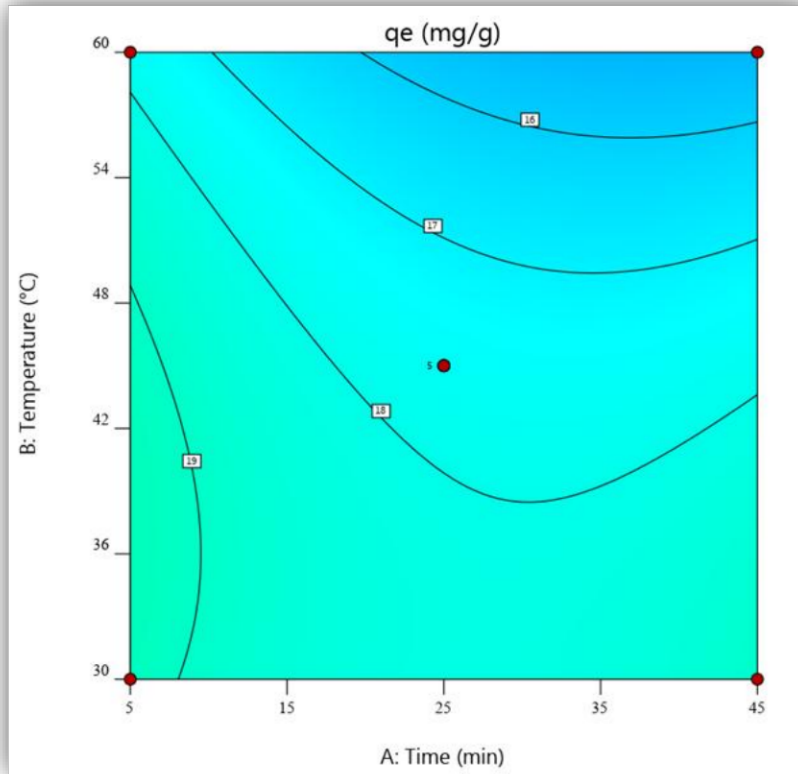
الصورة 19.IV منحنى القيم التجريبية المتوقعة للكمية الممتزة على صبغة CR

IV. 1.9. الرسوم البيانية:



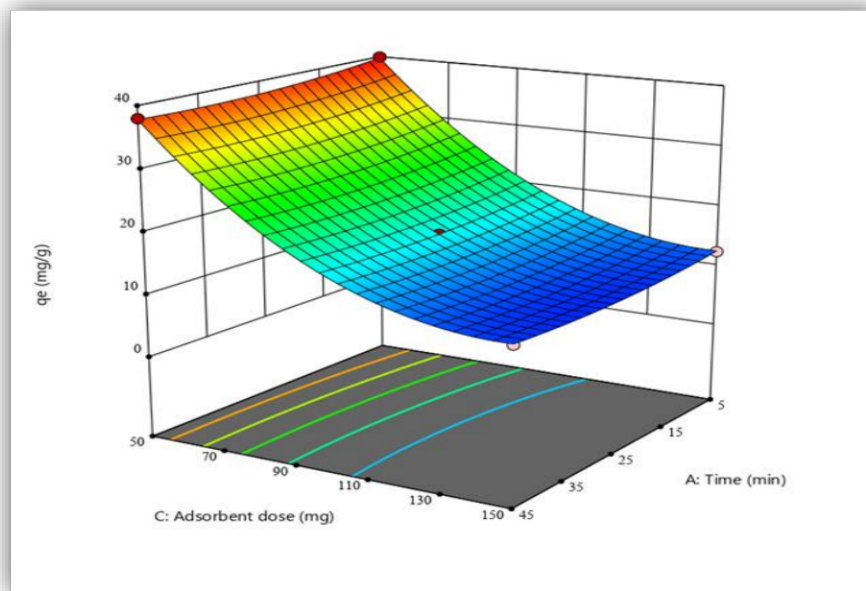
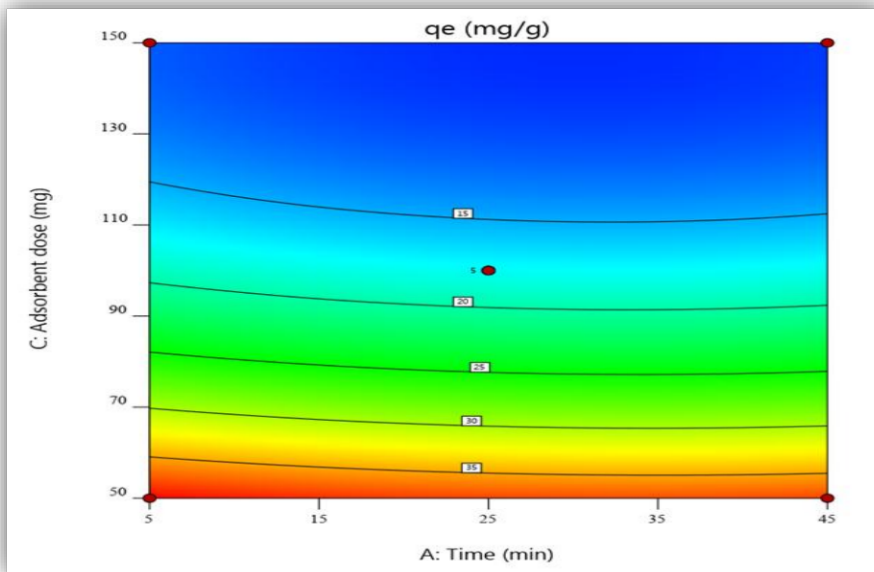
الصورة 20.IV منحنى تغيير كمية المادة الممتزة بدلالة الكتلة

❖ تمثل الصورة 20.IV منحنى تغيير كمية المادة الممتزة بدلالة كتلة الطين الماز حيث نلاحظ تناقص الكمية الممتزة من 38.24 ملغ إلى غاية 11.19 ملغ ، وهذا التناقض يتوافق مع المعادلة الرياضية (5.III).



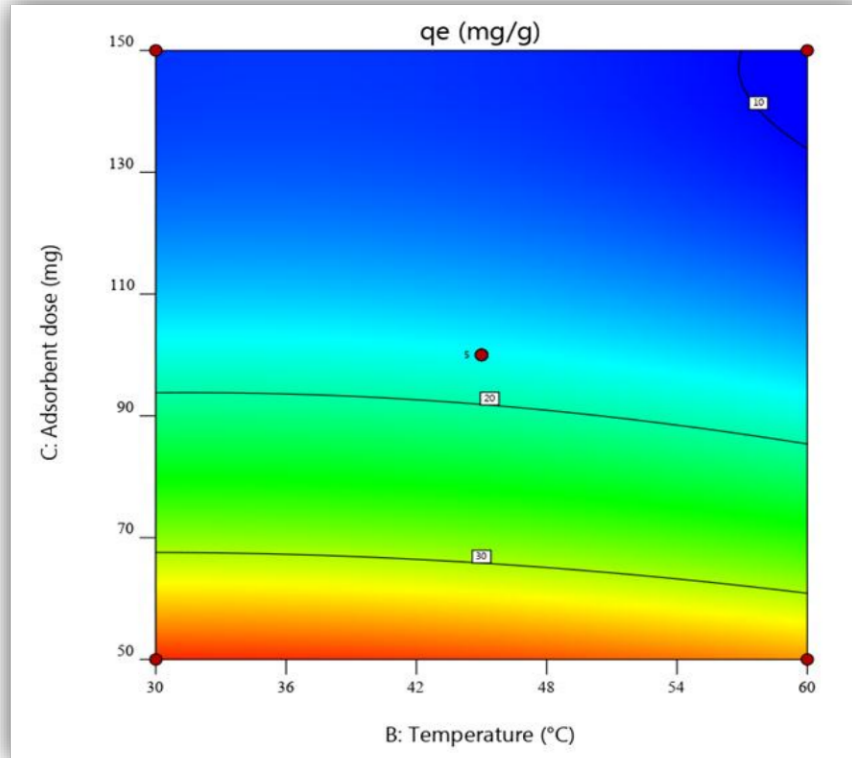
الصورة 21.IV منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن ودرجة الحرارة

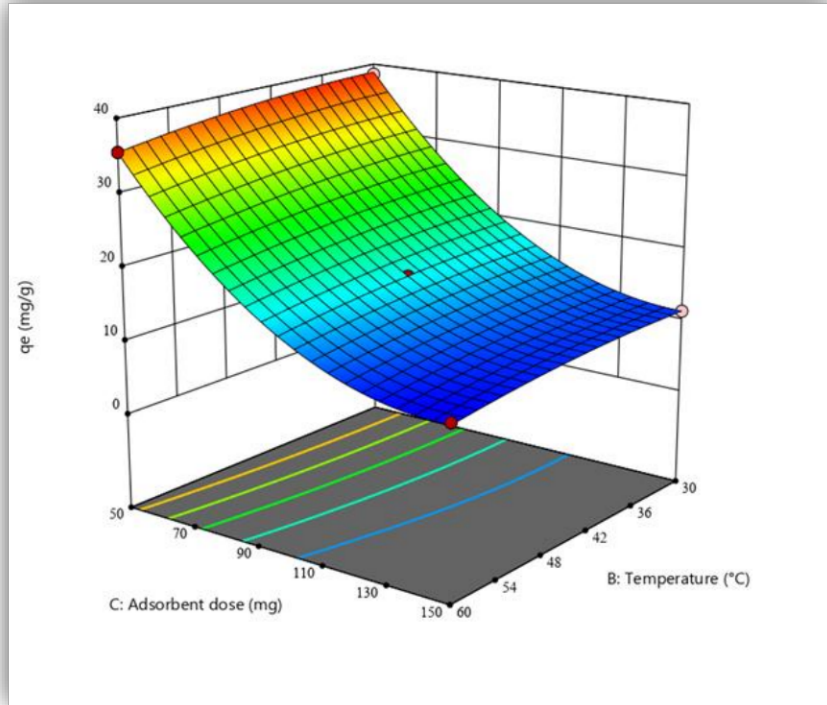
❖ تمثل المخططات ثلاثية الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة زمن الإمتزاز ودرجة الحرارة. حيث تتغير قيمة الكمية الممتزة من 15.17 ملغ/غ إلى 19.42 ملغ/غ ، حيث نلاحظ بشكل عام أن التأثير التفاعلي بين زمن الإمتزاز ودرجة الحرارة ضعيف نسبيا كما يظهر في الصورة 21.IV و أن السطح ليس مستويا بالكامل.



الصورة 22.IV منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتزة بدلالة الزمن والكتلة

❖ تمثل المخططات الثلاثية الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين النانوي وزمن الإمتزاز. نلاحظ أن تأثير المتغيرين بزيادة يؤديان إلى نقصان الكمية الممتزة ، حيث تتغير قيمة هذه الأخيرة في المجال من 11.46 إلى 393.92 ملغ/غ. حيث يتوافق شكل السطح المتحصل عليه مع العلاقة الرياضية التي تعبر على كمية المادة الممتزة ، كما نلاحظ أن نقصان كتلة الطين النانوي تؤدي مباشرة إلى زيادة الكمية الممتزة. إجمالاً ، يكون التغير التفاعلي أعظمياً في المنطقة التي يكون فيها الزمن و كمية المادة المازة أقل ما يمكن حسب ما يعبر عنه السطح في الصورة 22.IV.





الصورة 23.IV منحنى ثلاثي الأبعاد لتغيرات الكمية الممتزة بدلالة درجة الحرارة والكتلة

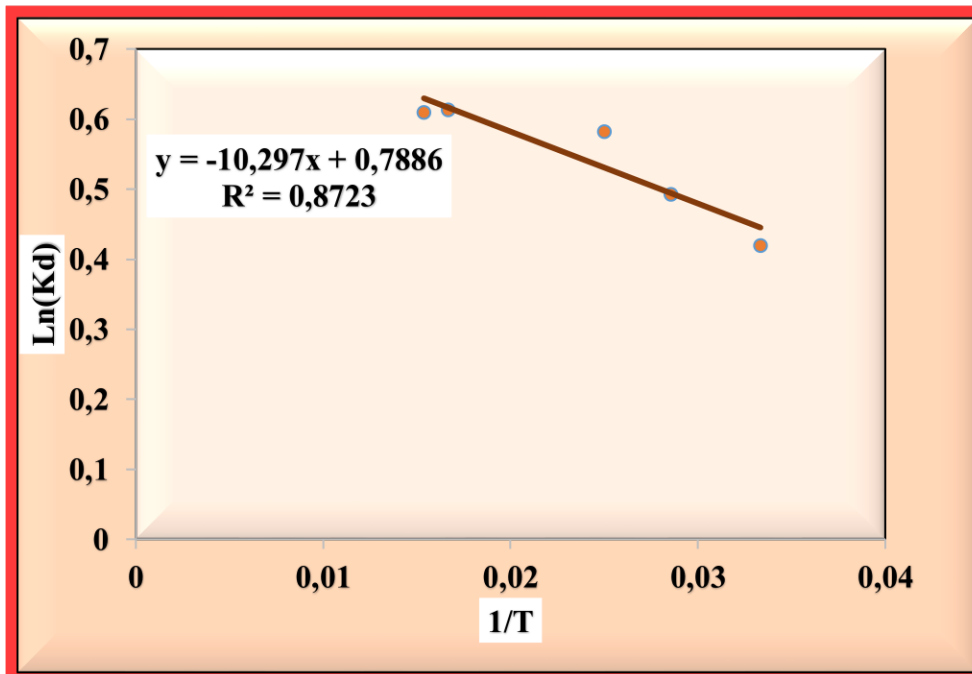
❖ تمثل المخططات ثلاثية الأبعاد لمقدار الكمية الممتزة بدلالة كتلة الطين النانوي ودرجة الحرارة. نلاحظ أن تأثير المتغيرين على الكمية الممتزة يزداد خطياً بنقصان كتلة الطين النانوي على طول مجال درجات الحرارة المدروسة ، حيث تتغير قيمة الكمية الممتزة في المجال من 9.85 إلى 38.52 ملغ \ غ ، حيث أن زيادة كتلة الطين تؤدي مباشرة إلى نقصان الكمية الممتزة كلما كانت درجة الحرارة منخفضة وكتلة الطين النانوي أقل تقابلها زيادة في الكمية الممتزة.

#### 10.IV. النمذجة الترموديناميكية :

يمكن حساب المعاملات الديناميكية الحرارية من خلال الجمع بين المعادلة الديناميكية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{الحرارية فان-ت-هوف و معادلة Eyring (12.VI)}$$

رسم منحنى  $(\ln K_d)$  كدالة لـ  $\left(\frac{1}{T}\right)$  يجعل من الممكن تحديد  $\frac{-\Delta H}{R}$  (خط الميل) و  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$  تقاطع Y.



الصورة IV.24 ترموديناميكية الامتزاز لـ CR

الجدول IV.13 العوامل الترموديناميكية لإمتزاز صبغة CR عند درجات حرارة مختلفة

	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	T (K)
CR	6.55	85.609	-1.87775	299.75
			-1.90002	303.15
			-1.93277	308.15
			-1.96552	313.15
			-1.99827	318.15

من خلال النتائج المحسوبة في الجدول 13.IV :

- ✓ أظهرت نتائج النمذجة الحرارية أن الإمتزاز تلقائي وذو طبيعة فيزيائية بالنسبة لصبغة أحمر الكونغو بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة والتي تساوي 1.877- للدرجة 299.75 كلفن.
- ✓ تشير القيمة الموجبة للأنتروبي 6.55 كيلوجول\مول. كلفن لصبغة أحمر الكونغو إلى زيادة في مستوى عدم الإنتظام والفوضى في مكونات النظام المدروس والذي يحتمل إرتباطها بالتغيرات في تكوين الجزيئات وتغير سطح المادة المازة.



## مراجع الفصل الرابع

- [1] M.A. Pereira-da-Silva, F. A. Ferri, "Scanning Electron Microscopy in : Micro and Nano Technologies", Nanocharacterization Techniques, 2017, pp.1- 35.
- [2] E.C. Harrington Jr "The desirability function", Ind. Qual. Control, 21 (1965), pp. 494-498
- [3] Chinenye Adaobi Igwegbea, Leili Mohmmadib , Shahin Ahmadic, Abbas Rahdard , Danial Khadkhodaiyb , Rahmin Dehghanie , Somayeh Rahdarc,"Modeling of adsorption of Methylene Blue dye on Ho-CaWO<sub>4</sub> nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) techniques", Volume 6, 2019, Pages 1779-1797.
- [4] S. Rahdar, S. Ahmadi, "Removal of reactive blue 19 dye using a combined sonochemical and modified pistachio shell adsorption processes from aqueous solutions", Iran. J. Health Sci. 6 (2018) 8–20.
- [5] C.A. Igwegbe, P.C. Onyechi, O.D. Onukwuli, I.C. Nwokedi, "Adsorptive treatment of textile wastewater using activated carbon produced from *Mucuna pruriens* seed shells", World J. Eng. Technol. 4 (2016) 21–37.
- [6] C.A. Onyechi, "Textile Wastewater Treatment Using Activated Carbon from Agrowastes M. Eng. Thesis", Department of Chemical Engineering, Nnamdi Azikiwe University, Awka, Nigeria, 2014.
- [7] Wang et al," Unburned carbon as a low-cost adsorbent and, for S treatment of méthylène blue – containing wastewater", Journal of Colloid Interfase Science 292,336-343,2005.
- [8] Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W., Lo, C.C. (2005) . Appl. Clay Sci. 29,149.

[9] Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W., Lo, C.C.(2005), " Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth", Appl. Clay Sci., 29,149- 154.

[10] Dilsad Dolunay Eslek Koyuncu , Mujgan Okur, " Removal of AV 90 dye using ordered mesoporous carbon materials prepared via nanocasting of KIT-6: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis" , Separation and Purification Technology Volume 257, 15 February 2021, 117657.

[11] S.ARRIS, "Etude Expérimentale de l'Expérimentale de l'élimination des polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, thèse du doctorat", Université de Constantine Examineur, P36, (2008).

[12] Fadi Al mardini, "Etude de l'adsorption du bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Master en Chimi et Microbiologie de l'Eau", L' universite de poitiers, 16 september 2008.

[13] T.Ouafa,"Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien Sodique et intercalée",thèse de Doctorat,Université Badji Mokhtar-ANNABA-Algérie,2015.

[14] Patrica N. M. Vasconcelos<sup>1</sup>, Wellington S. Limal, Marta L. P. Silva<sup>2</sup>, Andre L. F. Brito <sup>1</sup>, Herve M. Labordel, Meiry G. F. Rodrigues <sup>1</sup>. Article. "Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Grau Clay", American Journal of Analytical Chemistry. July 15, 2013.

[15] S. Hoy, G. Mckay, "Kinetic model for lead (II) sorption onto peat, Adverting Science and Technology", 1998, 16, PP 943-955.

## مراجع الفصل الرابع

- [16] BasriSenturk H, Ozdes D, Duran C," Desalination ".(2010). 252, 81.
- [17] Guimarães Gusmão . k .A , alves gurgel L . V , Sacramento melo T.M , Gil L .F , " Dyes ".pig ,92-967 , 2012.
- [19] Jun Ma et al.," kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite" ,Dyes and Pigments 93,1441 e1 446 , 2012.
- [20] I Mobasherpour et al," Research on the Batch and Fixed-Bed Column Performance of Red Mud Adsorbents for Lead Removal" , Canadian Chemical Transactions, Volume 2 ,Issue1, p83-96 , 2014.
- [21] O.Sakin Omer et al, "Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet)to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K " , Arabian journal of chemistry , s 1878 -3132 ,30200 - 9, 2017.
- [18] خ.إبراهيم النعيمي وآخرون ، " دراسة الامتزاز الايزوثيرمي لبعض الحوامض ثنائية الكاربوكسيل باستخدام ثنائي أكسيد المنغنيز " ،مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة ،المجلة الثامن، العدد الأول ، 41، 2، 49، 39





# 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.

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 وكفائته العالية.

تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للطين بإستعمال حيود الأشعة السينية XRD ، طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه IFTR 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.

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 98.94% و 79.84% على الترتيب.

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 فروندليتش ، لونجمير وتيمكن مع أفضلية التوافق ونموذج لونجمير بمعامل إنحدار يساوي 0.9627.

➤ 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 للصبغتين بإعتبار القيمة السالبة للطاقة الحرة والتي تساوي 10.27- و 1.877- للدرجتين 300.95 و 299.75 كلفن على الترتيب.

➤ تشير الأنتالبي الموجبة بقيمة 144.98 كيلوجول\مول إلى أن الإمتزاز ماص للحرارة

➤ تشير القيمتين الموجبتين للأنتروبي 36.34 و 6.55 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 لطين منطقة عين عجروود بتلمسان قدرة كبيرة على إمتزاز الملوثات العضوية ونتائج واعدة تمكنه من أن يكون مرشحا قويا من بين العديد من المواد المازة المذكورة في مختلف الابحاث 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 بدراسة قدرة الطين على إزالة ملوثات عضوية أخرى أو معادن الثقيلة.





# الملحقات





Mention d'avertissement:  
AVERTISSEMENT

### **3. Composition / Informations des composants.**

#### **3.1 Substance**

No. CAS 61-73-4  
No.-C 200-515-2  
Formule C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>S.xH<sub>2</sub>O

<b>Composant</b>	<b>Cas-No.</b>	<b>Concentration</b>	<b>Classification (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)</b>
Bleu de méthylène	61-73-4	96 - 101 % C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> CIN <sub>3</sub> S.xH <sub>2</sub> O (x = 2-3)	Acute Tox. (oral) 4 (H302)

<b>Composant</b>	<b>Numéro Reach</b>
------------------	---------------------

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.  
Équipement 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/cm<sup>3</sup>

Valeur pH: pH  $\pm 3$  (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.

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 1: IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING**

**1.1 Product identifier:** BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305

C.I.Direct Red 28

CAS: 573-58-0

EC: 209-358-4

Index: 611-027-00-8

REACH: Non-applicable

**1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against:**

Relevant uses: Laboratory. For professional user only.

Uses advised against: All uses not specified in this section or in section 7.3

**1.3 Details of the supplier of the safety data sheet:**

SAS BIOCHEM CHEMOPHARMA FRANCE

82 Avenue du 85e de ligne

58200 COSNE SUR LOIRE - FRANCE

Phone.: +33386272496

admin@biochemopharma.fr

www.biochemopharma.fr

**1.4 Emergency telephone number:** ORFILA (INRS) +33.1.45.42.59.59

**SECTION 2: HAZARDS IDENTIFICATION**

**2.1 Classification of the substance or mixture:**

**CLP Regulation (EC) No 1272/2008:**

Classification of this product has been carried out in accordance with CLP Regulation (EC) No 1272/2008.

Carc. 1B: Carcinogenicity, Category 1B, H350

Repr. 2: Reproductive toxicity, Category 2, H361d

**2.2 Label elements:**

**CLP Regulation (EC) No 1272/2008:**

Danger



**Hazard statements:**

Carc. 1B: H350 - May cause cancer

Repr. 2: H361d - Suspected of damaging the unborn child.

**Precautionary statements:**

P201: Obtain special instructions before use

P202: Do not handle until all safety precautions have been read and understood

P280: Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection

P308+P313: IF exposed or concerned: Get medical advice/attention

P405: Store locked up

P501: Dispose of contents/container in accordance with regulations on hazardous waste or packaging and packaging waste respectively

**Additional Labelling (Annex XVII, REACH):**

Restricted to professional users

**2.3 Other hazards:**

Product fails to meet PBT/vPvB criteria

**SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**

**3.1 Substance:**

**Chemical description:** Chemical substance


- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS (continued)**

**Components:**

In accordance with Annex II of Regulation (EC) No 1907/2006 (point 3), the product contains:

Identification	Chemical name/Classification		Concentration
CAS: 573-58-0 EC: 209-358-4 Index: 611-027-00-8 REACHNon-applicable	<b>C.I.Direct Red 28</b>	ATP CLP00	100 %
	Regulation 1272/2008	Carc. 1B: H350; Repr. 2: H361d - Danger 	

To obtain more information on the hazards of the substances consult sections 8, 11, 12, 15 and 16.

**3.2 Mixture:**

Non-applicable

**SECTION 4: FIRST AID MEASURES**

**4.1 Description of first aid measures:**

The symptoms resulting from intoxication can appear after exposure, therefore, in case of doubt, seek medical attention for direct exposure to the chemical product or persistent discomfort, showing the SDS of this product.

**By inhalation:**

This product does not contain substances classified as hazardous for inhalation, however, in case of symptoms of intoxication remove the person affected from the exposure area and provide with fresh air. Seek medical attention if the symptoms get worse or persist.

**By skin contact:**

In case of contact it is recommended to clean the affected area thoroughly with water and neutral soap. In case of changes to the skin (stinging, redness, rashes, blisters,...), seek medical advice with this Safety data Sheet

**By eye contact:**

This product does not contain substances classified as hazardous for eye contact. Rinse eyes thoroughly for at least 15 minutes with lukewarm water, ensuring that the person affected does not rub or close their eyes.

**By ingestion/aspiration:**

In case of consumption, seek immediate medical assistance showing the SDS for the product.

**4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed:**

Acute and delayed effects are indicated in sections 2 and 11.

**4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed:**

Non-applicable

**SECTION 5: FIREFIGHTING MEASURES**

**5.1 Extinguishing media:**

Product is non-flammable under normal conditions of storage, handling and use. In the case of combustion as a result of improper handling, storage or use preferably use polyvalent powder extinguishers (ABC powder), in accordance with the Regulation on fire protection systems. IT IS NOT RECOMMENDED to use tap water as an extinguishing agent.

**5.2 Special hazards arising from the substance or mixture:**

As a result of combustion or thermal decomposition reactive sub-products are created that can become highly toxic and, consequently, can present a serious health risk.

**5.3 Advice for firefighters:**

Depending on the magnitude of the fire it may be necessary to use full protective clothing and self-contained breathing apparatus (SCBA). Minimum emergency facilities and equipment should be available (fire blankets, portable first aid kit,...) in accordance with Directive 89/654/EC.

**Additional provisions:**

Act in accordance with the Internal Emergency Plan and the Information Sheets on actions to take after an accident or other emergencies. Eliminate all sources of ignition. In case of fire, cool the storage containers and tanks for products susceptible to combustion, explosion or BLEVE as a result of high temperatures. Avoid spillage of the products used to extinguish the fire into an aqueous medium.

**SECTION 6: ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 6: ACCIDENTAL RELEASE MEASURES (continued)**

**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures:**

Sweep up and shovel product or collect by other means and place in container for reuse (preferred) or disposal

**6.2 Environmental precautions:**

This product is not classified as hazardous to the environment. Keep product away from drains, surface and ground water.

**6.3 Methods and material for containment and cleaning up:**

It is recommended:

Sweep up and shovel product or collect by other means and place in container for reuse (preferred) or disposal

**6.4 Reference to other sections:**

See sections 8 and 13.

**SECTION 7: HANDLING AND STORAGE**

**7.1 Precautions for safe handling:**

A.- Precautions for safe manipulation

Comply with the current legislation concerning the prevention of industrial risks. Keep containers hermetically sealed. Control spills and residues, destroying them with safe methods (section 6). Avoid leakages from the container. Maintain order and cleanliness where dangerous products are used.

B.- Technical recommendations for the prevention of fires and explosions

Due to its non-flammable nature, the product does not present a fire risk under normal conditions of storage, handling and use.

C.- Technical recommendations to prevent ergonomic and toxicological risks

**PREGNANT WOMEN SHOULD NOT BE EXPOSED TO THIS PRODUCT.** Transfer in designated areas that comply with the necessary safety conditions (emergency showers and eyewash stations in close proximity), using personal protection equipment, especially on the hands and face (See section 8). Limit manual transfers to small amounts only. Do not eat or drink during the process, washing hands afterwards with suitable cleaning products.

D.- Technical recommendations to prevent environmental risks

It is recommended to have absorbent material available at close proximity to the product (See subsection 6.3)

**7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities:**

A.- Technical measures for storage

Minimum Temp.: 5 °C

Maximum Temp.: 30 °C

Maximum time: 6 Months

B.- General conditions for storage

Avoid sources of heat, radiation, static electricity and contact with food. For additional information see subsection 10.5

**7.3 Specific end use(s):**

Except for the instructions already specified it is not necessary to provide any special recommendation regarding the uses of this product.

**SECTION 8: EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**

**8.1 Control parameters:**

Substances whose occupational exposure limits have to be monitored in the workplace

Nuisance dust: Inhalable dust 10 mg/m<sup>3</sup> // Respirable dust 4 mg/m<sup>3</sup>

**DNEL (Workers):**

Non-applicable

**DNEL (General population):**

Non-applicable

**PNEC:**

Non-applicable

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 8: EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION (continued)**

**8.2 Exposure controls:**

**A.- General security and hygiene measures in the work place**



As a preventative measure it is recommended to use basic Personal Protective Equipment, with the corresponding <<CE marking>> in accordance with Directive 89/686/EC. For more information on Personal Protective Equipment (storage, use, cleaning, maintenance, class of protection,...) consult the information leaflet provided by the manufacturer. For more information see subsection 7.1.

All information contained herein is a recommendation which needs some specification from the labour risk prevention services as it is not known whether the company has additional measures at its disposal.



**B.- Respiratory protection**

Pictogram	PPE	Labelling	CEN Standard	Remarks
 Mandatory respiratory tract protection	Filter mask for gases and vapours		EN 405:2001+A1:2009	Replace when there is a taste or smell of the contaminant inside the face mask. If the contaminant comes with warnings it is recommended to use isolation equipment.





**C.- Specific protection for the hands**

Pictogram	PPE	Labelling	CEN Standard	Remarks
 Mandatory hand protection	NON-disposable chemical protective gloves		EN 374-1:2003 EN 374-3:2003/AC:2006 EN 420:2003+A1:2009	The Breakthrough Time indicated by the manufacturer must exceed the period during which the product is being used. Do not use protective creams after the product has come into contact with skin.



**D.- Ocular and facial protection**

Pictogram	PPE	Labelling	CEN Standard	Remarks
 Mandatory face protection	Face mask		EN 166:2001 EN 167:2001 EN 168:2001 EN ISO 4007:2012	Clean daily and disinfect periodically according to the manufacturer's instructions. Use if there is a risk of splashing.

**E.- Body protection**

Pictogram	PPE	Labelling	CEN Standard	Remarks
 Mandatory complete body protection	Disposable clothing for protection against chemical risks		EN 13034:2005+A1:2009 EN 168:2001 EN ISO 13982-1:2004/A1:2010 EN ISO 6529:2001 EN ISO 6530:2005 EN 464:1994	For professional use only. Clean periodically according to the manufacturer's instructions.
 Mandatory foot protection	Safety footwear for protection against chemical risk		EN ISO 20345:2011 EN 13832-1:2006	Replace boots at any sign of deterioration.

**F.- Additional emergency measures**

Emergency measure	Standards	Emergency measure	Standards
 Emergency shower	ANSI Z358-1 ISO 3864-1:2002	 Eyewash stations	DIN 12 899 ISO 3864-1:2002

**Environmental exposure controls:**

In accordance with the community legislation for the protection of the environment it is recommended to avoid environmental spillage of both the product and its container. For additional information see subsection 7.1.D

**Volatile organic compounds:**

With regard to Directive 2010/75/EU, this product has the following characteristics:

V.O.C. (Supply):	0 % weight
V.O.C. density at 20 °C:	0 kg/m <sup>3</sup> (0 g/L)
Average carbon number:	Non-applicable

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 8: EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION (continued)**

Average molecular weight: Non-applicable

**SECTION 9: PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

**9.1 Information on basic physical and chemical properties:**

For complete information see the product datasheet.

**Appearance:**

Physical state at 20 °C:	Solid
Appearance:	Not available
Colour:	Not available
Odour:	Odourless
Odour threshold:	Non-applicable *

**Volatility:**

Boiling point at atmospheric pressure:	Non-applicable *
Vapour pressure at 20 °C:	Non-applicable *
Vapour pressure at 50 °C:	<300000 Pa (300 kPa)
Evaporation rate at 20 °C:	Non-applicable *

**Product description:**

Density at 20 °C:	1600 kg/m <sup>3</sup>
Relative density at 20 °C:	1,6
Dynamic viscosity at 20 °C:	Non-applicable *
Kinematic viscosity at 20 °C:	Non-applicable *
Kinematic viscosity at 40 °C:	Non-applicable *
Concentration:	Non-applicable *
pH:	Non-applicable *
Vapour density at 20 °C:	Non-applicable *
Partition coefficient n-octanol/water 20 °C:	Non-applicable *
Solubility in water at 20 °C:	Non-applicable *
Solubility properties:	Non-applicable *
Decomposition temperature:	Non-applicable *
Melting point/freezing point:	360 °C
Explosive properties:	Non-applicable *
Oxidising properties:	Non-applicable *

**Flammability:**

Flash Point:	Non-applicable
Flammability (solid, gas):	Non-applicable *
Autoignition temperature:	Non-applicable *
Lower flammability limit:	Non-applicable *
Upper flammability limit:	Non-applicable *

**Explosive:**

Lower explosive limit:	Non-applicable *
Upper explosive limit:	Non-applicable *

**9.2 Other information:**

Surface tension at 20 °C:	Non-applicable *
Refraction index:	Non-applicable *

\*Not relevant due to the nature of the product, not providing information property of its hazards.

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 10: STABILITY AND REACTIVITY**

**10.1 Reactivity:**

No hazardous reactions are expected because the product is stable under recommended storage conditions. See section 7.

**10.2 Chemical stability:**

Chemically stable under the conditions of storage, handling and use.

**10.3 Possibility of hazardous reactions:**

Under the specified conditions, hazardous reactions that lead to excessive temperatures or pressure are not expected.

**10.4 Conditions to avoid:**

Applicable for handling and storage at room temperature:

Shock and friction	Contact with air	Increase in temperature	Sunlight	Humidity
Not applicable	Not applicable	Not applicable	Not applicable	Not applicable

**10.5 Incompatible materials:**

Acids	Water	Combustive materials	Combustible materials	Others
Avoid strong acids	Not applicable	Not applicable	Not applicable	Avoid alkalis or strong bases

**10.6 Hazardous decomposition products:**

See subsection 10.3, 10.4 and 10.5 to find out the specific decomposition products. Depending on the decomposition conditions, complex mixtures of chemical substances can be released: carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide and other organic compounds.

**SECTION 11: TOXICOLOGICAL INFORMATION**

**11.1 Information on toxicological effects:**

The experimental information related to the toxicological properties of the product itself is not available

**Dangerous health implications:**

In case of exposure that is repetitive, prolonged or at concentrations higher than the recommended occupational exposure limits, adverse effects on health may result, depending on the means of exposure:

A.- Ingestion (acute effect):

- Acute toxicity : Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for consumption. For more information see section 3.
- Corrosivity/Irritability: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

B- Inhalation (acute effect):

- Acute toxicity : Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for inhalation. For more information see section 3.
- Corrosivity/Irritability: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

C- Contact with the skin and the eyes (acute effect):

- Contact with the skin: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for skin contact. For more information see section 3.
- Contact with the eyes: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

D- CMR effects (carcinogenicity, mutagenicity and toxicity to reproduction):

- Carcinogenicity: Exposure to this product can cause cancer. For more specific information on the possible health effects see section 2.
- Mutagenicity: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.
- Reproductive toxicity: Suspected of damaging the unborn child.

E- Sensitizing effects:

- Respiratory: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous with sensitising effects. For more information see section 3.
- Cutaneous: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

F- Specific target organ toxicity (STOT) - single exposure:

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 11: TOXICOLOGICAL INFORMATION (continued)**

Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

G- Specific target organ toxicity (STOT)-repeated exposure:

- Specific target organ toxicity (STOT)-repeated exposure: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.
- Skin: Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

H- Aspiration hazard:

Based on available data, the classification criteria are not met, as it does not contain substances classified as dangerous for this effect. For more information see section 3.

**Other information:**

Non-applicable

**Specific toxicology information on the substances:**

Identification	Acute toxicity		Genus
	LD50 oral	LD50 dermal	
C.I.Direct Red 28	15200 mg/kg	Non-applicable	Rat
CAS: 573-58-0	Non-applicable	Non-applicable	
EC: 209-358-4	Non-applicable	Non-applicable	

**SECTION 12: ECOLOGICAL INFORMATION**

**12.1 Toxicity:**

Not available

**12.2 Persistence and degradability:**

Not available

**12.3 Bioaccumulative potential:**

Not available

**12.4 Mobility in soil:**

Not available

**12.5 Results of PBT and vPvB assessment:**

Product fails to meet PBT/vPvB criteria

**12.6 Other adverse effects:**

Not described

**SECTION 13: DISPOSAL CONSIDERATIONS**

**13.1 Waste treatment methods:**

Code	Description	Waste class (Regulation (EU) No 1357/2014)
	It is not possible to assign a specific code, as it depends on the intended use by the user	Dangerous

**Type of waste (Regulation (EU) No 1357/2014):**

HP7 Carcinogenic, HP10 Toxic for reproduction

**Waste management (disposal and evaluation):**

Consult the authorized waste service manager on the assessment and disposal operations in accordance with Annex 1 and Annex 2 (Directive 2008/98/EC). As under 15 01 (2014/955/EC) of the code and in case the container has been in direct contact with the product, it will be processed the same way as the actual product. Otherwise, it will be processed as non-dangerous residue. We do not recommended disposal down the drain. See paragraph 6.2.

**Regulations related to waste management:**

In accordance with Annex II of Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH) the community or state provisions related to waste management are stated

Community legislation: Directive 2008/98/EC, 2014/955/EU, Regulation (EU) No 1357/2014

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 14: TRANSPORT INFORMATION**

This product is not regulated for transport (ADR/RID,IMDG,IATA)

**SECTION 15: REGULATORY INFORMATION**

**15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture:**

Candidate substances for authorisation under the Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH): C.I.Direct Red 28

Substances included in Annex XIV of REACH ("Authorisation List") and sunset date: Non-applicable

Regulation (EC) No 1005/2009, about substances that deplete the ozone layer: Non-applicable

Article 95, REGULATION (EU) No 528/2012: Non-applicable

REGULATION (EU) No 649/2012, in relation to the import and export of hazardous chemical products: Contains C.I.Direct Red 28

**Limitations to commercialisation and the use of certain dangerous substances and mixtures (Annex XVII REACH, etc ....)**  
:

Product classified hazardous under the CMR. Sale and distribution to the general public is prohibited. Due to its CMR category, it is essential to apply the specific measures for workplace hazard prevention covered in articles 4 and 5 of the 2004/37/EC Directive and later modifications.

**Specific provisions in terms of protecting people or the environment:**

It is recommended to use the information included in this safety data sheet as a basis for conducting workplace-specific risk assessments in order to establish the necessary risk prevention measures for the handling, use, storage and disposal of this product.

**Other legislation:**

The product could be affected by sectorial legislation

**15.2 Chemical safety assessment:**

The supplier has not carried out evaluation of chemical safety.

**SECTION 16: OTHER INFORMATION**

**Legislation related to safety data sheets:**

This safety data sheet has been designed in accordance with ANNEX II-Guide to the compilation of safety data sheets of Regulation (EC) No 1907/2006 (Regulation (EC) No 2015/830)

**Modifications related to the previous Safety Data Sheet which concerns the ways of managing risks.:**

Non-applicable

**Texts of the legislative phrases mentioned in section 2:**

H350: May cause cancer

H361d: Suspected of damaging the unborn child.

**Texts of the legislative phrases mentioned in section 3:**

The phrases indicated do not refer to the product itself; they are present merely for informative purposes and refer to the individual components which appear in section 3

**CLP Regulation (EC) No 1272/2008:**

Carc. 1B: H350 - May cause cancer

Repr. 2: H361d - Suspected of damaging the unborn child.

**Advice related to training:**

Minimal training is recommended in order to prevent industrial risks for staff using this product and to facilitate their comprehension and interpretation of this safety data sheet, as well as the label on the product.

**Principal bibliographical sources:**

<http://echa.europa.eu>

<http://eur-lex.europa.eu>

**Abbreviations and acronyms:**

- CONTINUED ON NEXT PAGE -

**BIOCHEM - CONGO RED INDICATOR - FOR MICROSCOPY  
40305**

**SECTION 16: OTHER INFORMATION (continued)**

ADR: European agreement concerning the international carriage of dangerous goods by road  
IMDG: International maritime dangerous goods code  
IATA: International Air Transport Association  
ICAO: International Civil Aviation Organisation  
COD: Chemical Oxygen Demand  
BOD5: 5-day biochemical oxygen demand  
BCF: Bioconcentration factor  
LD50: Lethal Dose 50  
LC50: Lethal Concentration 50  
EC50: Effective concentration 50  
Log-POW: Octanol–water partition coefficient  
Koc: Partition coefficient of organic carbon

The information contained in this safety data sheet is based on sources, technical knowledge and current legislation at European and state level, without being able to guarantee its accuracy. This information cannot be considered a guarantee of the properties of the product, it is simply a description of the security requirements. The occupational methodology and conditions for users of this product are not within our awareness or control, and it is ultimately the responsibility of the user to take the necessary measures to obtain the legal requirements concerning the manipulation, storage, use and disposal of chemical products. The information on this safety data sheet only refers to this product, which should not be used for needs other than those specified.

- END OF SAFETY DATA SHEET -