الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي –

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

رقم الترتيب : .....

رقم التسلسل :.....

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص : كيمياء العضوية

من إعداد الطالبتين :

مروة بن قدور و مسعودة بن درويش

تحت عنوان:

# دراسة انتقائية امتزاز الملوثات العضوية من المحاليل المائية باستعمال استجابة السطوح (RSM)

نوقشت يوم : الخميس 01 / 10 / 2020

أمام لجنة المناقشة :

| | | | |
|---|---|---|---|
| د. رضا أحمادي | أستاذ محاضر قسم (أ) | جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي | رئيسا |
| د. جمال عطية | أستاذ محاضر قسم (أ) | جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي | مناقشا |
| د. العربي حدّاد | أستاذ مساعد قسم (ب) | جامعة الشهيد حمّه لخضر – الوادي | مشرفا |

السنة الجامعية: 2019 / 2020

# ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى استغلال و تثمين مورد طبيعي هام ألا و هو الطين المعدني ، حيث تعتبر الجزائر من بين الدول الغنية جدا بهذا المورد كما و نوعا.

النتائج التي تم الحصول عليها في تجارب الامتزاز تظهر أن هذا الطين المعدني المحلي فعال للغاية في إزالة الملوثات العضوية و هي أصبغة أزرق الميثيلين ، أحمر الكونغو و برتقالي الميثيل.

من خلال الدراسة متساوية الحرارة تبين أن الأصبغة الثلاث تتبع متساوي حرارة لونجمير بمعامل انحدار 0.996 ، 1 و 1 ؛ كما أن الأصبغة تتبع متساوي حرارة فروندليتش بمعامل انحدار 0.990 ، 0.985 و 0.821 لكل من أزرق الميثلين ، أحمر الكونغو و برتقالي الميثيل على الترتيب مع أفضلية الامتزاز لأزرق الميثلين و خطيته بالنسبة للصبغتين الباقيتين.

تظهر الدراسة الحركية أن كل الأصبغة تنتهج نموذجا حركيا من الرتبة شبه الثانية بمعاملات انحدار 0.995 ، 0.874 و 0.952 لكل من MB ، CR و MO على الترتيب.

أثبتت النمذجة باستعمال السطوح إمكانية اعتبار النموذج الرياضي قابلا للاستعمال على مجال الدراسة و خارجه باعتبار أربع متغيرات ألا و هي التركيز الابتدائي للصبغة ، كتلة الطين الماز ، سرعة الرج و درجة حموضة المحلول.

توقع النموذج الرياضي المقترح نتائج كانت جد قريبة من النتائج الفعلية المجراة حيث تظهر النتائج تقاربا قريبا من القيم الفعلية و المتوقعة من المنصف الأول.

تم أيضا دراسة تغيرات الاستجابة بدلالة متغيرين و أظهرت المحاكاة تفاعل بين كل من التركيز الابتدائي و كتلة الطين ، التركيز الابتدائي و سرعة الرج ... ، حيث يظهر جليا مناطق الاستجابة القصوى اعتمادا على السطوح المشكلة. اقترح النموذج أخيرا القيم المثلى المبنية على النتائج الرياضية و التي كانت لتركيز ابتدائي للصبغة 252 ملغ/ل ينبغي استعمال فقط 10 ملغ من الطين المعدني مع سرعة رج قدرها 350 دورة / دقيقة في وسط قاعدي ذو أس هيدروجيني يساوي 10.



**كلمات مفتاحية** : طين معدني ؛ امتزاز ؛ أزرق الميثيلين ؛ أحمر الكونغو ؛ برتقالي الميثيل ؛ RSM

# ABSTRACT

This study aims at exploiting and valuing an important natural resource, which is mineral clay. As Algeria is considered among the countries very rich in this resource in quantity and quality.

The results obtained in adsorption experiments show that this local mineral clay is very effective in removing organic pollutants and they are methylene blue, Congo red and methyl orange.

Through the isothermal study, it was found that the three dyes follow Langmuir isotherms with a regression factor of 0.996, 1 and 1. The dyes also follow Freundlich isotherms with a regression factor of 0.990, 0.985 and 0.821 for methylene blue, Congo red and methyl orange respectively with preference for adsorption to methylene blue and its linearity with respect to the remaining two dyes.

The kinetic study shows that all the dyes follow a quasi-second kinetic model with regression coefficients 0.995, 0.874 and 0.952 for MB, CR and MO, respectively.

Modeling using RSM proved that the mathematical model can be considered suitable for use in and outside the field of study, considering four variables, namely, the initial concentration of the dye, the mass of the adsorbed clay, the speed of shaking and the pH of the solution.

The proposed mathematical model expected results that were very close to the actual results conducted, as the results show an approximation close to the actual and predicted values of the first equator.

Response changes were also studied in terms of two variables, and the simulation showed an interaction between the initial concentration and the slurry mass, the initial concentration and the shaking velocity ..., where the areas of the maximum response depending on the formed surfaces are clearly visible. Finally, the model suggested optimal values based on the mathematical results which were for an initial concentration of the dye of 252 mg/L only10 mg of mineral clay should be used with a stirring speed of 350rpm in a basic medium with a pH of 10.



**Key words**: mineral clay; Adsorption; Methylene blue; Congo red; Methyl orange; RSM

# شكر وتقدير

يقول صلى الله عليه وسلم : ﴿مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ لَمْ يَشْكُرِ اللهَ﴾ .

أولا ... نحمد الله أن أمدنا بالصحة و الجهد لإتمام مذكرتنا التي سعدنا بالعمل عليها

فيا ربي لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك و عظيم سلطانك

بداية نتقدم بأسمى معاني الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف الدكتور **العربي حدّاد** وذلك لما بذله من مجهودات حقا يستحق فيها الاعتراف بذلك وهذا لطيبة قلبه واحترامه وصبره وتفانيه في عمله ، فقد كان دائما متحمسا لأن يوصلنا إلى بر الأمان نسأل الله عز وجل أن يجعل ذلك في ميزان حسناته

كما نتقدم بشكرنا لكل من الدكتور **رضا احمادي** و الدكتور **جمال عطية** على قبولهما مناقشة مذكرتنا المتواضعة و كذا على إعطائهما كل الملاحظات و التصحيحات التي من شأنها أن تضفي مصداقية أكبر لعملنا البسيط

نتقدم أيضا بفائق الاحترام والامتنان إلى جميع الأساتذة بقسم الكيمياء على إرشادهم ونصحهم وجزاهم الله ألف خير و نذكر بالخصوص الدكتور **طلبية العيد**

كما لا يمكن أن ننسى أن نشكر المخبريتين **بوحامد منى** و **غانم كنزة** اللتين كانتا توجهاننا دائما و على صبرهما و مساعدتهما لنا طيلة عملنا في المخبر البيداغوجي

لا ننسى شكر الزميلات والزملاء الذين ساهموا من قريب أو من بعيد في جعل هذا المشروع مذكرة و أعمالا بحثية نفخر بأن كان لنا شرف تحضيرها

# فهرس المذكرة

# فهرس المحتويات


الملخص

شكر و عرفان

فهرس المحتويات ..... i

قائمة الأشكال ..... vi

قائمة الجداول ..... xi

قائمة الرموز ..... xiii

مقدمة عامة ..... 01


## الجزء النظري

### الفصل الأول : حالة فن الموضوع


1.I مقدمة ..... 04

2.I دراسة إحصائية ..... 07

3.I عرض لدراسات سابقة ..... 09

مراجع الفصل الأول


### الفصل الثاني : الامتزاز و النمذجة التروحركية


1.II. مقدمة ..... 11

2.II. تعريف الامتزاز ..... 11

3.II. أنواع الامتزاز ..... 12

1.3.II. الامتزاز الفيزيائي ..... 12

2.3.II. الامتزاز الكيميائي ..... 12
4.II. مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي ..... 13
5.II. العوامل المؤثرة في الامتزاز ..... 14
1.5.II. طبيعة ومساحة السطح الماز ..... 14
2.5.II. طبيعة المادة الممتزة ..... 14
3.5.II. درجة الحرارة ..... 15
4.5.II. تركيز المادة الممتزة ..... 15
5.5.II. درجة الحموضة pH ..... 15
6.5.II. سرعة الرج ..... 15
6.II. آلية الامتزاز ..... 16
1.6.II قوى فاندرفالس ..... 16
2.6.II قوى كولوم ..... 16
3.6.II الروابط الهيدروجينية ..... 16
7.II ايزوتارم الامتزاز ..... 16
1.7.II. نموذج فرندليش ..... 17
2.7.II. نموذج لونغمير ..... 18
3.7.II. نموذج تيمكن Temkin ..... 19
8.II. حركية الامتزاز ..... 19
1.8.II. نموذج شبه الدرجة الأولى ..... 20
2.8.II. نموذج الدرجة الثانية ..... 20
3.8.II. نموذج انتشار داخل الجسيمات intra-particulaire ..... 21
9.II. تطبيقات الامتزاز ..... 21
**مراجع الفصل الثاني**

# الجزء التطبيقي

## الفصل الثالث : الخطة التجريبية


III.1. وصف منطقة الدراسة ..... 22
III.1.1. الموقع الجغرافي لولاية غرداية ..... 22
III.1.2. مكان أخذ عينة ..... 23
III.2. تحضير و خصائص المادة المازة (الطين) ..... 23
III.2.1. تحضير الطين المدروس ..... 23
III.2.2. خصائص الطين ..... 26
III.3. إمتزاز صبغة أزرق المثلين (Bleu de méthylène) ..... 28
III.3.1. التعريف والبنية ..... 28
III.3.2. خصائصها ..... 29
III.3.3. تحضير محلول المعايرة (étalonnage) ..... 29
III.3.4. تجارب الامتزاز ..... 33
III.3.5. تأثير الزمن على الامتزاز صبغة أزرق المثلين ..... 34
III.3.6. تأثير درجة الحرارة ..... 35
III.4. إمتزاز صبغة أحمر الكونغو (Rouge Gongo) ..... 36
III.4.1. تعريف الصبغة وبنيتها ..... 36
III.4.2. خصائصها ..... 37
III.4.3. تحضير محلول المعايرة (éthanolage) ..... 37
III.4.4. تأثير الزمن على الامتزاز أحمر الكونغو ..... 39
III.4.5. تأثير درجة الحرارة ..... 40
III.5. صبغة المثيل البرتقالي (Méthyle Orange) ..... 40
III.5.1. تعريف الصبغة وبنيتها ..... 40
III.5.2. خصائصها ..... 41
III.5.3. تحضير محلول المعايرة (éthanolage) ..... 41

4.5.III. تأثير الزمن على الامتزاز صبغة مثيل البرتقالي ..... 43
5.5.III. تأثير درجة الحرارة ..... 43
6.III. نمذجة النتائج بواسطة برنامج RSM ..... 44
**مراجع الفصل الثالث**

## الفصل الرابع : عرض النتائج ومناقشتها

1.IV. خصائص الطين ..... 45
2.IV. تجارب الامتزاز ..... 45
3.IV.دراسة ايزوثيرم الامتزاز ..... 47
1.3.IV.ايزوثيرم لونجمير ..... 47
2.3.IV. ايزوثيرم فرندليش ..... 49
4.IV. نماذج حركية الامتزاز للأصباغ الثلاثة ..... 51
1.4.IV. النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى ..... 51
2.4.IV. النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية ..... 52
3.4.IV. نموذج الانتشار داخل الجسيمات ..... 54
5.IV. الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز ..... 57
6.IV. النمذجة باستعمال منهجية استجابة الأسطح (RSM) ..... 60
1.6.IV.التخطيط التجريبي ..... 60
2.6.IV.العوامل ..... 61
3.6.IV.الاستجابات ..... 62
4.6.IV. مراحل النمذجة ..... 62
5.6.IV. تصميم التجارب ..... 63
أ- التحليل الإحصائي ..... 65
ب- النمذجة الرياضية ..... 66
ت- التشخيص ..... 67
ث- نموذج الرسوم البيانية ..... 72
خاتمة عامة ..... 80
**مراجع الفصل الرابع**

# الملاحق


| | | |
|---|---|---|
| الملحق 1 | قائمة الجـداول | أ |
| الملحق 2 | قائمة المنحنيات | خ |
| الملحق 3 | الخصائص الفيزيوكيميائية للطين | ذ |
| الملحق 4 | نمذجة *RSM* للكمية الممتزة لـ BM | ز |
| الملحق 5 | بيانات السلامة لأزرق الميثيلين | / |
| الملحق 6 | بيانات السلامة لأحمر الكونغو | / |
| الملحق 7 | بيانات السلامة لبرتقالي الميثيل | / |

# قائمة الصور

## الفصل الأول


| الصورة | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| **الصورة 1.I** | منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1997 و 2021 | 08 |
| **الصورة 2.I** | منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1996 و 2020 | 09 |


## الفصل الثاني


| الصورة | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| **الصورة 1.II** | مخطط الامتزاز الفيزيائي | 12 |
| **الصورة 2.II** | مخطط الامتزاز الكيميائي | 13 |
| **الصورة 3.II** | منحنى لنموذج فرندليش للكمية الممتزة عند الاتزان | 18 |
| **الصورة 4.II** | التمثيل الخطي لمعادلة فرندليش | 18 |


## الفصل الثالث


| الصورة | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| **الصورة 1.III** | الموقع الجغرافي على GPS لولاية غرداية | 22 |
| **الصورة 2.III** | الموقع الجغرافي على GPS لمكان اخذ العينة | 23 |
| **الصورة 3.III** | جهاز الطرد المركزي Sinal TD4A | 25 |

| | | |
|---|---|---|
| **الصورة 4.III** | العينة المحضرة قبل إدخالها الطرد المركزي | 27 |
| **الصورة 5.III** | العينة بعد إخراجها من جهاز الطرد المركزي | 27 |
| **الصورة 6.III** | مقياس طيف الأشعة فوق البنفسجيةUV-visible SP-UV300SRB | 28 |
| **الصورة 7.III** | التركيب الكيميائي لصبغة أزرق المثيلين | 28 |
| **الصورة 8.III** | محلول الأم تركيزه 500 ملغ/ل | 30 |
| **الصورة 9.III** | منحنى طول الموجة الأعظمي لأزرق المثلين(اصلي) | 31 |
| **الصورةIII.10** | منحنى المعايرة لأزرق المثيلين (BM) عند 664 نانومتر | 32 |
| **الصورةIII.11** | البنية الكيميائية لأحمر الكونغو | 37 |
| **الصورةIII.12** | منحنى طول الموجة الأعظمي لأحمر الكونغو(أصلي) | 38 |
| **الصورةIII.13** | تجربة المعايرة لأحمر الكونغو | 38 |
| **الصورةIII.14** | منحنى المعايرة لأحمر الكونغو(CR) عند500 نانومتر | 39 |
| **الصورةIII.15** | الصيغة الكيميائية للمثيل البرتقالي | 40 |
| **الصورةIII.16** | تجربة المعايرة بواسطة جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية | |
| **الصورةIII.17** | منحنى طول الموجة الأعظمي لمثيل البرتقالي (أصلي) | 41 |
| **الصورةIII.18** | منحنى المعايرة للمثيل البرتقالي (MO) عند 445 نانومتر | 42 |

## الفصل الرابع


| الصورة | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| **الصورة 1.IV** | تأثير التركيز الأولي لBM على الكمية الممتزة | 46 |
| **الصورة 2.IV** | تأثير التركيز الأولي لCR على الكمية الممتزة | 46 |
| **الصورة 3.IV** | تأثير التركيز الأولي ل MOعلى الكمية الممتزة | 47 |
| **الصورة 4.IV** | ايزوثيرم لونجمير ل BM | 48 |
| **الصورة 5.IV** | ايزوثيرم لونجمير ل CR | 49 |
| **الصورة 6.IV** | ايزوثيرم لونجمير ل MO | 49 |
| **الصورة 7.IV** | ايزوثيرم فرندليش ل BM | 50 |
| **الصورة 8.IV** | النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى لازرق المثلين | 52 |
| **الصورة 9.IV** | النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لازرق المثيلين | 53 |
| **الصورة 10.IV** | النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لاحمر الكونغو | 53 |
| **الصورة 11.IV** | النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لمثيل البرتقالي | 53 |
| **الصورة 12.IV** | نموذج الانتشار داخل الجسيمات لBM | 55 |
| **الصورة 13.IV** | نموذج الانتشار داخل الجسيمات لCR | 56 |

| | | |
|---|---|---|
| **الصورة 14.IV** | نموذج الانتشار داخل الجسيمات لMO | 56 |
| **الصورة 15.IV** | ترموديناميكية الامتزاز ل BM | 58 |
| **الصورة 16.IV** | ترموديناميكية الامتزاز ل CR | 58 |
| **الصورة 17.IV** | ترموديناميكية الامتزاز ل MO | 59 |
| **الصورة 18.IV** | القيم التجريبية إزاء القيم المتوقعة ل A | 68 |
| **الصورة 19.IV** | تخطيط الاحتمالات العادية لمتبقيات قدرة الامتزاز | 69 |
| **الصورة 20.IV** | القيم المتبقية مقابل القيم المتوقعة لقدرة الامتزاز | 70 |
| **الصورة 21.IV** | مخطط الاضطراب للإمتزاز | 71 |
| **الصورة 22.IV** | التأثيرات المنفردة التراكيز الابتدائي ،الكتلة ،سرعة الرج و درجة الحموضة | 72 |
| **الصورة 23.IV** | مخطط المحيط و الاستجابة للامتصاص بدلالة تركيز الملوث وكتلة الطين (أ)ثنائي الأبعاد؛(ب)ثلاثي الأبعاد | 73 |
| **الصورة 24.IV** | مخطط المحيط و الاستجابة للامتصاص بدلالة تركيز الملوث وسرعة الرج (أ) ثنائي الأبعاد؛(ب)ثلاثي الأبعاد | 74 |
| **الصورة 25.IV** | مخطط المحيط و الاستجابة للامتصاص بدلالة تركيز الملوث ودرجة الحموضة (أ) ثنائي الأبعاد؛(ب)ثلاثي الأبعاد | 75 |
| **الصورة 26.IV** | مخطط المحيط و الاستجابة للامتصاص بدلالة كتلة الطين وسرعة الرج (أ) ثنائي الأبعاد؛(ب)ثلاثي الأبعاد | 76 |

| | | |
|---|---|---|
| **الصورة IV.27** | مخطط المحيط و الاستجابة للامتصاص بدلالة كتلة الطين ودرجة الحموضة (أ) ثنائي الأبعاد؛(ب)ثلاثي الأبعاد | 77 |
| **الصورة IV.28** | مخطط المحيط و الاستجابة للامتصاص بدلالة سرعة الرج ودرجة الحموضة (أ) ثنائي الأبعاد؛(ب)ثلاثي الأبعاد | 78 |
| **الصورة IV.29** | مخطط القيم المثلى | 79 |

# قائمة الجداول

| الفصل الثاني | | |
|---|---|---|
| الجدول | العنوان | الصفحة |
| جدول 1.II | نقاط الاختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي. | 13 |

| الفصل الثالث | | |
|---|---|---|
| الجدول | العنوان | الصفحة |
| جدول 1.III | الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأزرق المثيلين | 29 |
| جدول 2.III | قيم الامتصاصية للتراكيز المخففة | 32 |
| جدول3.III | الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأحمر الكونغو | 37 |
| جدول 4.III | قيم الامتصاصية للتراكيز المخففة | 39 |
| جدول5.III | الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمثيل البرتقالي | 41 |
| جدول 6.III | قيم الامتصاصية للتراكيز المخففة | 42 |
| جدول 7.III | الشروط الحدية لنمذجة السطوح | 44 |

| الفصل الرابع | | |
|---|---|---|
| الجدول | العنوان | الصفحة |
| جدول1.IV | نتائج ايزوثيرم الامتزاز للأصباغ (BM ,CR ,MO) | 50 |
| جدول 2.IV | قيم معاملات للعلاقات لنموذجي من الدرجة شبه الأولى وشبه الثانية | 54 |
| جدول3.IV | قيم عوامل نموذج الانتشار الداخلي | 57 |

| | | |
|---|---|---|
| **جدول 4.IV** | العوامل الترموديناميكيةلإمتزاز الأصباغ عند درجات حرارة مختلفة | 59 |
| **جدول 5.IV** | إسناد المستويات للعوامل Box-Behnken | 64 |
| **جدول 6.IV** | القيم التجريبية للامتصاص A والكمية الممتزة qe (وحدة غير مشفرة) | 64 |
| **جدول 7.IV** | تحليل تباين ANOVA لـ A | 65 |
| **جدول 8.IV** | القيم التجريبية والمتوقعة للامتصاص لكل تجربة | 68 |

# قائمة

# الاختصارات

| الرمز | المدلول | الوحدة |
|---|---|---|
| **Abs** | الامتصاصية | / |
| **b** | ثابت تيمكن المرتبط بحرارة الامتزاز | **(جول/ملغ)** |
| **BM** | أزرق المثيلين | / |
| **C** | التركيز الماص | **(مول/ل)** |
| **$C_0$** | التركيز الابتدائي للمادة الممتزة | **(ملغ/جرام)** |
| **$C_e$** | تركيز المادة الممتزة عند التوازن | **(ملغ/جرام)** |
| **CEC** | سعة التبادل الكاتيوني | / |
| **CR** | أحمر الكونغو | / |
| **$I_0$** | شدة طاقة الإشعاع الوارد على العينة (الضوء الوارد) | / |
| **I** | شدة الإشعاع الذي يمر عبر العينة (الضوء المنبعث) | / |
| **$K_1$** | ثابت سرعة الإمتزاز من الدرجة شبه الاولى | **(1/دقيقة)** |
| **$K_2$** | ثابت سرعة الامتزازمن الدرجة شبه الثانية | **(ملغ/جرام.دقيقة)** |
| **$K_d$** | ثابت الانتشار داخل الجزيئات | **(1/دقيقة)** |
| **$K_L$** | ثابت لونغمير | **(ل/ملغ)** |
| **$K_f$** | ثابت فروندليش | **(ملغ/ل.جرام)** |
| **L** | سمك الخلية | **(سم)** |
| **m** | كتلة المادة المازة | **(ملغ)** |
| **M** | الكتلة المولية | **(جرام/المول)** |
| **MO** | المثيل البرتقالي | / |
| **$n_f$** | سعة الامتزاز لفروندليش | / |
| **$q_e$** | الكمية الممتزة عند التوازن | **(ملغ/جرام)** |
| **$q_m$** | الكمية الممتزة الاعظمية | **(ملغ/جرام)** |
| **$q_t$** | الكمية الممتزة عند زمن t | **(ملغ/جرام)** |
| **R** | المردود | **(%)** |

| | | |
|---|---|---|
| $R^2$ | معامل الانحدار | / |
| $R_L$ | نسبة نوعية الامتزاز | / |
| **RSM** | منهجية استجابة السطوح | / |
| **R** | ثابت الغازات المثالية | **(جول/مول.كلفن)** |
| **r** | نصف قطر الحبيبة | **(ميكرومتر)** |
| $t_1$ | الزمن اللازم لسقوط الحبيبة | **(ثانية)** |
| **t** | الزمن | **(ثانية)** |
| **T** | درجة الحرارة | **(كلفن)** |
| **UV-Vis** | مطيافية الاشعة فوق بنفسجية المرئية | / |
| **V** | الحجم | **(مل)** |
| $\alpha$ و $\beta$ | ثوابت تيمكن | / |
| $\lambda max$ | الطول الموجي الاعظمي | **(نانومتر)** |
| $\Delta G$ | الطاقة الحرة | **(جول/مول)** |
| $\Delta S$ | الانتروبي | **(جول/مول.كلفن)** |
| $\Delta H$ | الانتالبي | **(جول/مول)** |
| $\varepsilon$ | معامل الامتصاصية الجزيئية | **(ل/مول.سم)** |

# مقدمة عامّة

يمثل تلوث المياه تحديًا كبيرًا و يعتبر الكربون المنشط كمادة مازة شائعة تستخدم لإزالة الملوثات الخطرة من المياه و مياه الصرف الصحي [1]. الصبغات هي مركبات ملونة مناسبة لتلوين المنسوجات والصوف والجلود والورق وغيرها ، تمّ استخدام الصبغات الطبيعية مثل النيلي لأكثر من 5000 سنة ، استبدلت الصبغات الاصطناعية بالصبغات الطبيعية بسبب تكلفتها المنخفضة واحتوائها على مجموعة واسعة من الألوان الجديدة [2]. واليوم ، يوجد أكثر من 10000 صبغة ذات تركيبات كيميائية مختلفة متاحة تجاريا [3]. تحتوي صناعات النسيج والورق ولب الورق والطلاء والطباعة ومستحضرات التجميل على كميات كبيرة من هذه الصبغات ويجب معالجتها لتقليل تركيزها إلى الحد المسموح به قبل تصريفها في المسطحات المائية على النحو المطلوب بموجب قانون التنظيم البيئي [4].

يؤدي الذوبان العالي للصبغات في الماء إلى انتشارها على نطاق واسع في البيئة ، مما يجعلها ضارة للمحاصيل والحياة المائية وصحة الإنسان [5]. أدى التواجد المتزايد للعديد من المواد العضوية الاصطناعية والطبيعية في المياه الطبيعية إلى أهمية استخدام تقنية الإمتزاز كواحدة من أكثر الطرق فعالية لإزالة الشوائب من مياه الصرف الصحي ، لأن العديد من الصبغات ومنتجات تحللها سامة للكائنات الحية [7,6]. لذلك ، فإن إزالة الصبغات هو جانب مهم من معالجة المياه ومياه الصرف الصحي قبل تصريفها ، حيث أنه من الصعب إزالة الصبغات من المادة الفعالة لأنها لا تتحلل بسهولة ولا يتم إزالتها بشكل عام من مياه الصرف الصحي بواسطة أنظمة تنقية مياه الصرف التقليدية [9-6].

الإمتزاز هو تقنية فصل صناعية رئيسية لتنقية الوسائط الفعالة ، إنها عملية نقل كتلة يمكن من خلالها للمادة الصلبة إزالة المكونات المذابة بشكل انتقائي أو غير انتقائي من محلول مائي عن طريق جذب المذاب إلى سطحه. ولذلك ، فإنه ينطوي على تراكم الطور البيني للمواد المركزة على سطح أو في الطور البيني. تقنية الفصل هذه تطبق على نطاق واسع في إزالة الصبغة من الوسط المائي على وجه التحديد ، وكذا تطبيق الامتزازات في الصناعات النسيجية ، الجلدية ، الصباغة ، مستحضرات التجميل ، البلاستيك ، الصناعات الغذائية والورقية حيث أن تجديد المياه (التي تعتبر أهم طاقة و مورد على وجه الأرض) و استعادتها ضرورية للغاية. ولتحقيق استعادة فعالة لجودة المياه المطلوبة والحفاظ عليها ، فإن الاختيار الدقيق للمواد المازة له أهمية قصوى [11,10]. في الأوراق البحثية تم التحقيق على شكل دراسات في عدد من المازات لإزالة الصبغات من المياه ومياه الصرف الصحي ، وتشمل على سبيل المثال لا الحصر و للعرض فقط : ثفل التفاح وقش القمح [12]، قشور الذرة والشعير [13]، كوب

الذرة ، بدن الخشب والأرز [14]، ساق الموز [15]، قشور جوز الهند [17,16]، رماد زيت النخيل [19,18]، زيت فاكهة النخيل [20].

في الآونة الأخيرة ، تم استكشاف استخدام الأطر العضوية المعدنية (MOFs) في إمتزاز الصبغات [21،25]. الكربون المنشط والطين من بين العديد من المازات المختلفة المستخدمة في تقنية الإمتزاز. تم استخدام الكربون المنشط بنجاح في إزالة الأنواع العضوية الملونة وهو الأكثر امتصاصًا على نطاق واسع نظرًا لقدرته العالية على امتصاص المواد العضوية [27,26]، وفعاليتها وتنوعها [29,28].

ولكن نظرا لكونها موردا طبيعيا محدودا حيث تكون حركية الامتزاز بطيئة بالاضافة الى أن قدرة الامتزاز منخفضة لامتصاص الجزيئات الضخمة بسبب طبيعتها الصغيرة ، ومشكلة التخلص منها ، والتكلفة العالية وصعوبة التجديد ، و أصبح من المهم البحث عن المازات أقل تكلفة وفعالة مثل المشتقات الطينية [34-30]. تمت دراسة معادن الطين بشكل مكثف بسبب قدرتها القوية على الامتصاص والتعقيد [35].

في السنوات الأخيرة ، مواد طين التربة جلبت الكثير من الاهتمام لتحل محل المازات المتاحة تجاريًا وذلك بسبب تكلفتها المنخفضة ، توفرها في الطبيعة ، مساحة السطح العالية ، نقص سميتها وإمكانية التبادل الأيوني [37,36]. كذلك مجموعة متنوعة من الخصائص السطحية والهيكلية ، والاستقرار الكيميائي والميكانيكي تعطي هذه المواد مجموعة واسعة من التطبيقات [39,38]. يتم استخدام العديد من المعادن الطينية على نطاق واسع بسبب إمتزاز الجزيئات العضوية وخصائص الامتصاص [43-40].

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

تحديد الظروف المثلى لامتصاص الصبغات (أزرق الميثلين وأحمر الكونغو والميثيل البرتقالي) في المحاليل المائية بالطين المعدني لغرداية للحصول على أفضل مردود إزالة لهذه الملوثات. تهدف الدراسة أيضا إلى دراسة النمذجة الحرارية و الحركية لظاهرة الامتزاز للطين محل الدراسة على الصبغات المذكورة سابقا. و للخروج عن الدراسة الكلاسيكية و مواكبة الأبحاث الحالية

تم الاعتماد على النمذجة الرياضية الاحصائية باستعمال طريقة استجابة الأسطح المصطلح على تسميتها باللغة الانجليزية (*Response Surface Modeling* RSM).

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

يحتوي الجزء الأول على فصلين مرتبين على النحو التالي :

**الفصل الأول** : يعرض حالة فن الموضوع.

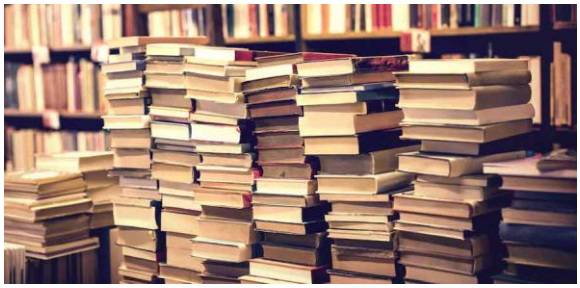
**الفصل الثاني** : الامتزاز و النمذجة الترمو-حركية.

في الجزء الثاني ألا وهو العملي نجد :

**الفصل الثالث** : الخطة التجريبية.

**الفصل الرابع** : عرض النتائج ومناقشتها.

# مراجع



**[1]** Zakaria R.M. , Hassan I., El -Abd M.Z , El-Tawil Y.A , (2009) " Lactic acid removal from wastewater by using different types of activated clay. In: Thirteenth international water technology conference (IWTC) ", Hurghada , vol

**[2]**Gabriel H., Hong J., (2008) "Decolouration of reactive blue dye KN-R ".

Res J Appl Sci 3 (3): 216–224.

**[3]** Arivoli S., Thenkuzhali M., (2008) " Kinetic, mechanistic, thermody - namic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon ". Electron J Chem 5: 187–200.

**[4]** Aksu Z., (2005) "Application of biosorption for the removal of organic

pollutants: a review ". Process Biochem 40: 997–1026.

**[5]**Zhao G., Jiang L., He Y., Li J., Dong H., Wang X., Hu W., (2011) "Sulfonate dgraphene for persistent aromatic pollutant management ". Adv Mater 23: 3959–3963.

**[6]**Abd El -Latif M.M , El- Kady M.F, Ibrahim A.M, Ossman M.E, (2010) " Alginate / polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor ". J Am Sci 6: 280–292.

**[7]**Kannan N., Sundaram M.M, (2001) " Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. Dyes " Pigm 51: 25-40.

**[8]** Kargi F., Ozmihci S., (2004) " Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs". Enzym MicrobTechnol 35: 267–271.

**[9]**Chen B., Hui C.W, McKay G., (2001) " Pore surface diffusion modeling

for dyes from ef fl uent on pith . Langmuir " 17: 740–748.

**[10]** Albarins T.A , Hela T.M , (1993) " Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixture of fl y ash soil in batch and column techniques". Department of Chemistry, University of Loannins , Loanina.

**[11]** Menkiti M.C, Onukwuli O.D, (2011) " Studies on dye removal from aqueous media using activated coal and clay: an adsorption approach ". N Y Sci J 4: 91–95.

**[12]** Robinson T., Chandran B., Nigam P., (2002) " Removal of dyes from a synthetic textile dye ef fl uent by biosorption on apple pomace and wheat straw ". Water Res 36: 2824–2830.

**[13]** Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., (2001)" Remediation of dyes in textile ef fl uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative ". Bioresour Technol 77: 247–253.

**[14]** Low K.S, Lee C.K , (1997) " Quaternized Rice husk as sorbent for

Reactive dyes". Bioresour Technol 61: 121–125.

**[15]** Bello O.S, Ahmad M.A, (2012a) " Preparation and characterization of activated carbon derived from rubber seed coat ". Bulg J Sci Educ 21: 389–395.

**[16]** Bello O.S, Ahmad M.A, (2012b) " Coconut (Coco snucifera) shell based activated carbon for the removal of malachite green dye from aqueous solutions ". Sep Sci Technol 47: 903–912.

**[17]**Din A.T.M, Hameed B.H, Ahmad A.L , (2009) " Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell ". J Hazard Mater 161: 1522–1529.

**[18]** Foo K.Y, Hameed B.H , (2009a) " Value-added utilization of oil palm ash: a superior recycling of the industrial agricultural waste". J Hazard Mater 172: 523–531.

**[19]** Hasan M.B , (2008) " Adsorption of reactive azo dyes on chitosan / oil palm ash composite adsorbent: batch and continuous studies ". MSc Thesis, Universiti Sains Malaysia.

**[20]** Bello O.S , (2013) " Adsorptive removal of Malachite Green with activated carbon prepared from oil palm fruit fi bre by KOH activation and CO2 gasi fi cation". S Afr J Chem 66: 32–41.

**[21]** Adeyemo A.A, Adeoye I.O, Bello O.S, (2012) " Metal organic frame-works as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges". Toxicol Environ Chem 94 (10): 1846–1863.

**[22]** Han Y., Sheng S., Yang F., Xie Y., Zhaoa M., Li J.R, (2015) Size - exclusive and coordination-induced selective dye adsorption in a nanotubular metal – organic framework. J Mater Chem A 3: 12804–12809.

**[23]** Yan A.X, Yao S., Li Y.G, Zhang Z.M, Lu Y., Chen W.L, Wang E.N

(2014) " Incorporating poly oxometalates into a porous MOF greatly improves its selective adsorption of cationic dyes". Chemistry 20: 6927–6933.

**[24]** Chen C., Zhang M., Guan Q., Li W., (2012a) " Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101 (Cr)". Chem Eng J 183: 60–67.

**[25]** Yue Y., Binder A.J, Song R., Cui Y., Chen J., Hensleyd D.K, Dai S.,

(2014) " Encapsulation of large dye molecules in hierarchically super structured metal-organic frameworks". Dalton Trans 43: 17893–17898.

**[26]** Joan R.S, Wu F.C, Tseng R.L , (1997) " The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions ". Approx Technol 18: 525–531.

**[27]** Markovska L., Meshko V., Noveski V., Marinovski M., (2001) " Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fi xed bed columns ". J Serb ChemSoc 66: 463–475.

**[28]** Chen Y.M, Tsao T.M, Wang M.K, (2011) " Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano -clays. In: International conference on environment science and engineering, IPCBEE, vol 8. IACSIT Press ", Singapore, pp 252–254.

**[29]** Purkait M.K , Maiti A., Das Gupta S., De S., (2007) " Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration ". J Hazard Mater 145: 287–295.

**[30]** Malik P.K , (2004) " Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics ". J Hazard Mater 113: 81–88.

**[31]** Nakagawa K., Namba A., Mukai S.R, Tamon H., Ariyade jwanich.P, Tantha panichakoon . W, (2004) " Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes ". Water Res 38: 1791–1798.

**[32]** Tanthap anichakoon . W, Ariyade jwanich . P, Japthong P., Nakarawa K., Mukai S.R, Tamon H., (2005) " Adsorption-desorption characteris - tics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires " . Water Res 39: 1347–1353.

**[33]** Valix M., Cheung W.H, McKay G., (2004) " Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high Ash raw bagasse for acid dye adsorption ". Chemosphere 56: 493–501.

**[34]** Joo J.B, Park B., Yi J., (2009) " Preparation of polyelectrolyte-function-alized mesoporoussilicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution " . J Hazard Mater 168: 102–107.

**[35]** Sheng G., Dong H., Li Y., (2012) " Characterization of diatomite and its application for the retention of radio cobalt: role of environmental parameters ". J About Radio act 113: 108–115.

**[36]** Gurses A., Dogar C., Yalcin M., Acikyildiz M., Bayrak R., Karaca S.,

(2006) " The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay ". J Hazard Mater B131: 217–228.

**[37]** Murray H.H ,(2000) " Traditional and new applications for kaolin, smectite , and paly gorskite: a general overview ". Appl Clay Sci 17: 207-221.

**[38]** Tulin B.L, Gamze G., (2009) " Removal of basic dyes from aqueous

solutions using natural clay ". Desalination 249: 1377–1379.

**[39]** Liu P., Zhang L., (2007) " Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents ". Sep Purif Technol 58: 32–39.

**[40]** Al-Asheh S., Abu-Aitah B.F, (2003) " The removal of methylene blue dye using activated and non-activated bentonite solutions ". Adsorpt Sci Technol 21: 451–462.

**[41]** Hu Q.H, Qiao S.Z, Wilson F.H, (2005) " Adsorption study for removal of

basic dyes using bentonites ". Ind Eng Chem Res 102: 885–889.

**[42]** Kumar K.V, (2006) " Comments on adsorption of acid dye onto

Organo bentonite ". J Hazard Mater 137: 638–639.

**[43]** Ozcan C.A, Omerolu Y., Erdoan A.S, Ozacan A., (2007) " Modi fi cation of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue-19 ". J Hazard Mater 140: 173–179.

# الفصل الأوّل

## حالة فنّ الموضوع

## 1.I مقدمة :

تعتبر الملوثات البيئية وسميتها من أهم المشاكل الرئيسية في جميع أنحاء العالم ، حيث تستمر الملوثات الجديدة في الظهور، فقد شكلت مخاوف صحية وعلمية خطيرة ، إذ يعد تلوث المياه من أخطر أنواع المشكلات البيئية ، التي تسبب مشاكل خطيرة للكائنات الحية. إذ تعتبر إزالة مختلف المواد السامة من المياه وكذا مياه الصرف الصحي مصدر قلق رئيسي لكثير من العلماء والباحثين حول العالم على مدى العقود الماضية. فالصباغة ، البطارية ، الطباعة ، التعدين ، الطلاء الكهربائي ، الأصباغ ، محطات الطاقة النووية ، تصنيع الأجهزة الكهربائية ، أشباه الموصلات و مستحضرات التجميل . تنتمي كلها إلى الصناعات التي تولد أنواعًا مختلفة من الملوثات في مياه الصرف الصحي [2,1]. لذلك فإن الحل الوحيد هو إزالتها من تيار النفايات قبل إطلاقها في النظام البيئي. لهذا فإن التخلص من هذه المواد العضوية وغير العضوية السامة من النفايات السائلة الصناعية له أهمية كبيرة بالنسبة للبيئة. إذ تعتبر المعادن الثقيلة مشكلة بيئية خطيرة بسبب سميتها ووفرتها ومن المعروف أن وجود المعادن الثقيلة في البيئة المائية يسبب مشاكل صحية مختلفة للإنسان والحيوان [3]. فالمعادن الثقيلة هي مجموعة أساسية في الملوثات غير العضوية ويعود تلوث المساحات الكبيرة من الأرض إلى وجودها في الحمأة ، الأسمدة ، المبيدات الحشرية ، نفايات البلدية ، مخلفات المناجم والمسابك [4].ومن المعروف أن معظم المعادن الثقيلة مواد مسرطنة ويمكن أن تشكل تهديدًا خطيرًا على سكان الأحياء بسبب طبيعتها غير القابلة للتحلل والتراكمية [6,5].

الأصباغ هي مركبات ملونة مناسبة لتلوين المنسوجات من الصوف ، الجلود ، الورق و الألياف. و قد تم استخدام الأصباغ الطبيعية لأكثر من 5000 سنة مثل الأزرق النيلي (l'indigo). حيث عوضت الأصباغ الاصطناعية محل الأصباغ الطبيعية بسبب تكلفتها المنخفضة والمجموعة الواسعة من الألوان الجديدة [7]. فاليوم يوجد أكثر من 10000 صبغة من مختلف البنيات الكيميائية المتاحة تجارياً [8]. حيث تحتوي النفايات السائلة لصناعات النسيج ، من الورق واللب والطلاء والطباعة ومستحضرات التجميل على كمية مهمة من هذه الأصباغ ، ويجب معالجتها بطريقة تجعل تركيزها إلى الحد المسموح به قبل أن يتم تصريفها في المياه وفقًا لقانون التنظيم البيئي [9]. حيث تؤدي القابلية العالية لذوبانية الأصباغ في الماء إلى انتشارها في البيئة ، مما يتسبب في أضرار للمحاصيل و إلى الحياة المائية وإلى صحة الإنسان.

و لتنظيم عمليات التصريف التي لا يمكن السيطرة عليها لهذه الملوثات الخطيرة (المعادن الثقيلة والأصباغ العضوية) في الماء ، تم اقتراح تقنيات جديدة وحديثة لمعالجة المياه في العالم، فهناك

العديد من التقنيات مثل الترسيب الكيميائي ، التبخر ، استخلاص المذيبات ، التبادل الأيوني ،المعالجة الكهروكيميائية وتقنيات الترشيح الغشائي . فقد تم استخدامها لإزالة هذه الملوثات الخطرة ومع ذلك ، فإن هذه التقنيات ليست ملائمة لإزالة التراكيز المنخفضة من المعادن والأصباغ ، والتي تسبب الضرر إلى كل من البيئة والحياة. لذا فإن عملية الامتزاز هي تقنية مناسبة لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية من المياه ، وذلك لما لها من مزايا كبيرة مثل التكلفة المنخفضة ، الفعالية ، سهولة استخدامها و الكفاءة مقارنة بالتقنيات الأخرى [11-15]. في الأدبيات تمت دراسة عدد من الممتزات لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي ، و نجد على سبيل المثال : ثفل التفاح وقش القمح [16] ، كوز الذرة والشعير [17] ، قشر الذرة وقشر الخشب والأرز [18] ، جذع الموز [19] ، قشرة الفول السوداني [20،21] ، رماد زيت النخيل [22،23] ، زيت ألياف ثمار نخيل الزيت [24] ، حبات الكاكاو [25] ، قضى أوراق الشاي [26] ، نفايات الزنجبيل [27] ، حبوب بن منزوع الدهن [28] ، قشور المانجو [29] ، قشر الأرز [30-35] ، وورقة (Imperata cylindrical) [36]. حيث تتضمن عملية فصل مادة من طور وتراكمها على طور آخر [37]. هذه التقنية سهلة الاستخدام وفعالة في إزالة الملوثات السامة وكذا التراكيز المنخفضة.

يعتبر الكربون المنشط والطين من بين العديد من الممتزات المستخدمة في تقنية الامتزاز [38]. حيث تم استخدام الكربون المنشط بنجاح لإزالة الأنواع العضوية الملونة وهو أكثر الممتزات استخدامًا نظرًا لقدرته العالية على امتزاز المواد العضوية [39-41] وكفاءته وتعدد استخداماته [42،43]. ومع ذلك لكونه موردًا طبيعيًا محدودًا ، حيث تكون حركية الامتزاز بطيئة وسعة الامتزاز منخفضة في الممتزات الضخمة نظرًا لطبيعتها الصغيرة التي يسهل اختراقها ، وكذا مشاكل التخلص منها فضلاً عن التكلفة العالية وصعوبة التجديد ، أجبر العلماء على البحث عن مواد مازة فعالة وغير مكلفة مثل مشتقات الطين [43-48]. فقد خضعت معادن الطين للعديد من الدراسات نظرًا لقدرتها القوية على الامتزاز والتعقيد [49].

الطين هو مادة خام طبيعية دقيقة الحبيبات ،حظي باهتمام كبير نظرًا لاستخدامه كممتز فعال لتتبع أيونات المعادن الثقيلة والأصباغ العضوية الموجودة في المحلول المائي لحوالي أكثر من عقد من الآن [50].

و يشير الطين إلى ما هو/ يمكن أن يكون ذو طبيعة بلاستيكية وله محتوى مائي مناسب ، والذي سيتصلب عند تجفيفه أو حرقه ، على الرغم من أن الطين يحتوي بشكل عام على سيليكات الصفائح ، إلا أنه يمكن أن يحتوي على مواد أخرى يمكن أن تعطي اللدونة والتصلب عند التجفيف أو الحرق. كما يمكن أن تشتمل الأطوار المتجمعة للطين على مواد لا تنقل اللدونة أو المواد العضوية [51]. فمعادن الطين عبارة عن ألومينوسليكات رطبة ذات حجم جسيمي دقيق ، وهي تتألف من

عنصرين أساسيين : رباعي الوجوه السيليكون الأكسجين $(SiO_2O_5)^{-2}$ وثماني الوجوه الألومنيوم (ورقة جيبسيت). حيث تتكون الصفائح رباعية الوجوه من رباعية وجوه فردية تشترك في ثلاث ذرات أكسجين . يتم ترتيبها بطريقة سداسية مع ربط المؤكسدات القاعدية والأوكسجين الرأسي لأعلى / لأسفل. وفي مقابل تتكون الصفائح ثمانية الوجوه من ثماني وجوه فردية تشترك في المكونات الرأسية لمجموعات أنيون الهيدروكسيل والأكسجين ، $Al^{3+}$ ، $Mg^{2+}$ ، و $Fe^{3+}$ بشكل عام تعمل ككاتيون منسق [38,52].

يتشتت الطين بالتساوي ويشكل معلقا عند ملامسته للماء ، لأن جزيئات الماء تنجذب بقوة إلى الأسطح المعدنية الطينية ، فينتج عن خليط الطين والماء شكل الطين الذي يمكن تشكيله بالشكل المطلوب وتجفيفه لتشكيل مادة صلبة نسبيًا. وهذه الخاصية تستخدم في صناعات الفخار والسيراميك لإنتاج الأشياء مثل الأطباق ، الأكواب ، الأوعية ، الأنابيب و لعب الأطفال [53]. إذ يلعب تنوع الطين والمعادن الطينية دورًا مهمًا في البيئة وحيث يستخدم كممتز فعال لإزالة أيونات المعادن السامة من المحلول المائي.

إن استخدام الطين كممتز له مزايا على العديد من الممتزات الأخرى المتاحة تجاريًا من حيث التكلفة المنخفضة ، التواجد الوفير ، مساحة السطح عالية ، خصائص ممتازة للإمتزاز ، الطبيعة غير سامة وذات إمكانية كبيرة في التبادل الأيوني [54]. و أيضا يحتوي الطين على كاتيونات وأنيونات قابلة للاستبدال محتجزة على السطح ، لهذه الأسباب ركز العلماء في جميع أنحاء العالم على استخدام الطين الطبيعي أو المنشط كمادة مازة لمعالجة المياه [55]. فمعظم المعادن الطينية لها شحنة سالبة ، وهي فعالة للغاية وتستخدم على نطاق واسع لامتزاز الكاتيونات المعدنية من المحلول. نظرًا لقدرتها العالية على التبادل الكاتيوني ، مساحة السطح الكبيرة و حجم المسام . و يتضمن امتزاز المعادن الطينية للمعادن الثقيلة سلسلة من آليات الامتزاز المعقدة مثل الرابطة المباشرة بين الكاتيونات المعدنية وسطح المعادن الطينية ، المعقدات السطحية والتبادل الأيوني [56]. في العديد من الدراسات تعتبر المعالجة المسبقة ضرورية لزيادة قدرة امتزاز الطين وبالتالي تعديلها لزيادة إمتزاز المعادن [57].حيث تعمل هذه المعالجة المسبقة على تحسين مساحة السطح وحجم المسام وعدد المواقع الحمضية الموجودة على السطح. بفضل هذا العلاج أو التعديل تصبح المعادن الطينية كارهة للماء ومحبة للعضوية وبالتالي تحسن إمتزاز المركبات العضوية غير الأيونية الصغيرة.

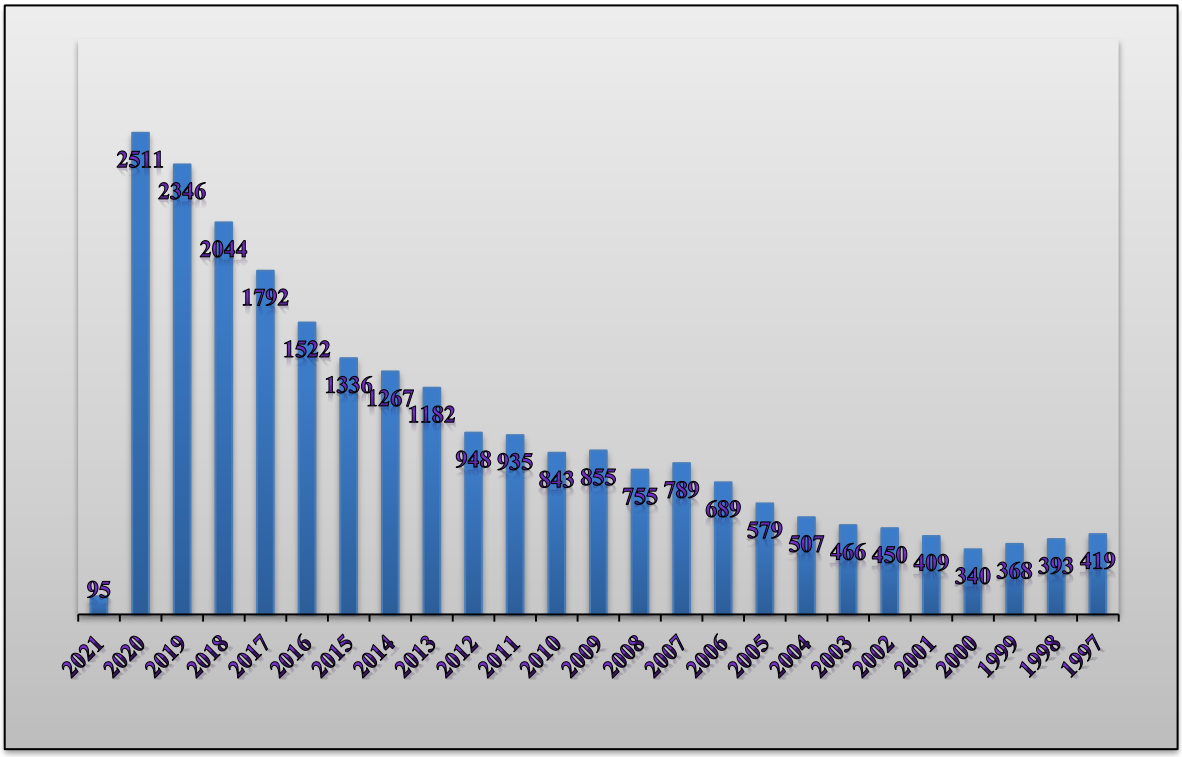
يمكن للطين إزالة حوالي 70٪ من نفايات المياه من نظام معالجة المياه ويمكن إزالة الـ 30٪ المتبقية باستخدام الكربون المنشط [52،38]. حيث تتأثر المازات بشدة تفاعلها القوي مع الطين الطبيعي وأكاسيد المعادن الموجودة على نطاق واسع في البيئة الطبيعية [62]. و تتأثر عملية الامتزاز بشكل عام

بالعديد من العوامل البيئية مثل كمية ونوع الأيونات ، درجة الحموضة في المحلول ،القوة الأيونية ،درجة الحرارة و نوع الصبغة [58,63,64]. إذ تلعب درجة الحرارة دورًا مهمًا في الامتزاز الديناميكي لأيونات المعادن ، وتحويل هياكل معقدات السطح واستقرار رواسب المعادن المختلفة [65].

لذلك فإن استخدام الطين ومواده من شأنه أن يحل مشاكل التخلص ، وكذلك الوصول إلى مواد أقل تكلفة عند معالجة المياه ، بسبب التكلفة المنخفضة لإنتاج الطين و ليس من الضروري تجديدها.و التي توفر المزيد من الفوائد باستخدام الطين كمادة مازة ، مع إبراز فعالية هذه المواد في إزالة الأصباغ العضوية والمعادن الثقيلة من النفايات والمياه [66].

## 2.I دراسة إحصائية :

الهدف من هذه الدراسة الإحصائية هو معرفة تطور عدد البحوث التي أجريت على الطين والتي أظهرت جميعها كفاءتها في إزالة التلوث اتجاه الأصباغ والمعادن الثقيلة ، وإظهار الاهتمام بهذه الدراسة على المستوى الوطني و دولي.



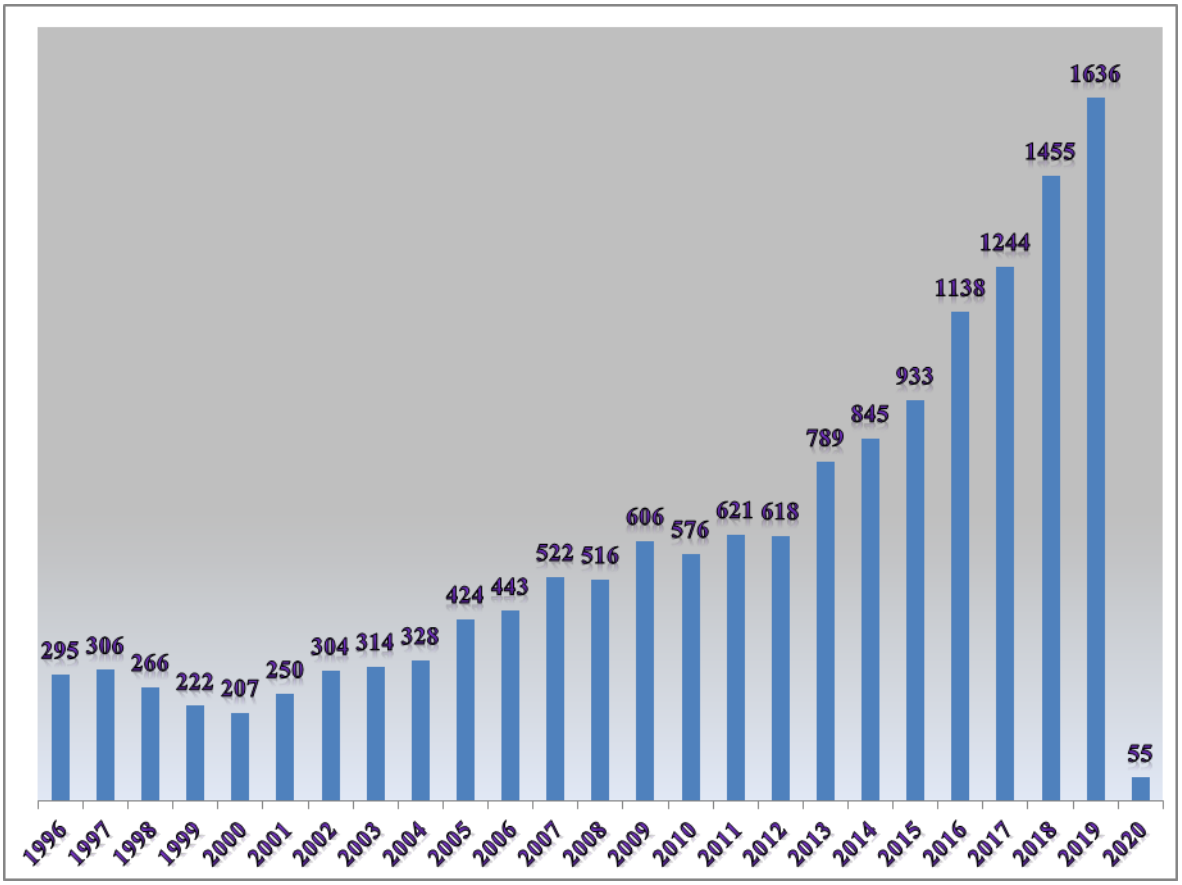

**صورة 1.I** منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1997 و 2021

(www.sciencedirect.com / Adsorption ; Mineral Clay ; Organic Compounds)

يوضح الرسمان البيانيان تطور عدد الدراسات (المقالات المنشورة) المتعلقة بالكلمات الرئيسية (الامتزاز - الطين المعدني - المركبات العضوية - المعادن الثقيلة) في الفترتين المبينتين في الرسم.

بمجموع 23840 و 14913 ورقة بحثية على التوالي ، يتضح جليا أن الباحثين يبدون اهتماما بحثيا بالغا لهذا المجال حيث ينبع هذا الاهتمام من أهمية هذا العائق الذي يواجهه العالم أجمع و 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 الانسان بكثرة في الحياة اليومية ، كما أن التعامل مع الملوثات العضوية مخبريا لا يتطلب تجهيزات معقدة على عكس المعادن الثقيلة.




**صورة 2.I** منحنى تغيرات دراسات بحثية بين 1996 و 2020

(www.sciencedirect.com / Adsorption ; Mineral Clay ; Heavy Metals)

## 3.I عرض لدراسات سابقة :

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

- **في عام 2014**، قام كل من J.Baliti وآخرون بدراسة إزالة أزرق المثيلين (BM) بواسطة الطين الطبيعي لتازة (Taza) في الوسط المائي ، حيث أنجزت هذه الدراسة لإزالة أزرق المثلين من على الطين الطبيعي مغربي الأصل المأخوذ من مدينة تازة. ولقد أثبتت الدراسة البنيوية أن هذا الطين يحتوي على تركيبة من الكاولينيت و سميكتايت وعناصر أخرى مثل كالكالسيت والكوارتز.

حيث يتغير لونه عند استخدام هذه الممتزات بنسبة 70٪ و يتأثر هذا الامتزاز بارتفاع درجة الحرارة ،وكذا درجة الحموضة ، سرعة التحريك والوقت المتبقي دون اللجوء إلى المعالجة الكيميائية باستخدام القاعدة (NaOH) وإضافة الأملاح ، بينما تتناقص مع المعالجة الحرارية والمعالجة الكيميائية بحمض النيتريك. وقد أظهرت نتائج المقارنة أن عملية الامتزاز تتخذ النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية ، وأن إيزوثيرم الموصوف لهذا الامتزاز يكون بواسطة نموذج لانغمير [67].

- **في عام 2017** ، قام كل من S.Bentahar وآخرون بدراسة إمتزاز أزرق المثيلين والبنفسج الكريستالي والأحمر الكونغو من البروتينات الثنائية والثلاثية مع الطين الطبيعي. ولقد تمت دراسة تأثير جميع المتغيرات على إمتزاز الأصباغ الثلاثة السابقةً : من تأثير النسبة المئوية ، وقت التلامس (20-120 دقيقة) ، التركيز الابتدائي للصبغة (100-600 ملغ / ل) ، درجة الحرارة ( 22 -50 درجة مئوية) ودرجة الحموضة لمحلول الصبغة (2-12). وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الامتزاز(BM ، CV ، CR) يعتمد بشكل كبير على التركيز الابتدائي للصبغة و درجة الحرارة ودرجة الحموضة في محلول.

ووصف نموذج الحركية من الدرجة شبه الثانية لعمليات هذا الامتزاز أنها كانت أكثر ملائمة، وقد أشير إلى أن ايزوتارم الامتزاز اتبع نموذج لانغمير ، وقد أظهر إمتزاز الأصباغ في الأنظمة الثنائية والثلاثية بكونه تلقائي وفيزيائي وماص للحرارة [68].

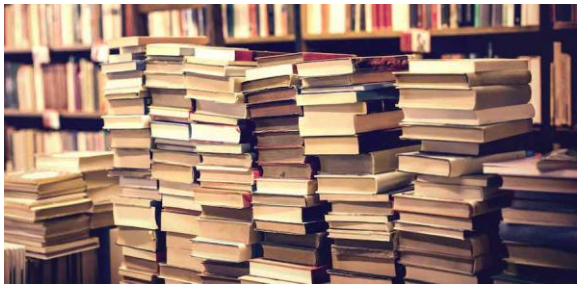
- **في 2018**، قام كل من K.Abida وآخرون بدراسة إمتزاز الأصباغ بالطين الخام وتعديله حيث تمت مقارنة أداء أنواع مختلفة من الطين (الخام والمعدل) لأن إمتزاز الأصباغ ينتمي إلى فئات مختلفة حسب الظروف التجارب مثل الأس الهيدروجيني ، درجة الحرارة ، حجم

الجسيمات والتركيز الابتدائي للصبغة ، قدم الطين المعدل مزيدًا من الكفاءة لإمتزاز الأصباغ [69].

- **في 2018**، قام كل من L.Mounia وآخرون بدراسة إزالة أزرق المثيلين (BM) من المحاليل المائية باستخدام عينة من الكاولينيت الجزائري الخام المستخدم كممتر منخفض التكلفة ، تؤخذ بعين الاعتبار تأثيرات الأس الهيدروجيني ، وقت التلامس ، تركيز الصبغة ودرجة الحرارة.

من نتائج حركية الامتزاز الموافقة لنموذج النوع الثاني، تم تحليل البيانات التجريبية بواسطة ايزوثيرم لانغمير ،حيث تبين أن أقصى سعة إمتزاز (BM ) على عينة الكاولين تساوي 52.76 ملغ / جرام عند T = 25 درجة مئوية ودرجة الحموضة( 0 – 6 ) انطلاقا من نتائج البيانات الديناميكية الحرارية المحسوبة يتبن أن هذا الامتزاز تلقائي وجيد في درجات حرارة أعلى [70].

# مراجع



**[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 Halim., P Conte., A Piccolo.," Potential availability of heavy metals to phyto extraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances ", Chemosphere 52 (2002) 26–75.

**[5]** R.Balasu bramanian, S.V Peruma, K Vijayaraghavan. ," Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian peat ", Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 2093–2099 .

**[6]**R.A.K Rao, M Kashifuddin., " Kinetics and isotherm studies of Cd (II) adsorption from aqueous solution utilizing seeds of bottlebrush plant (Callistemon chisholmii) " , Appl. Water Sci. 4 (2014) 371–383.

**[7]** Gabriel H., Hong J., (2008) " Decolouration of reactive blue dye KN-R ". Res J Appl Sci 3(3):216–224.

**[8]**Arivoli S.,Thenkuzhali M.,(2008) " Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon ". Electron J Chem 5:187–200.

**[9]** Aksu Z.,(2005) " Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review " . Process Biochem 40:997–1026.

**[10]** Zhao G., Jiang L., He Y., Li J., Dong H., Wang X., Hu W.,(2011) " Sulfonatedgraphene for persistent aromatic pollutant management ". Adv Mater 23:3959–3963.

**[11]** M.A Khan,M.K Uddin., R Bushra., A Ahmad.,S.A Nabi, " Synthesis and characterization of polyaniline Zr(IV) molybdo phosphate for the adsorption of phenol from aqueous solution, React. Kinet ". Mech. Catal. 113 (2014) 499– 517.

**[12]** V.K Gupta, R Kumar., A Nayak., T.A Saleh, M.A Barakat," Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review, Adv " . Colloid Interface Sci. 193 (2013) 24–34.

**[13]**Abd El-Latif M.M, El-Kady M.F, Ibrahim A.M, Ossman M.E ,(2010) " Alginate/polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor. J Am Sci 6:280–292.

**[14]**Kargi F., Ozmihci S., (2004) " Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs ". Enzym Microb Technol 35:267–271.

**[15]**Chen B., Hui C.W, McKay G.,(2001) " Pore surface diffusion modelling for dyes from effluent on pith ". Langmuir 17:740–748 .

**[16]** Menkiti M.C, Onukwuli O.D , (2011) " Studies on dye removal from aqueous media using activated coal and clay: an adsorption approach ". N Y Sci J 4:91–95.

**[17]** Robinson T., Chandran B., Nigam P., (2002) " Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw " . Water Res 36:2824–2830.

**[18]** Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., (2001)" Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative " . Bioresour Technol 77:247–253.

**[19]** Low K.S, Lee C.K , (1997) " Quaternized Rice husk as sorbent for Reactive dyes ". Bioresour Technol 61:121–125.

**[20]** Bello O.S, Ahmad M.A, Ahmad N., (2012a) " Adsorptive features of banana (Musa paradisiaca) stalk-based activated carbon for malachite green dye removal ". Chem Ecol 28:153–167.

**[21]** Bello O.S, Ahmad M.A, (2012b) " Coconut (Coco snucifera) shell based activated carbon for the removal of malachite green dye from aqueous solutions ". Sep Sci Technol 47:903–912.

**[22]** Din A.T.M, Hameed B.H , Ahmad A.L, (2009)" Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell ". J Hazard Mater 161:1522–1529

**[23]** Foo K.Y, Hameed B.H, (2009a) " Value-added utilization of oil palm ash: a superior recycling of the industrial agricultural waste ". J Hazard Mater 172:523–531.

**[24]** Hasan M.B, (2008) " Adsorption of reactive azo dyes on chitosan/oil palm ash composite adsorbent: batch and continuous studies ". MSc Thesis, Universiti Sains Malaysia.

**[25]** Bello O.S , (2013) " Adsorptive removal of Malachite Green with activated carbon prepared from oil palm fruit fibre by KOH activation and CO2 gasification ". S Afr J Chem 66:32–41.

**[26]** Bello O.S, Ahmad M.A, (2011a) " Adsorptive removal of a synthetic textile dye using coca pod husks ". Toxicol Environ Chem 93:1298–1308.

**[27]** Hameed B.H , (2009a) " Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions ". J Hazard Mater 161:753–759.

**[28]** Ahmad R., Kumar R., (2010) " Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste ". J Environ Manag 91:1032–1038.

**[29]** Baek M.H, Ijagbemi C.O, Oh S.J, Kim D.S, (2010)" Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean ". J Hazard Mater 176:820–828.

**[30]** Bello O.S, Ahmad M.A, (2011b) " Adsorption of dyes from aqueous solution using chemical activated mango peels. In: 2nd international conference on environmental science and technology (ICEST) ", vol 2, pp 108–113.

**[31]** Foo K.Y, Hameed B.H , (2009b) " Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste ". Adv Colloid Interface Sci 152:39–47.

**[32]**Yahaya N.E.M, Pakir M.F, Latiff M., Abustan I., Bello O.S , Ahmad M.A, (2010a)" Process optimisation for Zn(II) removal by activated carbon prepared from rice husk using chemical activation ". Int J EngTechnol 10:132–136.

**[33]**Yahaya N.E.M, Pakir M.F, Latiff M., Abustan I., Bello O.S, Ahmad M.A, (2010b)" Effect of preparation conditions of activated carbon prepared from rice husk by CO2 activation for removal of Cu(II) from aqueous solution ". Int J Eng Technol 10:47–51.

**[34]**Yahaya N.E.M, Pakir M.F, Latiff M., Abustan I., Bello O.S, Ahmad M.A, (2010b) " Effect of preparation conditions of activated carbon prepared from rice husk by CO2 activation for removal of Cu(II) from aqueous solution ". Int J Eng Technol 10:47–51.

**[35]**Yahaya N.E.M, Pakir M.F, Latiff M., Abustan I., Bello O.S, Ahmad M.A, (2011a)" Adsorptive removal of Cu(II) using activated carbon prepared from rice husk by ZnCl2 activation and subsequent gasification with CO2 ". Int J Eng Technol 11:207–211.

**[36]**Yahaya N.E.M, Pakir M.F, Latiff M., Abustan I., Bello O.S, Ahmad M.A, (2011b)" Fixed bed column study for Cu(II) removal from aqueous solutions using rice husk based activated carbon ". Int J Eng Technol 11:248–252.

**[37]**Bello O.S, Semire B., (2012)" Equilibrium, kinetic and quantum chemical studies on the adsorption of Congo red using Imperatacy lindrica leaf powder activated carbon ". Toxicol Environ Chem 94:1114–1124.

**[38]** Adsorption theory, concepts and models, in: W.J .Weber Jr , F.L.Slejko M, Dekkar, (Eds.), " Adsorption Technology: A Step by Step Approach to Process Evaluation and Application ", Inc., New York, 1985, pp. 1–35.

**[39]** Zakaria R.M, Hassan I., El-Abd M.Z, El-Tawil Y.A, (2009)" Lactic acid removal from wastewater by using different types of activated clay. In: Thirteenth international water technology conference (IWTC) ", Hurghada, vol 13, pp 403–416.

**[40]** Joan R.S, Wu F.C, Tseng R.L, (1997) " The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions ". Environ Technol 18:525–531.

**[41]** Markovska L., Meshko V., Noveski V., Marinovski M., (2001) " Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns ". J Serb ChemSoc 66:463–475.

**[42]** Chen B., Hui C.W, McKay G., (2001)" Pore surface diffusion modelling for dyes from effluent on pith ". Langmuir 17:740–748.

**[43]** Chen Y.M, Tsao T.M, Wang M.K , (2011)" Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano-clays. In: International conference on environment science and engineering, IPCBEE, vol 8 ". IACSIT Press, Singapore, pp 252–254.

**[44]** Purkait M.K , Maiti A., Das Gupta S., De S., (2007)" Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration ". J Hazard Mater 145:287–295.

**[45]**Abd El-Latif M.M, El-Kady M.F, Ibrahim A.M, Ossman M.E (2010)" Alginate/polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor ". J Am Sci 6:280–292.

**[46]** Malik P.K, (2004) " Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics ". J Hazard Mater 113:81–88.

**[47]** Nakagawa K., Namba A., Mukai S.R, Tamon H., Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., (2004)" Adsorption of phenol and reactive

dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes ". Water Res 38:1791–1798.

**[48]**Tanthapanichakoon W., Ariyadejwanich P., Japthong P., Nakarawa K., Mukai S.R, Tamon H., (2005)" Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires ". Water Res 39:1347–1353.

**[49]** Valix M., Cheung W.H, McKay G., (2004)" Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high Ash raw bagasse for acid dye adsorption ". Chemosphere 56:493–501.

**[50]** Joo J.B, Park B., Yi J., (2009) " Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporoussilicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution ". J Hazard Mater 168:102–107.

**[51]** Sheng G., Dong H., Li Y., (2012) " Characterization of diatomite and its application for the retention of radio cobalt: role of environmental parameters ". J Environ Radioact 113:108–115.

**[52]** B.M Das, " Introduction to Geotechnical Engineering, first ed ", Cram101 Inc., Publication and services, 2012.

**[53]** Guggenheim S., Martin R.T, (1995) " Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees ". Clay Clay Miner 43:255–256.

**[54]** R.L McConnell, D.C Abel," Environmental Geology Today, first ed., Jones and Bartlett Publication, 2015.

**[55]** G Crini., P.M Badot," Sorption Process and Pollution, Conventional and NonConventional Sorbents for Pollutant Removal From Wastewaters ", Presses Univ. Franche-Comté, 2010.

**[56]**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.

**[57]**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.

**[58]** 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.

**[59]** Sheng G., Shen R., Dong H., Li Y., (2013) " Colloidal diatomite, radionickel, and humic substance interaction: a combined batch, XPS, and EXAFS investigation ". Environ Sci Pollut Res 20:3708–3717.

**[60]**Miller A., (2010) " Homogenized be haviour from increasingly heterogeneous systems: uranium transport experiments at the intermediate scale ". Doctoral dissertation, Colorado School of Mines.

**[61]** Miller A.W, Wang Y., (2012) " Radionuclide interaction with clays in dilute and heavily compacted systems: a Critical Review ". Environ Sci Technol 46:1981–1994.

**[62]** Parekh N.R, Poskitt J.M, Dodd B.A, Potter E.D, Sanchez A.,(2008) " Soil microorganisms determine the sorption of radionuclides within organic soil systems ". J Environ Radio act 99(5):841–852.

**[63]** Rao S.M, Thyagaraj T., (2007)" Role of direction of salt migration on the swelling behaviour of compacted clays ". Appl Clay Sci 38(1–2):113–129.

**[64]**Sheng G.D, Yang S.T, Sheng J., Hu J., Tan X., Wang X.K, (2011)" Macroscopic and microscopic investigation of Ni(II) sequestration on diatomite by batch, XPS and EXAFS techniques ". Environ Sci Technol 45:7718–7726.

**[65]** Yang S., Hu J., Chen C., Shao D., Wang X., (2011b)" Mutual effect of Pb (II) and humic acid adsorption onto multiwalled carbon nanotubes/poly(acrylamide) composites from aqueous solution ". Environ Sci Technol 45:3621–3627.

**[66]** Yang S., Sheng G., Tan X., Hu J., Du J., Montavon G., Wang X., (2011a) " Determination of Ni(II) uptake mechanisms on mordenite surfaces: a combined macroscopic and microscopic approach ". Geochim Cosmochim Acta 75:6520–6534.

**[67]** BALITI J., ASNAOUI A., ABOUARNADASSE S., (2014). " International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE) ISSN ", 2349-2163.

**[68]** Bentahar .S, Dbik .A , El Khomri M. , El Messaoudi N., Lacherai A., (2017)." Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with naturalclay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic ". J. Environmental Chemical Engineering ,5,5921-5932.

**[69]** Abida K., Munawar I., Anum J., Kiran A., Zill-i-Hum N., Haq Nawaz B., Shazia N., (2018)." Dyes adsorption using clay and modified clay: A review ". J. Molecular Liquids 256 ,395- 407.

**[70]** Mouni L., Belkhiri L., Bollinger J., Bouzazad A., Assadi A., Tirri A., Dahmoune Madani .k, Remini H., (2018) ." Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies ". Applied Clay Science 153, 38-45.

# الفصل الثاني

## الامتزاز

## 1.II. مقدمة :

غالبًا ما تستخدم المواد الصلبة لاستخراج مواد معينة من المحاليل الغازية أو السوائل في عمليات التبييض أو التنقية ، هذه العملية المعروفة بإسم علاج الإمتزاز، تعتمد على نقل تفضيلي للمواد من مرحلة الغاز أو السائل على سطح الركيزة الصلبة.

وتعتبر ظاهرة الإمتزاز أداة مفيدة لتنقية وفصل أي مادة غير مرغوب فيها (شوائب) ، حيث تطبق في الصناعات المختلفة (البترولية ، الكيميائية ، الدوائية ، إلخ) ، وتساهم في حل مشاكل التلوث بما في ذلك المياه ، وقد أجريت الكثير من البحوث لتطوير بدائل جديدة لتصنيع واستخدام مواد مازة اقتصادية مثل المواد الطبيعية أومن المنتجات الثانوية أو النفايات الصناعية التي تتطلب القليل من المعالجة ، وهناك عدة تطبيقات لهذه المواد في معالجة المياه مثل نشارة الخشب والأطيان المعدنية.

وفقا للويبر وموريس، 1963"أي مادة صلبة هي مادة مازة محتملة" ، لكننا نبحث لاستغلاله من خلال تضخيمه باستخدام مادة مسامية عالية.

## 2.II. تعريف الإمتزاز:

هو ظاهرة سطحية تلقائية لتكثيف وتجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات مادة معينة حرة أو ذائبة في السائل أو الغاز وتسمى بالمادة الممتزة (adsorbat)، على سطح صلب مسامي يدعى المادة المازة (adsorbent) مكونا طبقة جزيئية رقيقة واحدة على سطحه فيسمى في هذه الحالة الإمتزاز أحادي الجزيئة Adsorption unimoléculaire، أو عدة طبقات أي يكون السمك بعدد الجزيئات فيسمى في هذه الحالة إمتزاز متعدد الجزيئة Adsorption multimoléculaire ، وهذا ناتج عن القوى الناشئة بين المادة الممتزة والسطح الماز فيزيائية كانت أو كيميائية مثل روابط فاندرفالس ، الروابط الهيدروجينية ، والقوى الكهربائية الساكنة وغيرها ، إذ تعتمد درجة الإمتزاز على العلاقة بين مساحة السطح للمادة المازة وطبيعة وحجم المادة الممتزة ، ومن أفضل المواد المازة استعمالا الفحم المنشط ، السيليكا جال ، الأطيان المعدنية.

وترافق عملية الإمتزاز تناقص في الطاقة الحرة $(\Delta G)$ للسطح الماز و الأنتروبي $(\Delta S)$ لان الجزيئات المادة الممتزة مقيدة بالسطح الماز وهذا ما يترتب عنه نقص في الأنتالبي $(\Delta H)$ حسب العلاقة الترموديناميكية التالية عند درجات حرارة معينة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \textbf{1-II}$$

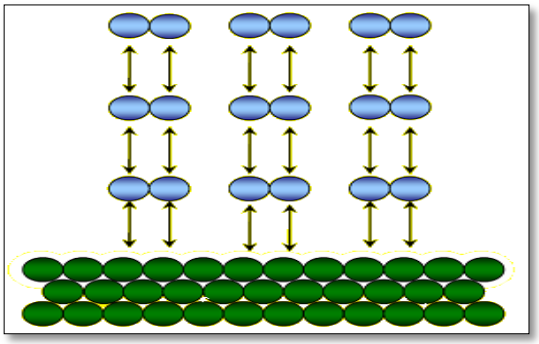
فمن خلال العلاقة نجد أن الأنتالبي يكون سالبا ومنه فعملية الإمتزاز ناشرة للحرارة لكن هناك أنواع أخرى من الإمتزاز ماصة للحرارة [2,1].

## 3.II. أنواع الإمتزاز:

يصنف الإمتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى الناشئة بين المادة الممتزة وطبيعة السطح الماز الصلب سواءا كانت هذه القوى روابط ضعيفة مثل فاندرفالس أو قوية كالروابط الكيميائية فضلا عن طبيعة النشاط الالكتروني للسطح ، وعليه يمكن تصنيفه إلى نوعين [3،4].

### 1.3.II. الإمتزاز الفيزيائي :

يحدث هذا النوع من الإمتزازعلى سطوح بعض المواد الخاملة نظرا لتشبع ذراتها الكترونيا، نتيجة للروابط التي ترتبط بها هذه الذرات مع الجزيئات أو الايونات التي تمتز على سطح الذرات المجاورة للمادة نفسها بقوى تجاذب طبيعية فيزيائية ضعيفة أو ما تسمى بروابط فاندرفالس( Vander Walles force)، ونجد هذا النوع من الإمتزاز في أغلب الأحيان في الأنظمة غير القطبية ، فهو يحدث بكفاءة عالية في ظروف اعتيادية ودرجات حرارة منخفضة وبدلك فان طاقة تنشيطه منخفضة [5].

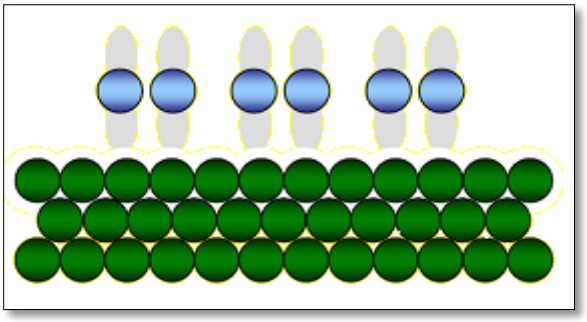


**الصورة 1.II** مخطط الإمتزاز الفيزيائي

### 2.3.II. الإمتزاز الكيميائي :

يحدث هذا النوع من الإمتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا ، إذ تميل إلى تكوين روابط تساهمية مع الذرات أو الجزيئات أو الايونات التي تمتز على السطح ، حيث تحدث تفاعلات كيميائية مشكلة مركب كيميائي على سطوح المواد الصلب ، وتشمل على تبادل أو مشاركة الالكترونات بين السطح الماز والمادة الممتزة، وفي بعض الأحيان يحدث انتقال كامل للالكترونات

(حيث تفقد الذرة الكتروناتها إلى السطح الماز وتتحول إلى أيون موجب على السطح الصلب أو أن يفقد السطح الماز الكتروناته إلى المادة الممتزة ويتحول إلى أيون موجب) حيث يحتاج إلى طاقة تنشيط كبيرة.



**الصورة 2.II** مخطط الإمتزاز الكيميائي

## 4.II. مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الإمتزاز الكيميائي :

في دراسات الامتزاز مهما يكن تطبيقه من المناسب معرفة طبيعة هذا الامتزاز إن كان فيزيائيا أم كيميائيا أو إن كان في بعض الحالات كلاهما ، في الجدول أسفله قمنا بتلخيص أهم الفروقات بين نوعي الامتزاز ينبغي التنبيه أنه لا تزال في بعض الفروقات المذكورة اختلافات بين الكثير من المراجع.

**جدول 1.II** نقاط الاختلاف بين الإمتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي

| الامتزاز الفيزيائي | الامتزاز الكيميائي |
|---|---|
| الروابط بين المادة الممتزة والسطح المازعبارة عن روابط طبيعية ضعيفة | الروابط بين المادة الممتزة والسطح الماز عبارة عن روابط كيميائية قوية تتضمن انتقال الالكترونات |
| غير انتقائي (non-selective) | انتقائي (selective) |
| الطاقة الحرارية للإمتزاز 40 kj/mol | الطاقة الحرارية للإمتزاز تتراوح بين 40-400 kj/mol |
| يكون لحظي ولا يحتاج إلى وقت كبير للوصول إلى حالة الاتزان (قد يحدث في جزء بالمائة من الثانية) | يحتاج الوقت الكافي لحدوث التفاعل أي يمكن أن يكون سريع أو بطيء |

| | |
|---|---|
| يتم بطريقة انعكاسية | لا يتم بطريقة انعكاسية فالطبقة الممتزة لا يمكن إزالتها بالطرق العادية إلا بالمعالجة الكيميائية |
| يحدث في درجات حرارة تقل أو تقترب من درجات غليان المادة الممتزة | يحدث في درجات حرارة تزيد عن درجات غليان المادة الممتزة |
| يحدث عند درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع | يحدث عند درجات حرارة عالية ويقل بزيادتها |
| يحدث على كامل مساحة السطح التبادل | يحدث فقط في المسافات الفعالة |
| تتكون طبقة أو عدة طبقات جزيئية على السطح الماز | تتكون طبقة جزيئية واحدة كحد أقصى |

## II.5. العوامل المؤثرة في الإمتزاز:

تعتمد عملية الإمتزاز على عدة عوامل أهمها :

### II.5.1. طبيعة ومساحة السطح الماز :

يعتبر الإمتزاز من الظواهر السطحية التي تعتمد على مساحة السطح المعرض للامتزاز، فإذا كانت مساحة السطح كبيرة فان الفعالية تزيد ، بالإضافة إلى حجم وتوزيع المسامات على السطح من حيث الانتظام والتجانس وعدمه ، كما يعتمد على حجم الجزيئة الممتزة وأشكال المسام ومقاساتها، كما يتأثر الإمتزاز بشحنة السطح والشحنة الغالبة عليه لوجود المجاميع القطبية على السطح.

ومن الجدير بالذكر أن مساحة سطح الجسم الماز يصعب تعيينها ، وقد اصطلح على اعتبار أن كتلة الماز هي مقياس للمساحة المتاحة.

### II.5.2. طبيعة المادة الممتزة :

تلعب الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة الممتزة دورا مهما خلال إمتزازها على السطح الصلب في تحديد كفاءة الإمتزاز والتداخل مع سطح المادة المازة ، فمن بين هذه الخواص نجد على سبيل المثال الشكل والحجم و الإستقطابية وكذا توفر المجاميع الفعالة ، ويعتبر الوزن الجزيئي من العوامل الرئيسية التي تؤثر على الإمتزاز، وقد يؤدي هذا التفاوت في الصفات لاسيما في الأنظمة

متعددة المكونات إلى تنافس على مواقع الإمتزاز وبالتالي حدوث إمتزاز انتقائي لمكونات دون الأخرى.

### II.3.5. درجة الحرارة :

مثل أي اتزان فإن عملية الاتزان تتأثر بدرجة الحرارة ، حيث أن عملية الإمتزاز باعثة للحرارة ما لم ترافقها عملية الامتزاز أو انتشار داخل مسامات السطح الصلب وبشكل عام فان 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 إدا كانت علية الإمتزاز ماصة للحرارة فان زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى اختراق الجزيئات الممتزة للسطح الصلب بنسبة أكبر وبذلك تزداد سرعة انتشارها فيه يتبعها زيادة الإمتزاز. فبزيادة درجة الحرارة يكون الإمتزاز كيميائي في حين خفضه يكون الإمتزاز فيزيائي.

### II.4.5. تركيز المادة الممتزة :

إن زيادة تركيز المادة الممتزة يودي إلى زيادة انتشارها على السطح الماز وبذلك زيادة الكمية الممتزة (النسبة بين كمية الممتزة (مليغرام) إلى وزن المادة المازة (غرام)) ، وفي هذه الحالة سيكون الزمن اللازم للوصول إلى الاتزان أطول.

### II.5.5. درجة الحموضة pH :

يعتبر الرقم الهيدروجيني عامل أساسي في حدوث الإمتزاز وهذا لأنه يؤثر مباشرة على حالة الشحنة في كل من المادة الممتزة والسطح الماز، فمن المعروف أن السطوح غير المتجانسة تحتوي على مواقع موجبة الشحنة وأخرى سالبة لذا فان تغيير الحامضية يؤثر على عملية التجاذب والتنافر في هذه المواقع، كما قد يؤثر على تأين المادة الممتزة إن هذه العوامل تؤثر في الكمية الممتزة.

### II.6.5. سرعة الرج :

تعتبر سرعة الرج عامل مهم في عملية الإمتزاز حيث تساهم في توزيع المادة الممتزة على السطح الماز حيث تحدد الحد الأقصى للامتزاز [6].

## II.6. آلية الإمتزاز:

عملية الإمتزاز ناتجة بشكل عام عن قوى كيميائية وفيزيائية متعددة التي تحدث وذلك في حالة الإمتزاز الصلب السائل وهذا ما يميز لنا عدة آليات للامتزاز نذكر منها :

### II.6.1. قوى فاندرفالس:

تجاذب ثنائي القطب ثنائي القطب يحدث بين الذرات أوالجزيئات بفضل الاضطرابات الكهربائية منخفضة الشدة ، هذا النوع من القوى له أهمية كبيرة وذلك في إمتزاز المركبات العضوية ويعرف بإمتزاز التبادل الأيوني [7].

### II.6.2. قوى كولوم :

هي قوى إلكتروستاتيكية ناتجة من اختلاف الشحنة (متعاكسة) بين السطح الصلب المشحون والمادة الممتزة يمكن أن تكون الشحنة سطحية نتيجة الاستبدال متماثل أو إضافة بروتون أو نزع بروتون من المجموعات الوظيفية السطحية تحت تأثير درجة الحموضة. ويتجلى هذا النوع من القوة بشكل رئيسي في إمتزازالأيونات غيرالعضوية والجزيئات العضوية المتأينة يعرف الإمتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي [8].

### II.6.3. الروابط الهيدروجينية :

هي رابطة تنتج بين الجزيئات (intermoléculaire) وذلك بين ذرة الهيدروجين أقل كهروسالبية (électronégativité) وأكثر كهروسالبية ،ويعرف الإمتزاز باستعمال الزوج الكتروني [9].

## II.7. ايزوتارم الإمتزاز:

ايزوتارم هو العلاقة بين متغيرين في عملية أو تفاعل عند درجة حرارة ثابتة ، حيث يعطي معلومات عن كمية المواد التي سيتم امتزازها لمجموعة معينة من متغيرات الحالة (التركيز C ودرجة الحرارة T عند التعامل مع إمتزاز المحاليل) وهو تمثيل بياني للكمية الممتزة بوحدة الكتلة أو وحدة المساحة بدلالة تركيز المادة الممتزة عند ثبوت درجة الحرارة في حالة الاتزان ، حيث من الممكن وصف تفاعلات بين الممتز/الماز من خلال دراسة تأثير التركيز الابتدائي للذوبان على قدرة إمتزاز المادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة.

يمكن حساب الكمية الممتزة بوحدة الكتلة وفقًا للمعادلة التالية :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \textbf{2-II}$$

حيث :

**$q_e$ :** الكمية الممتزة في ملغ من المادة الممتزة في كل جرام من المادة المازة (ملغ/غرام).

**$C_0$** : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ملغ/لتر).

**$C_e$** : تركيز المادة المتبقية عند الاتزان (ملغ/لتر).

**V** : حجم المادة الممتزة (لتر).

**m** : كتلة المادة المازة (غرام).

وقد تم تطوير العديد من النماذج الرياضية لوصف تفاعلات الممتز/الماز. وفي دراستنا ، استخدمنا ثلاث نماذج ، نموذج فريندليش(Freundlich ) ونموذج لونغمير(Langmuir) ونموذج تيمكن (Temkin).

### 1.7.II. نموذج فريندليش :

في 1895، اقترح العالم (Boedecker) معادلة تجريبية تصف ايزوتارم الإمتزاز حيث افترض أن سطح المادة المازة غير متجانس مع توزيع الطاقة غير الموحد لمواقع الإمتزاز على السطح عند درجة حرارة معينة وهي معادلة تكتب على الشكل غير الخطي كالتالي :

$$q_e = k_f . C_e^{\frac{1}{n}} \quad \textbf{3-II}$$

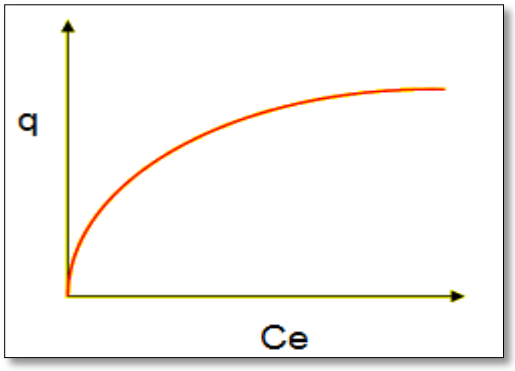
حيث :

**$q_e$** : كمية الإمتزاز (ملغ/غرام).

**$K_f$:**ثابت فريندليش الذي يعبر عن تقارب الإمتزاز.

**$C_e$** : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (ملغ/لتر).

**1/n** : سعة الامتزاز.



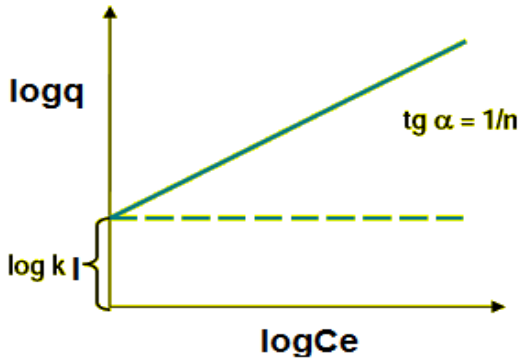

**الصورة 3.II** منحنى لنموذج فريندليش الكمية الممتزة بدلالة التركيز عند الإتزان

يمكن كتابة الثوابت $K_f$ و **1/n** من الشكل الخطي التالي :

**4-II**

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n}\ln C_e$$

إن ارتفاع في قيمة $K_f$ له أهمية في قدرة الإمتزاز للسطح الماز الصلب.




**الصورة 4.II** التمثيل الخطي لمعادلة فريندليش

- **1=(n/1)** : ايزوتارم خطي من النمط**C**.
- **1<(n/1)** : ايزوتارم مقعر من النمط **S**.
- **1>(n/1)** : ايزوتارم محدب من النمط **L**.
- **1>>(n/1)** : ايزوتارم من النمط **H**.

### 2.7.II. نموذج لانغمير:

في عام 1916، نشر ايرفينغ لانغمير نموذجا جديدا للإيزوتارم الذي حمل اسمه ، وهو الأكثر استخداما لقياس كمية الممتز-الماز كوظيفة للضغط الجزئي في وقت ودرجة حرارة معينة وخاصة في الإمتزازالكيميائي حيث يتم التعبير عن نموذج Langmuir بالمعادلة التالية :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \textbf{5-II}$$

حيث :

$\mathbf{K_L}$ : ثابت لونغمير.

$\mathbf{q_m}$ : أعظم كمية من الإمتزازللمادة الممتزة على السطح الماز (ملغ/غرام).

### 3.7.II. نموذج تيمكن Temkin :

يعتمد على أن حرارة الإمتزاز تختلف خطيا مع درجة التداخل قد يكون هذا الاختلاف متعلقا بتجانس السطح أو بالتفاعلات الجانبية بين الجزيئات الممتزة وتمثل بالمعادلة التالية :

$$q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e \qquad \textbf{6-II}$$

حيث : $RT/b = \beta$

T : درجة الحرارة المطلقة بالكلفن (K).

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

b:هو ثابت تيمكن المرتبط بحرارة الإمتزاز (جول/ملغ)**[12،11،10،4]**.

## 8.II. حركية الإمتزاز:

تجعل من الممكن تحديد الوقت اللازم لإعداد التوازن بين السطح الماز و الممتزات ، كما يفسر آلية الإمتزاز بين الطورين السائل والصلبة وقد تم تطوير عدة نماذج حركية لوصف حركية الإمتزاز ولتحديد طبيعة التفاعلات في إمتزاز الصلبة - السائل.

وفي هذه الدراسة ، تم اختيار ثلاثة نماذج حركية لدراسة السلوك الحركي للملوثات على سطح الطين ، نذكر منها: النموذج الحركي الزائف من الرتبة الأولى، والنموذج الحركي الزائف من الرتبة الثانية ونموذج الانتشار.

### II.8.1. نموذج شبه الدرجة الأولى :

تم اقتراح هذا النموذج الحركي من قبل لونغمير، حيث افترض إن سرعة الإمتزاز في وقت t تتناسب مع الفرق بين الكمية الممتز عند الاتزان وذلك في وقت t.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1.(q_e - q_t) \qquad \textbf{7-II}$$

حيث :

$\mathbf{q_t}$ : الكمية الممتزة في الوقت tب(ملغ/غرام).

$\mathbf{q_e}$ **:** الكمية الممتزة عند الاتزان ب (ملغ/غرام).

$\mathbf{K_1}$**:** ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الأولى ($min^{-1}$).

بعد التكامل ، تصبح المعادلة السابقة :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln K_1 t \qquad \textbf{8-II}$$

### II.8.2. نموذج شبه الدرجة الثانية:

هذا النموذج يجعل من الممكن وصف حركية الإمتزاز عن طريق الاعتراف بالامتزاز السريع في الذوبان في مواقع الطاقة العالية و الإمتزاز البطيء نسبيا على مواقع منخفضة الطاقة.

يتم التعبير عن النموذج الحركي الزائف وفقًا للمعادلة التالية :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{9-II}$$

حيث :

$\mathbf{K_2}$ : ثابت سرعة النظام الحركي الزائف من الدرجة الثانية ثابت ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

بعد التكامل ، تصبح المعادلة السابقة :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \textbf{10-II}$$

يمكن تحديد كمية الممتزات $\mathbf{q_e}$ و ثابت السرعة $\mathbf{K_2}$ من حساب الميل وتقاطع مع محور التراتيب في منحنى $\mathbf{t/q_t}$ بدلالة الزمن **t**.

### 3.8.II. نموذج انتشار داخل الجسيمات Intra-particular Diffusion :

نموذج نشر الجسيمات أو نموذج ويبر وموريس يفترض أن عملية الانتشار هي الخطوة الوحيدة التي تتحكم في الإمتزاز حيث يعبر عنه رياضيا كما يلي :

$$q_t = K_3 t^{0.5} + C \qquad \textbf{11-II}$$

حيث :

$\mathbf{K_3}$ : ثابت سرعة انتشار الجسيمات.

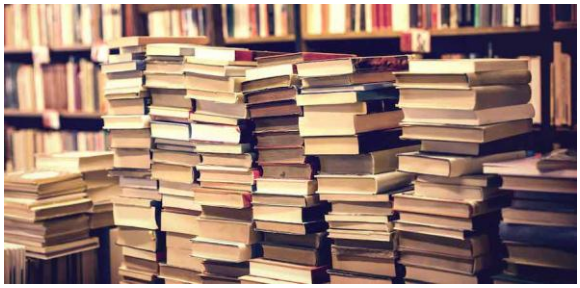
**C** : ثابت.

يمكن تحديد قيم $\mathbf{K_3}$ والثابت **C** من حساب الميل وتقاطع التراتيب من منحنى qt بدلالة $t^{0.5}$ [14,13].

## 9.II. تطبيقات الإمتزاز:

- عمليات الإمتزاز مفيدة في إجراء الحفز غير المتجانس.
- الكروماتوغرافيا : هي تقنية تستخدم لفصل محتويات المحلول عن طريق عملية الإمتزاز جزئي أو اختياري ، تعتمد على سرعة ومدى الإمتزاز على سطح الماز، وتختلف باختلاف مكونات الخليط الموجود في المحلول.
- التبادل الأيوني.
- تحليل المياه.
- المواد المبللة للأسطح والمنظفات الصناعية: تستخدم المواد المبللة للأسطح الصلبة للمساعدة في انتشار السائل خاصة الماء على سطح كاره للماء.
- صمد المياه (الأقمشة التي لا ينفد منها الماء) [15].

# مراجع



## المراجع بالعربية:

**[1]**أ.د.محمد مجدي واصل ،" أسس كيمياء السطوح"،الأكاديمية الحديثة للكتاب ، الكتاب الجامعي، مكتبة هبة النيل العربية للنشر والتوزيع.الطبعة 2007.

**[2]**أ.د.محمد مجدي عبد الله .واصل ، " كيمياء الحفز والسطوح " ، جامعة الأزهر،2004.

**[3]** قدوري زيدان خلف .، عبد القادر محمد عبد القادر.، علاء عبد الكريم إبراهيم .، " إزالة التلوث بالبنزالديهايد من المياه الصناعية باستخدام بعض المواد الطبيعية " ، منشورات الجريدة العراق الوطنية للكيمياء (Iraqi National Journal Chemistry)،2017.

**[7]** د.حسن أحمد شحاتة ، " كيمياء السطوح والحفز " ، دار الفجر للنشر والتوزيع.

**[8]** د . نصر الحايك ، " مدخل إلى كيمياء المياه " ، منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجية ، 2017.

**[9]** د. جمال عطية ، " إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية " ، دكتوراه جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، صفحة21 ، 2018.

## المراجع بالأجنبية:

**[4]** Adsorption at the Solid/Gas Interface ،University Mari Curie Skolodoweskiej,Lublin,1944.

**[5]**Moulay Rachid . Babaa," Contribution à L'étude De L'adsorption Physique De Gaz sur Les Nanotubes De Carbone mono- et multi parois" ,Docteur, Université Henri Poincaré ,Nancy – 1,2004.page 4et 5.

**[6]**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.

**[10]** Charles H. Giles and DAVID Smith., " A General Treatment and Classification of Solute Adsorption Isotherm", University of strathclyde. Glasgow G1,Scotland.1973.

**[11]**Nesamalar Kantasany and Siti . Mariam Sumari ," Equilibrium and Thermodynamic Studies of Anionic Dyes Removal by an Anionic Clay-Layered Double Hydroxide", Malaysian Journal of Analytical Sciences,Selangor,Malaysia,2016.page 362.

**[12]** Javier Paul., Montalvo Andia., Lidia Yokoyama., and Luiz Alberto Cesar . Teixeira," Study of the Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Boron Removal from Waters with Commercial Magnesium Oxide ",International Journal of Chemical Engineering (Hindawi),2018 ,page 4.

**[13]**Xiaol Yuan., Wentang Xia., Juan An., Jianguo Yin., Xuejiao Zhou and Wenqiang Yang ," Kinetic and Thermodynamic Studies on the Phosphate Adsorption Removal by Dolomite Mineral". Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry.2015.page 2.

**[14]** Yadam Guo and Yuan yuan . Liu." Adsorption Properties of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Thermal Modified Rectorite" .Journal of Dispersion Science and Technology.Lincoln.2015 page 1356.

**[15]** Stéphanie Marsteau et Nicole Pellieux." Traitement Des Gaz Dangereux Capté Sur Les Lieux De Travail" .Institut National de Recherche et de sécurité.2006 page 4,5.

# الفصل الثالث

## الخطة التجريبية

في هذا الفصل ، نقدم التقنيات وكذلك البروتوكولات والأجهزة المستخدمة لتنقية وتفعيل وتوصيف الطين المعدني لولاية غرداية ، نقوم أولا بوصف البروتوكولات التجريبية المستخدمة لإعداد وتوصيف الصلصال المعني ، ثانيا يتم دراسة تأثير العوامل الفيزيائية و الكيميائية الرئيسية المثلى مثل الوقت المستغرق ، كتلة الممتزات ، درجة الحرارة ، سرعة الرج ، التركيز الأولي للصبغة ودرجة الحموضة في المحلول.

## 1.III وصف منطقة الدراسة :

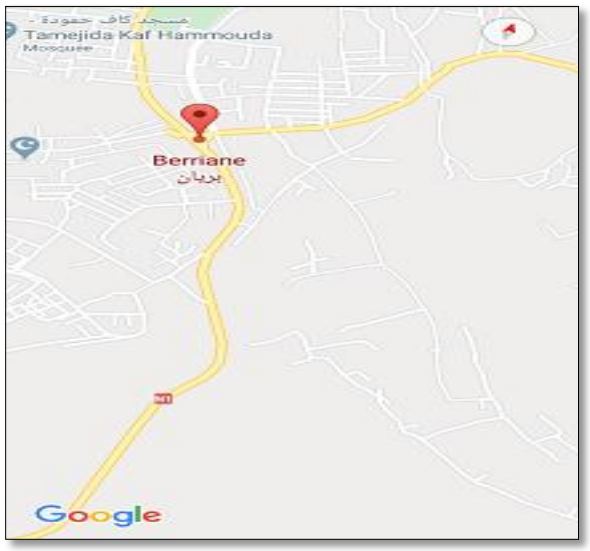
### 1.1.III الموقع الجغرافي لولاية غرداية :

يحد ولاية غرداية شمالا: ولاية الجلفة و ولاية الأغواط ، جنوبا: ولاية تمنراست ، شرقا: ولاية ورقلة ، غربا: ولاية البيض و ولاية أدرار[1].

**الصورة 1.III** الموقع الجغرافي على GPS لولاية غرداية

### 2.1.III مكان أخذ عينة :

أخذت عينة الطين من منطقة بريان ببلدية بريان ولاية غرداية ، وذلك وفق الإحداثيات التالية ( 32°50' 37''' N 3°46'52''' ) والموضحة في الشكل التالي :




**الصورة 2.III** الموقع الجغرافي على GPS لمكان أخذ العينة

## 2.III. تحضير و خصائص المادة المازة (الطين):

### 1.2.III تحضير الطين المدروس :

للحصول على طين معدني ذو قطر محدد (2 ميكرومتر) أو 5 ميكرومتر كما في حالتنا ، قمنا باستخدام طريقة Méthode de Pipette والتي تعتمد في أساسها النظري على قانون ستوكس (Stockes) وهذا ما أقره المؤتمر الدولي لعلوم الأرض ، أما الأساس العملي لهذه الطريقة فيكمن في تقدير التغيير في تركيز المزيج عند عمق ثابت من الزمن اللازم t لسقوط حبيبة ما على عمق L والذي يبينه قانون ستوكس [2] :

$$t_1 = \frac{L}{3600} r^2 \qquad \textbf{(1.III)}$$

حيث :

- $t_1$ : الزمن اللازم لسقوط الحبيبة (الثانية).
- L : عمق سقوط الحبيبة من السطح (سم).
- r : نصف قطر الحبيبة (ميكرومتر).

هذه المعادلة تسمح لنا بحساب الزمن اللازم لسقوط الحبيبة من الطين ذات قطر أقل من 5 ميكرومتر.

**الأجهزة والمواد المستعملة :**

- ✓ جهاز الرج المغناطيسي.
- ✓ جهاز الترشيح تحت الفراغ.
- ✓ فرن (Etuve).
- ✓ خراطيش تصفية تجارية مصنوعة من (Polypropylène) ذات الشفرة (A4260270P) ذو قطر ($5\ \mu m$).
- ✓ مخبار مدرج (1ل).
- ✓ ماصة سعتها 10مل.
- ✓ جهاز الطرد المركزي.
- ✓ ميزان الكتروني حساس.
- ✓ ماء أوكسيجيني ($H_2O_2$) (6%).
- ✓ محلول نترات الفضة ($AgNO_3$).

**طريقة العمل :**

من أجل الحصول على الطين المعدني نمر على ثلاث مراحل أساسية وهي :

- **المرحلة الأولى : الترشيح**

الهدف من هذه الخطوة هو التخلص من الجسيمات الصلبة الكبيرة التي يبلغ قطرها أعلى من 5 ميكرومتر وتتم هذه المرحلة على عدة مراحل :

- تم خلط كمية من الطين الخام مع كمية من الماء ثم نمرر الخليط على خراطيش تصفية قطرها 5 ميكرومتر.
- تم ترك الخليط المتحصل عليه ليترسب لفترة معينة ، ثم يتم نزع الماء و تجفيف الطين الناتج في الفرن عند 105 درجة مئوية.

- **المرحلة الثانية : المعالجة الكيميائية**

- الغرض من هذه العملية هو التخلص من المركبات مثل الكربونات والمواد العضوية ، أكاسيد فلزية وهيدروكسيدات و تتم المعالجة الكيميائية على النحو التالي :

- بعد وزن 100غرام من الطين المجفف نضيف إليه الماء المقطر و يترك لفترة ثم نرشحه تحت الفراغ نقوم بهذه العملية مرتان.
- يتم معالجة هذه العينة بحجم 60 مل من الماء الأوكسيجيني ($H_2O_2$) (6%) مع التحريك لمدة 10 دقائق وهذا من أجل التخلص من المواد العضوية.
- يتم تسخين الخليط الناتج على طبق ساخن عند 80 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة حتى انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون ($CO_2$) الناتج عن أكسدة المادة العضوية ، وتعاد هذه العملية مرتين.
- يتم معالجة الطين بحجم 25 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (حيث نأخذ تركيز1مل من حمض الهيدروكلوريك و9.5 مل ماء مقطر ذو pH = 4.6 ) لإزالة الكربونات ثم إضافة الماء مقطر حتى حجم 1000 مل و يخلط المجموع لأكثر من ساعة.

لضمان عدم وجود كلوريد في الطين ، يتم اختبار مياه الغسيل بمحلول نترات الفضة المخففة $AgNO_3$.

**المرحلة الثالثة : التجفيف**

- باستخدام جهاز الطرد المركزي يتم غسل الطين ثلاث مرات بالماء المقطر بسرعة دوران 4500 دورة/دقيقة لمدة 10 دقائق ، ثم يجفف الطين المتحصل عليه في الفرن عند 105 درجة مئوية.

**الصورة 3.III** جهاز الطرد المركزي Sinal TD4A

## 2.2.III خصائص الطين :

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

يقيس التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء الإثارة الاهتزازية للذرات المحيطة بالروابط التي توحدهم ، المنطقة تحت الحمراء المركزية التي أطوالها الموجية تتراوح من 2.5 إلى 16 ميكرو متر (656 إلى 4000 سم$^{-1}$) ، عادة ما يتم استكشافه فامتصاص الأشعة تحت الحمراء سوف تهتز مختلف الروابط الكيميائية عن طريق تغيير المسافات بين الذرات وزوايا الروابط و هناك وضعان للاهتزاز :

1) اهتزازات الاستطالة تسمى اهتزازات التكافؤ، تحدث عندما تقترب ذرتان بشكل دوري أو تتحرك بعيدًا على طول محورها المشترك ، عادة ما تتم ملاحظة هذه الاهتزازات في مجال الطاقة العالية.
2) اهتزازات الانحناء تتوافق مع تعديل زاوية الاتصال ، هناك أربعة اهتزازات محتملة (هزاز، مقص، هز ولف) ، فيما يتعلق بعملنا استخدمنا هذه التقنية لتحديد وجود أو عدم وجود المواد العضوية في المواد الطينية وكذلك وجود مجموعات الكربونات المحتملة [3].

لجمع أطياف الأشعة تحت الحمراء ، تم خلط حوالي 1ملغ من العينة مع 300ملغ من KBr المجفف للحصول على حبيبات ، تم الحصول على الكريات بعد الضغط 70 kN.

- **سعة التبادل الكاتيوني CEC :**

هي أكبر كمية من الكاتيونات القادرة على التبادل حيث تخرج الايونات من على سطح الغرويات للتربة وعادة ما يحل محلها بعض الكاتيونات الأخرى وتسمى عملية الإحلال هذه بتبادل الكاتيونات ، حيث أن هذه الأخيرة والتي يمكن إحلالها بكاتيونات أخرى على مواقع التبادل تدعى متبادلة ، حيث تقاس (بالملي مكافئ /100 غرام تربة) أو (بالسنتيمول/كغ) ، ويرمز لها بال CEC وهي تختلف من تربة لأخرى بحسب التركيب الميكانيكي والمعدني للتربة ونوعية الغرويات ونسبتها ، وكذلك بحسب درجة حموضة التربة [4,5].

تحدد قيمة CEC بالعلاقة التالية :

$$CEC = \frac{(C_0 - C_e)V100}{mM} \quad \textbf{(3.III)}$$

حيث :

- $C_0$ : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ملغ/ل).
- $C_e$ : تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (ملغ/ل).
- V : حجم المحلول (مل).
- m : كتلة عينة الطين (ملغ).
- M : الكتلة المولية للصبغة (جرام/مول).

بعد وزن 50 ملغ من الطين نقوم بسكبه في 25 مل من محلول أزرق المثيلين تركيزه 200 ملغ/ل ونضعه فوق جهاز الرج ليرج لمدة 30 د على سرعة 50 دورة/الدقيقة ، بعد ذلك ندخلها لجهاز الطرد المركزي لمدة 5 دقائق بسرعة 2500 دورة/دقيقة.

**الصورة 4.III** العينة المحضرة قبل إدخالها الطرد المركزي

ثم يتم تمريرها على جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية ثم نسجل الامتصاصية.

**الصورة 5.III** العينة بعد إخراجها من جهاز الطرد المركزي

**الصورة 6.III** مقياس طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-visible SP-UV300SRB

## 3.III إمتزاز صبغة أزرق المثلين (Bleu de méthylène) :

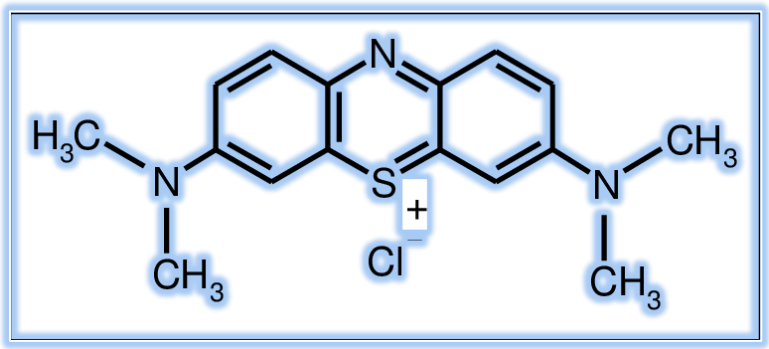
❖ اختيار الأصبغة :

يعود سبب اختيار هذه الأصباغ إلى وجود الخصائص التالية [6].

- الذوبانية المرتفعة في الماء.
- درجة التبخر تكون ضعيفة.
- إمكانية التحليل بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ( UV-visible).
- كثرة استعمالها في المصانع و المخابر.

### 1.3.III التعريف والبنية :

وتدعى أيضا تترا مثيل ثايونين كلوريد وهي عبارة عن صبغة كاتيونية (قاعدية) ، فهي مركب كيميائي حلقي غير متجانس [7]. وله البنية التالية :




**الصورة 7.III** التركيب الكيميائي لصبغة أزرق المثيلين

### 2.3.III خصائصها :

يتميز أزرق المثيلين بخصائص كيميائية وفيزيائية نلخصها في الجدول التالي :

**الجدول 1.III** الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأزرق المثيلين [8]

| | |
|---|---|
| **الاسم النظامي** | Bis (diméthylamino)-phenothiazin-5-ium-3,7-chloride |
| **الصيغة الجزيئية** | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ |
| **الكتلة الجزيئية** | 319.85 غرام/ مول |
| **درجة الانصهار** | 190 درجة مئوية |
| **الذوبانية (20°C)** | 50 غرام/ل في الماء<br>10 غرام/ل في الايثانول |

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

**تحضير المحلول الأم :**

**الأجهزة والمواد المستعملة :**

- ✓ ميزان الكتروني حساس.
- ✓ ملعقة.
- ✓ بيشر سعته 100مل.
- ✓ حوجلة سعتها 500مل.
- ✓ صبغة أزرق المثيلين.
- ✓ ماء مقطر.
- ✓ مخلاط مغناطيسي.
- ✓ جهاز مسخن مغناطيسي.
- ✓ قمع.

**طريقة العمل :**

من اجل تحضير محلول أم تركيزه 500 ملغ/ ل نتبع الخطوات التالية :

- تم وزن 250 ملغ من الصبغة ثم يتم وضعها في بيشر.
- تم إضافة ثلث كمية الماء المقطر في البيشر ونرج قليلا إلى أن تمتزج.
- تم سكب محتوى البيشر في الحوجلة بواسطة قمع ونكمل كمية الماء المتبقية وصولا إلى خط العيار مع وضع قبل ذلك المخلاط المغناطيسي.
- تم وضعها على جهاز المسخن ويترك إلى أن تذوب الصبغة كليا.

**الصورة 8.III** صورة تعبيرية للمحلول الأم تركيزه 500 ملغ/ل

**طريقة المعايرة بواسطة مطيافية UV-visible :**

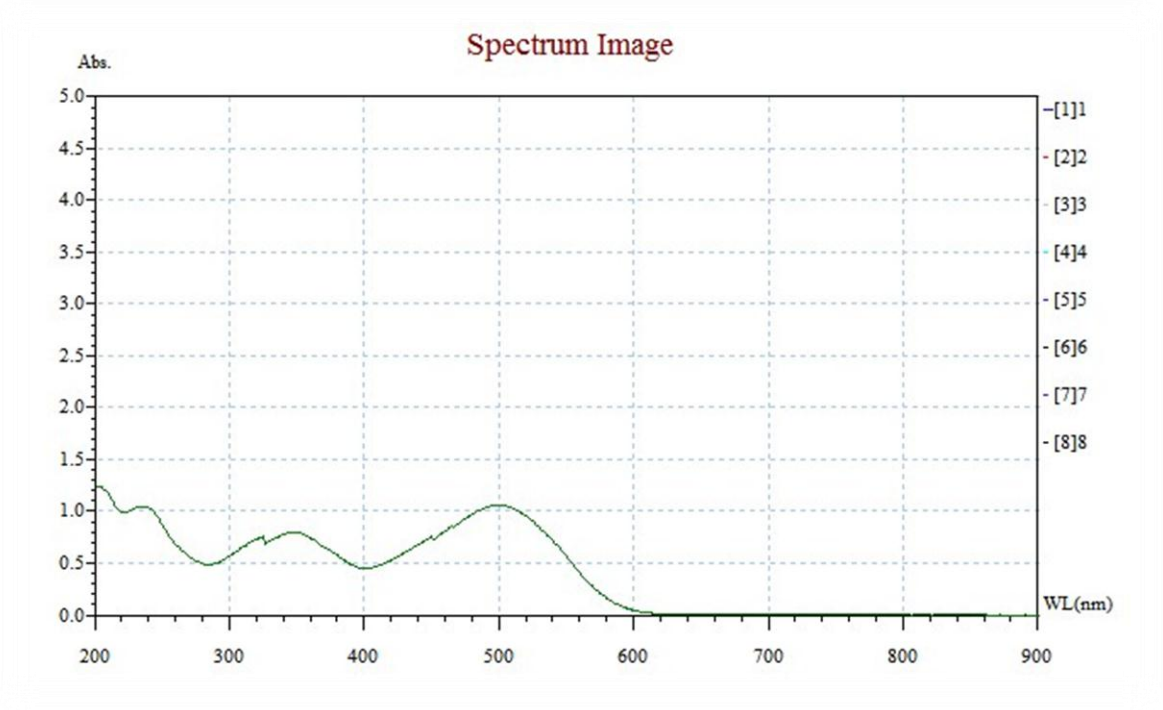
**الأجهزة والمواد المستعملة** :

- ✓ محلول أزرق المثيلين تركيزه 500 ملغ/ل (المحلول الأم).
- ✓ ماصة 1مل.
- ✓ الإجاصة.
- ✓ بيشر سعته 25مل.
- ✓ جهاز UV-visible.
- ✓ ماء مقطر.

**طريقة العمل :**

- تم أخذ 1مل من محلول الأم ونضعها في بيشر.
- تم إضافة القليل من الماء المقطر من اجل تخفيفه.
- تم تمريرها عل جهاز UV-visible من اجل قياس الطول الموجي الأعظمي ( $\lambda max$) وذلك عند طول موجي في المجال بين 500 و 700 نانومتر.

وتم تسجيل المنحنى التالي :




**الصورة 9.III** منحنى طول الموجة الأعظمي لأزرق الميثلين (أصلي)

**منحنى المعايرة للصبغة :**

تم تحضير محاليل مخففة ذات تراكيز من 1 إلى 11 ملغ/ل وذلك انطلاقا من محلول الأم (تركيزه 500 ملغ/ل) حسب قانون التمديد ($C_1V_1=C_2V_2$) ، ثم يتم تحليها بواسطة جهاز الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وهكذا ننشئ خط المعايرة الذي يمثل الامتصاصية (Abs) بدلالة التركيز $C_e$ الصورة (9.III)، وبالتالي الامتثال لقانون *بير لامبرت* الذي يربط العلاقة بين الامتصاص وسمك العينة و تراكيز الأنواع الماصة وتكون العلاقة كالتالي :

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon C l \qquad \textbf{(4.III)}$$

.يمثل اللوغاريتم العشري $Log10(I_0/I)$ الامتصاصية

حيث :

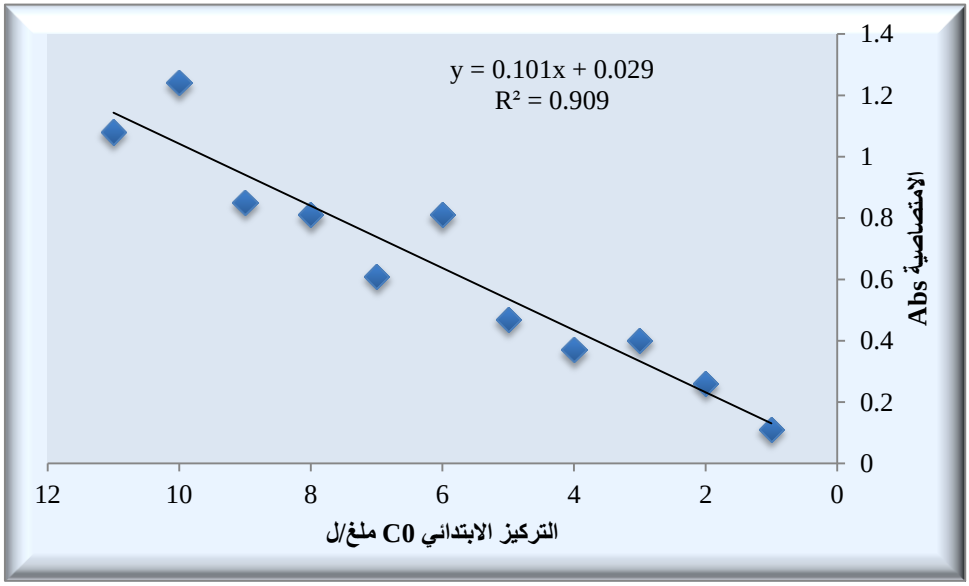
- ε : معامل الامتصاصية الجزيئية (ل/مول.سم).
- C : التركيز الماص.
- L : سمك الخلية (سم).
- $I_0$ : شدة الحزمة الضوئية الصادرة.
- I : شدة الحزمة الضوئية أحادي الطور الموجي الساقط.

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

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

**الجدول 2.III** قيم الامتصاصية للتراكيز المخففة

| $C_0$(ملغ/ل) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Abs** | 0.11 | 0.26 | 0.4 | 0.37 | 0.47 | 0.81 | 0.61 | 0.81 | 0.85 | 1.24 | 1.08 |




**الصورة 10.III** منحنى المعايرة لأزرق المثيلين (BM) عند 664 نانومتر (أصلي)

### 4.3.III تجارب الامتزاز :

**الأجهزة والأدوات المستعملة :**

- ✓ 10بيشرات سعتها 25مل.
- ✓ محرك كهربائي مغناطيسي.
- ✓ ماصة 1ملل و 10مل.
- ✓ إجاصة.
- ✓ خلاط مغناطيسي.
- ✓ طين غرداية.
- ✓ جهاز قياس الطيف المغناطيسي UV-visible.
- ✓ جهاز الطرد المركزي.
- ✓ أنابيب اختبار.
- ✓ محلول الأم للصبغة.
- ✓ ماء مقطر.

**طريقة العمل :**

- تم وزن 50 ملغ من الطين النقي على حسب عدد التجارب الموجودة.
- تم تحضير محاليل حجمها 25مل بتراكيز مختلفة من الصبغة وذلك انطلاقا من محلول الأم حسب قانون التمديد ونكمل الباقي ماء مقطر.
- تم وضع البيشرات على جهاز الخلط الكهربائي مع ضبطه على سرعة 350 دورة/الدقيقة ثم نسكب الطين في كل بيشر لمدة 30 دقيقة.
- بعد انتهاء الوقت المطلوب نسكب محتوى البيشر في أنابيب الاختبار ثم نضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة 5 دقائق و2500 دورة/الدقيقة.
- بعد إخراجها من الجهاز نمررها على جهاز UV-visible ونقيس الامتصاصية عند $\lambda_{max}$=660 نانومتر.

باستخدام معادلة منحنى شاهد نقوم بحساب التركيز المتبقي والتي تكون كالتالي :

$$C_e = \frac{(Abs - 0.029)}{0.101} \qquad \textbf{(5.III)}$$

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \textbf{(6.III)}$$

حيث :

- $q_e$ : الكمية الممتزة عند الاتزان (ملغ/غرام).
- $C_0$ : التركيز الابتدائي للصبغة (ملغ/ل).
- $C_e$ : تركيز الصبغة في الطور المائي عند الاتزان (ملغ/ل).
- V : حجم المحلول (ل).
- m : كمية الطين في المحلول (ملغ).

ومن خلال النتائج المتحصل عليها (الجدول (1.III) في الملحق1) يمكننا رسم منحى الكمية الممتزة بدلالة التركيز الابتدائي $f(C_0) = q_e$.

معيار آخر يستعمل أيضا بكثرة في مجال تصفية المحاليل المائية وهو يعبر على نسبة مقدار إزالة مادة ملوثة بالنسبة لتركيزها الابتدائي ألا وهو المرود و الذي يبين كمية أو نسبة الصبغة المنزوعة من المحلول بواسطة الطين ونعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad \textbf{(7.III)}$$

حيث :

- $C_0$ : التركيز الابتدائي للصبغة (ملغ/ل).
- $C_e$ : تركيز الصبغة عند الزمن t.

### 5.3.III تأثير الزمن على الامتزاز صبغة أزرق المثلين :

دراسة إمتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تأثير وقت الاتصال لتحديد نمذجة حركيات الامتزاز. في هذه الدراسة تم استخدام التركيز الأمثل للإمتزازات المحددة سلفا (أزرق المثيلين) وتم تنفيذ سلسلة من التجارب على فترات زمنية مختلفة ومحددة بدقة ( 10د - 105د) ثم يتم إدخالها إلى جهاز الطرد المركزي ومن ثم تمريرها على جهازUV-visible وندون قيم الامتصاصية الجدول (2.III) في الملحق1.

حيث تكون شروط هذه التجربة كما يلي :

- سرعة التحريك : 331.08 دورة في الدقيقة.
- حجم محلول الصبغة : 25 مل.
- كتلة الممتزات : 10.2 ملغ.
- درجة حرارة المحلول : 16 درجة مئوية.
- درجة الحموضة في محلول الصبغة : 7.4.
- التركيز الابتدائي للصبغة : 195.8 ملغ/ل.

### 6.3.III تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة باستخدام مسخن وميزان الحرارة للوصول إلى القيمة المطلوبة (32.4، 35.4 ، 50 ، 56 و61 درجة مئوية) ، وتم تنفيذ التجربة من خلال إضافة وزن 10.2ملغ من الطين في حجم معين من الصبغة عند التركيز المذكور سلفا على محفز الخليط في 331.08 دورة في الدقيقة في الوقت المقدر ب 56.01 دقيقة. الجدول (3.III) في الملحق1.

وهذا من أجل دراسة تأثير درجة الحرارة أو ما تسمى بالدراسة الترموديناميكية حيث أن ظاهرة الامتزاز مصحوبة دائما بعملية حرارية التي يمكن أن تكون ناشرة للحرارة (exothermique) ($\Delta H<0$) أو ماصة لها (endothermique) ($\Delta H > 0$). تم تأثير درجة الحرارة على إمتزاز صبغة (BM) وفقا لدرجة الحرارة المطلقة ، حيث تتمثل المعاملات الحرارية الديناميكية في : حرارة الامتزاز ($\Delta H$) و الأنتروبي ($\Delta S$).

المنحني Ln Kd = f (1 / T) والذي يستخدم لحساب الأنتالبي القياسي ($\Delta H°$) والأنتروبي القياسي ($\Delta S°$) الذي يستخرج من محور التراتيب ، بواسطة هذين اثنين يمكن حساب الأنتالبي الحر للإمتزاز ($\Delta G$) في درجات حرارة مختلفة باستخدام المعادلات التالية [10]:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \qquad \textbf{(8.III)}$$

حيث :

- ΔH : التغير في الأنتالبي (جول/مول).
- ΔS : التغير في الانتروبي (جول/مول.كلفن).
- ΔG : التغير في الأنتالبي الحر (جول/مول).

حيث أن التغير في الأنتالبي الحر يفسر دالة الثابت Kd .

$$\Delta G = \Delta G° + R \times T \times Ln(Kd) \quad \textbf{(9.III)}$$

Kd ثابت يساوي :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \textbf{(10.III)}$$

حيث :

- qe : كمية الصبغة الممتزة عند الاتزان بوحدة الكتلة (ملغ/جرام).

عند التوازن $\Delta G = 0$ إذن :

$$\Delta G = -R \times T \times Ln(K_d) \quad \textbf{(11.III)}$$

ومن جهة أخرى :

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad \textbf{(12.III)}$$

ومنه :

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \textbf{(13.III)}$$

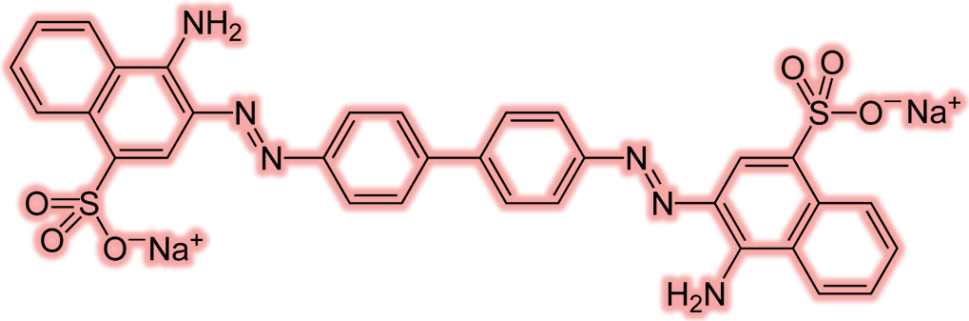
حيث :

- T: درجة حرارة الامتزاز (كلفن).
- R: ثابت الغازات المثالية (8.314 جول/مول.كلفن).

## 4.III إمتزاز صبغة أحمر الكونغو (Rouge Congo):

### 1.4.III تعريف الصبغة وبنيتها [11]:

هي أحد الأصباغ الآزو السالبة وهي عبارة عن ملح الصديومي تتميز بحساسيتها لتغير الأس الهيدروجيني (pH) حيث أن لونها الأحمر ثابت في المجال (5- 10) ويتغير إلى الأزرق في الوسط الحمضي (pH<5). وله البنية الجزيئية التالية :




**الصورة III.11** البنية الكيميائية لأحمر الكونغو

### III.2.4 خصائصها :

تتميز بالخصائص الفيزيائية والكيميائية التي نلخصها في الجدول التالي :

**جدول III.3** الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأحمر الكونغو[12]

| | |
|---|---|
| **الاسم النظامي** | Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique |
| **الصيغة الجزيئية** | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ |
| **الكتلة المولية** | 696.663 غرام/المول |
| **درجة الانصهار** | 360 درجة مئوية |
| **الذوبانية (20°C)** | 25 غرام/ل في الماء<br>جد ذواب في الكحول |

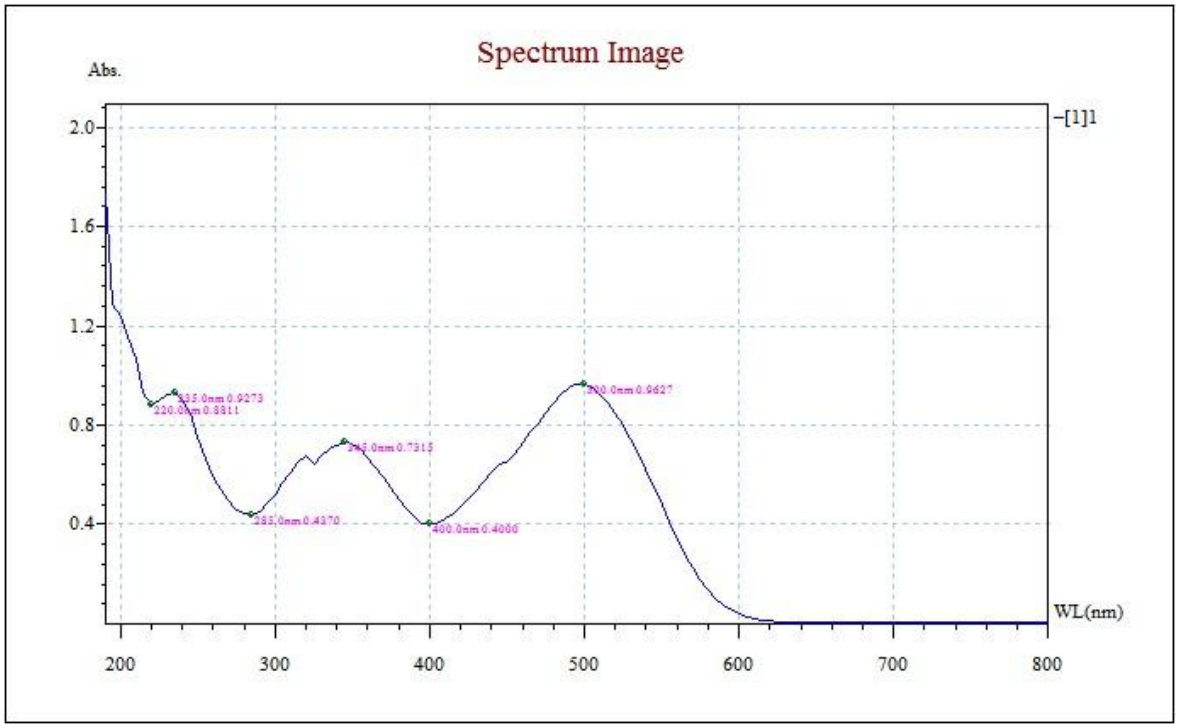
### III.3.4. تحضير محلول المعايرة (éthanolage) :

- **تحضير محلول الأم :**

نفس البروتوكول السابق الأمر نفسه ينطبق على هذه الصبغة.

- **طريقة المعايرة بواسطة مطيافية UV-visible:**

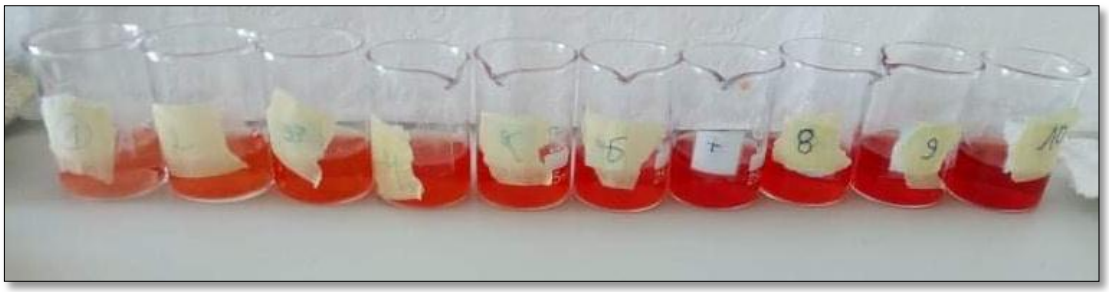
نفس البروتوكول ، حيث تم تسجيل المنحنى التالي :




**الصورة 12.III** منحنى طول الموجة الأعظمي لأحمر الكونغو (أصلي)

### منحنى المعايرة للصبغة :

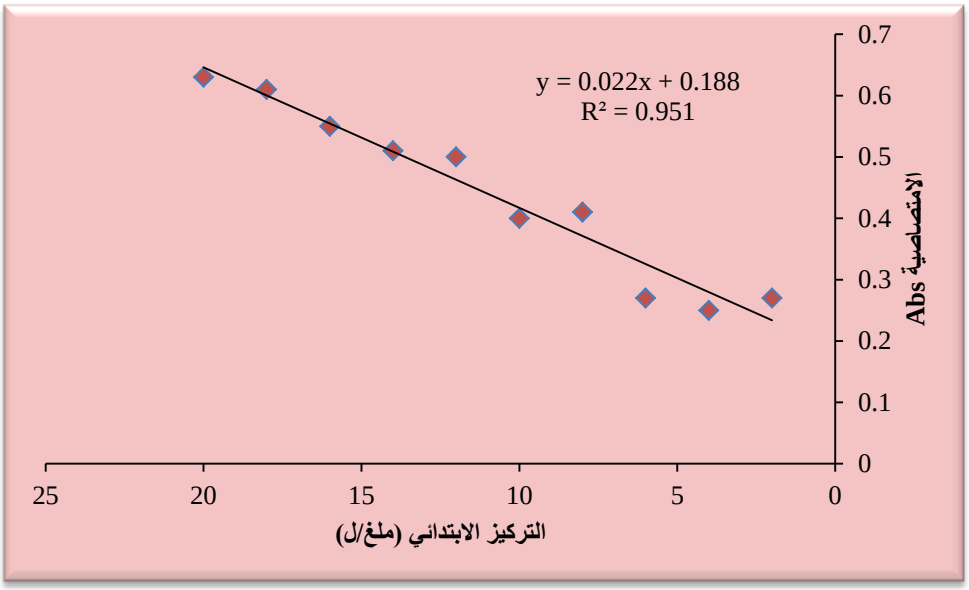
تم تحضير محاليل مخففة ذات تراكيز من (2 إلى 70ملغ /ل) وذلك انطلاقا من محلول الأم (تركيزه 500ملغ/ل) حسب قانون التمديد ($C_1V_1=C_2V_2$) ، ثم يتم تحليلها بواسطة جهاز الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وهكذا ننشئ خط المعايرة الذي يمثل الامتصاصية (Abs) بدلالة التركيز $C_e$ الصورة (12.III).



**الصورة 13.III** تجربة المعايرة لأحمر الكونغو

**الجدول 4.III** قيم الامتصاصية للتراكيز المخففة

| $C_0$ (ملغ/ل) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Abs** | 0.27 | 0.25 | 0.27 | 0.41 | 0.40 | 0.50 | 0.51 | 0.55 | 0.61 | 0.63 |




**الصورة 14.III** منحنى المعايرة لأحمر الكونغو(CR) عند 500 نانومتر( أصلي)

**تجارب الامتزاز :**

نفس البروتوكول السابق.

باستخدام معادلة منحنى الشاهد نقوم بحساب التركيز المتبقي والتي تكون كالتالي :

$$C_e = \frac{(Abs - 0.320)}{0.010} \qquad \textbf{(14.III)}$$

ومن ثم حساب الكمية الممتزة وإيجاد الكمية العظمى .

ومن خلال النتائج المتحصل عليها (الجدول (4.III) في الملحق1 ) يمكننا رسم منحى الكمية الممتزة بدلالة التركيز الابتدائي $f(C_0)=q_e$.

### 4.4.III. تأثير الزمن على الامتزاز أحمر الكونغو :

دراسة إمتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تأثير وقت الاتصال لتحديد نمذجة حركيات الامتزاز وفي هذه الدراسة تم استخدام التركيز الأمثل للإمتزازات المحددة سلفا (أحمر

الكونغو) وتم تنفيذ سلسلة من التجارب على فترات زمنية مختلفة ومحددة بدقة (10د - 105د) ثم يتم إدخالها إلى جهاز الطرد المركزي ومن ثم تمريرها على جهازUV-visible وندون قيم الامتصاصية الجدول (5.III) في الملحق1.

حيث تكون شروط هذه التجربة كما يلي :

- سرعة التحريك : 50 دورة في الدقيقة.
- حجم محلول الصبغة : 25 مل.
- كتلة الممتزات : 10ملغ.
- درجة حرارة المحلول : 16 درجة مئوية.
- درجة الحموضة في محلول الصبغة : 7.4.
- التركيز الابتدائي للصبغة :103.84 ملغ/ل.

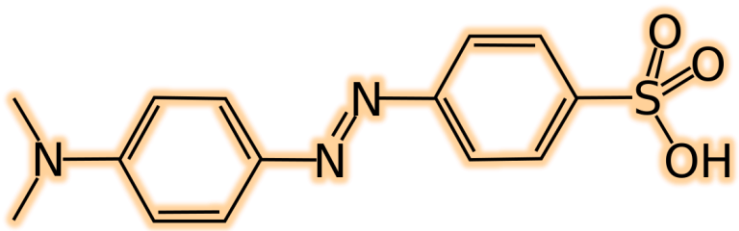
### 5.4.III. تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة باستخدام حرارة لوحة و ميزان الحرارة للوصول إلى القيمة المطلوبة (20.2 ،35 ، 40 ،54 و60.8 درجة مئوية). تم تنفيذ التجربة من خلال إضافة وزن 10ملغ من الطين في الحجم معين من الصبغة عند التركيز المذكور سلفا على محفز الخليط في50 دورة في الدقيقة في الوقت المقدر ب 59.99 دقيقة. .الجدول (6.III) في الملحق1.

## 5.III صبغة المثيل البرتقالي (Méthyle Orange) :

### 1.5.III تعريف الصبغة وبنيتها :

المثيل البرتقالي أو كما هو معروف بهيليانتين (heliantina) وهو عبارة عن مركب أزودري بالإضافة إلى أنه ملح الصوديوم يستخدم كمؤشر للصبغة درجة الحموضة [13].




**الصورة 15.III** الصيغة الكيميائية للمثيل البرتقالي

### 2.5.III خصائصها :

تتميز بالخصائص الفيزيائية والكيميائية التي نلخصها في الجدول التالي :

**جدول 5.III** الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمثيل البرتقالي[14]

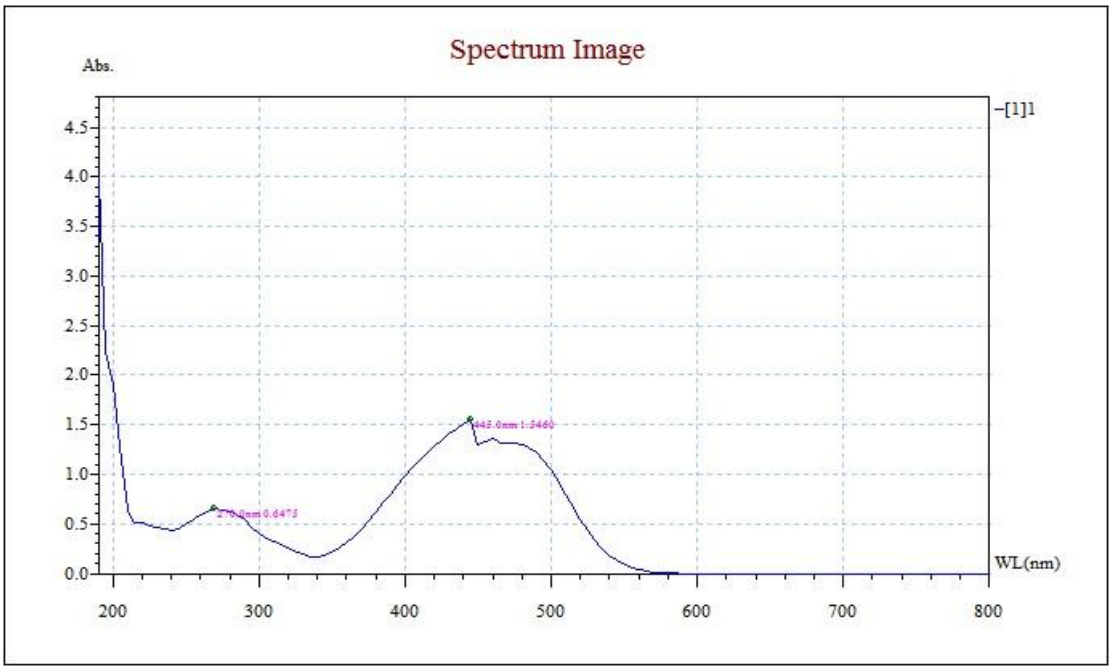
| | |
|---|---|
| **الاسم النظامي** | Sodium 4-[(4-dimethylamino)phenyldiazenyl]benzensulfonate |
| **الصيغة الجزيئية** | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ |
| **الكتلة المولية** | 327.33 غرام/مول |
| **درجة الانصهار** | 300 درجة مئوية |
| **الذوبانية(20°C)** | 0.5جرام/100مل في الماء الساخن ولا يذوب في إيثيل إيثر |

### 3.5.III تحضير محلول المعايرة (étalonnage) :

- **تحضير محلول الأم :**

نفس البروتوكول السابق الأمر نفسه ينطبق على هذه الصبغة.

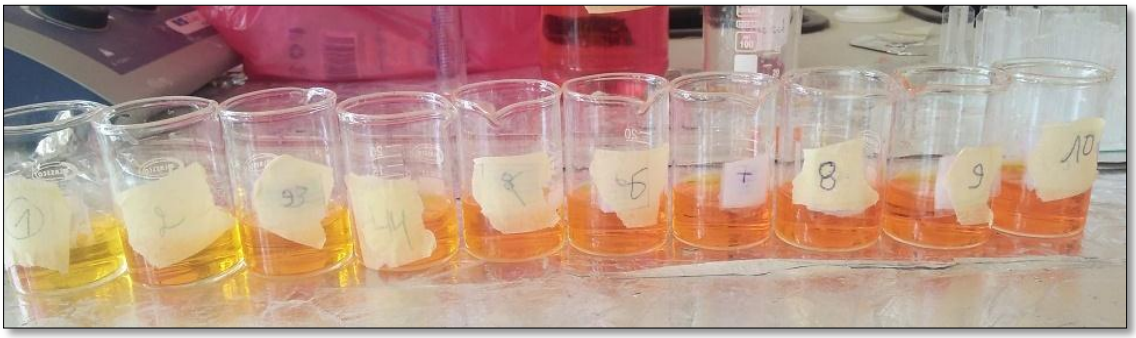
- **طريقة المعايرة بواسطة مطيافية UV-visible :**




**الصورة 16.III** منحنى طول الموجة الأعظمي لبرتقالي الميثلين (أصلي)

### منحنى المعايرة للصبغة :

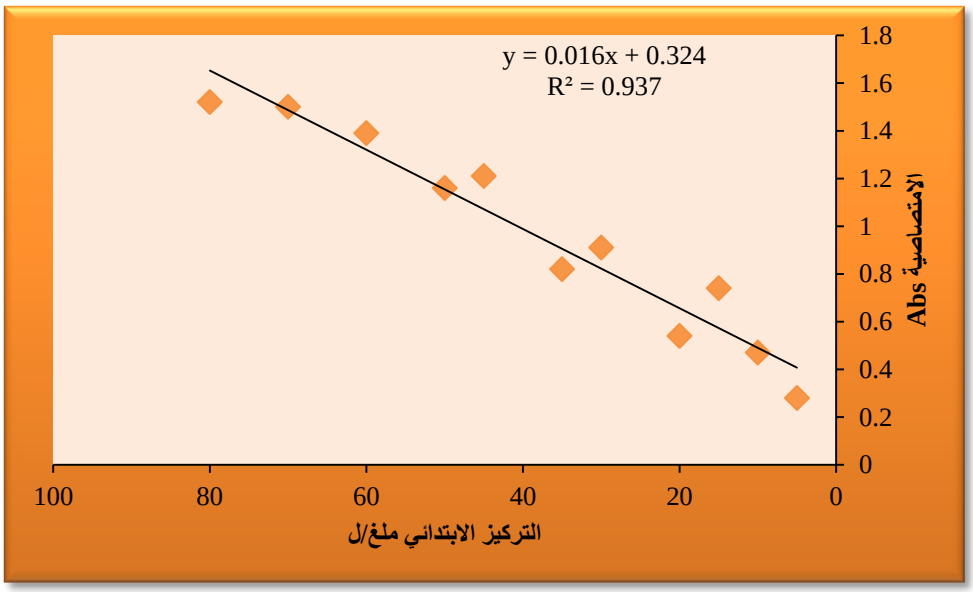
تم تحضير محاليل مخففة ذات تراكيز من (5- 70ملغ/ل) وذلك انطلاقا من محلول الأم (تركيزه 500ملغ/ل) حسب قانون التمديد ($C_1V_1=C_2V_2$) ثم يتم تحليها بواسطة جهاز الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وهكذا ننشئ خط المعايرة الذي يمثل الامتصاصية (Abs) بدلالة التركيز $C_e$ الصورة (16.III)



**الصورة 17.III** تجربة المعايرة بواسطة جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية

**الجدول 6.III** قيم الامتصاصية للتراكيز المخففة

| $C_0$(ملغ/ل) | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 35 | 45 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Abs** | 0.28 | 0.47 | 0.74 | 0.54 | 0.91 | 0.82 | 1.21 | 1.16 | 1.39 | 1.5 | 1.52 |




**الصورة III. 18** منحنى المعايرة للمثيل البرتقالي (MO) عند 445 نانومتر (أصلي)

**تجارب الامتزاز :**

نفس البروتوكول السابق.

باستخدام معادلة منحنى شاهد نقوم بحساب التركيز المتبقي والتي تكون كالتالي :

$$C_e = \frac{(Abs - 0.324)}{0.016} \quad \textbf{(15.III)}$$

ومن ثم حساب الكمية الممتزة وإيجاد الكمية العظمى.

ومن خلال النتائج المتحصل عليها (الجدول (7.III) في الملحق 1) يمكننا رسم منحى الكمية الممتزة بدلالة التركيز الابتدائي $f(C_0)=q_e$.

### 4.5.III تأثير الزمن على الامتزاز صبغة المثيل البرتقالي :

دراسة إمتزاز مركب على مادة مازة تسمح لنا بفحص تأثير وقت الاتصال لتحديد نمذجة حركيات الامتزاز. في هذه الدراسة تم استخدام التركيز الأمثل للإمتزازات المحددة سلفا (المثيل البرتقالي) وتم تنفيذ سلسلة من التجارب على فترات زمنية مختلفة ومحددة بدقة (10د -105د) ثم يتم إدخالها إلى جهاز الطرد المركزي ومن ثم تمريرها على جهاز UV-visible وندون قيم الامتصاصية. الجدول (8.III) في الملحق1.

حيث تكون شروط هذه التجربة كما يلي :

- سرعة التحريك : 221.63 دورة في الدقيقة.
- حجم محلول الصبغة : 25 مل.
- كتلة الممتزات : 35.23ملغ.
- درجة حرارة المحلول : 16 درجة مئوية.
- درجة الحموضة في محلول الصبغة: 7.4 .
- التركيز الابتدائي للصبغة : 97.125 ملغ/ل.

### 5.5.III تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة باستخدام مسخن و ميزان الحرارة للوصول إلى القيمة المطلوبة (20.2 ، 31.8 ،37.2، 40 و45.4 ، 50.2 ،55.4 و60 و67.4 درجة مئوية) وتم تنفيذ التجربة من خلال إضافة وزن 35.23 ملغ من الطين في حجم معين من الصبغة عند التركيز المذكور سلفا على

محفز الخليط في221.63 دورة في الدقيقة في الوقت المقدر ب 17.21 دقيقة. الجدول (9.III) في الملحق1.

## 6.III. نمذجة النتائج بواسطة برنامج RSM (منهجية استجابة السطوح) :

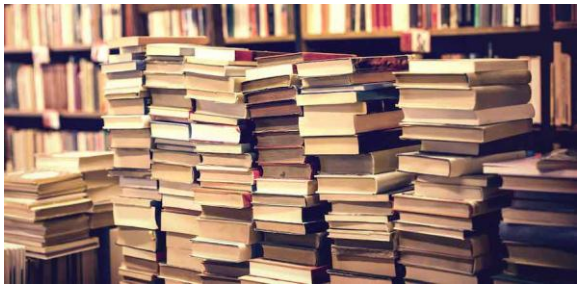
تم انجاز تجارب تهدف إلى دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز(ال pH ،الكتلة ،سرعة الرج وتركيز المادة الممتزة ) ولكن هذه المرة ليست على حدا بل تم جمعها أو ما يسمى بالنمذجة للحصول على معادلات تربط هذه المتغيرات للحصول أفضل قيم يكون عندها الامتزاز أعظمي (التحسين)، تم تثبيت المعطيات للأصباغ الثلاثة المرفقة في الجدول التالية :

**الجدول 7.III** الشروط الحديّة لنمذجة السطوح

| الشروط | BM | RC | MO |
|---|---|---|---|
| **التركيز الابتدائي للصبغة (ملغ/ل)** | 350 - 50 | 350 - 50 | 100 – 10 |
| **كتلة الطين (ملغ)** | 70 – 10 | 100 - 10 | 100 – 10 |
| **سرعة الرج (دورة في الدقيقة)** | 350 - 50 | 350 - 50 | 350 – 50 |
| **درجة الحموضة** | 10 - 4 | 10 - 4 | 10 – 4 |

فنحصل على احتمال 27 تجربة نقوم بانجازها وقياس امتصا صيتها وحساب الكمية الممتزة والمردود الجداول (10.III) (11.III) (12.III) على الترتيب في الملحق1.

# مراجع



## المراجع بالعربية:

**[5]**د.رمضان علي ميلاذ ، " خصوبة الأراضي الزراعية " ، كلية الزراعة .جامعة التحدي، دار زهران للنشر والتوزيع ، الطبعة الأولى .2010.

## المراجع بالأجنبية:

**[2]**K .M Abdl-Fattah, Mechanical Analysis . Soil science and PLANT nutrition , 2013 ,http://soil-info.blogspot.com (septembre 2020).

**[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]** Idowu.Ezekiel Olorunfemi, Johnson .Toyin Fasinmirin , Adefemi. Samuel Ojo, Modeling cation exchange capacity and soil water holding capacity from basic soil properties, Eurasian J Soil Sci 2016, 5 (4) 266 – 274.

**[6]**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.

**[7]**M Rafatullah., O Sulaiman.,R Hashin.,A Ahmad.,"Journal of Hazardous Materiel,2010,page 70-80.

**[8]**Tafer Radia.," Photo dégradation direct et induit de micropollution organiques(cas d'un colorant azotique)",Mémoire magister en chimie ,11février2007.

**[9]**K Batouche.," Intercalation de liquides ionique dans Seles argiles" ,diplome2010,magister Université de Constantine.

**[10]** Fethi K .Yan ,Al-Faze .R Awadh ,(2015)".Effect of acid activation of Saudi local clay mineral an removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution" .J.Applied Clay science 116-117,23-30.

**[11]** R. W SABNIS, Handbook Of Biological Dyes And Stains, John Wiley, & Sons, Inc., page 106, 2010.

**[12]**Fisher. Bioblok Scientific, produits chimiques 2006-2007,page 403.

**[13]**R. W SABNIS, Handbook Of Biological Dyes And Stains, John Wiley & Sons, Inc., page 302, 2010.

**[14]**David R.,Line, Handbook of chemistry and physics,84éd,2003/2004.

**المواقع الالكترونية:**

**[1]** https://www.univ-ghardaia.dz

# الفصل الرابع

## النتائج و المناقشة

هذا الفصل مخصص لعرض ومناقشة النتائج المتعلقة بتحسين ظروف الامتزاز أي كتلة الطين ، سرعة التحريك ، وقت التلامس بين الطين و الأصباغ (BM , CR , MO) ، ودرجة الحموضة في المحلول ودرجة حرارة الأخير، تتعلق النتائج أيضًا بحركية الامتزاز والديناميكا الحرارية وتفعيل الطين لتحسين قدرته على الامتزاز.

## 1.IV. خصائص الطين :

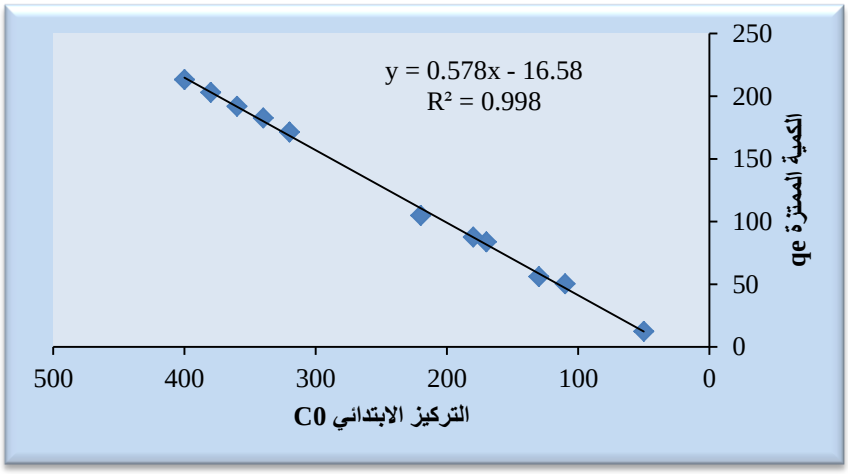
- DRX
- XPS
- MEB
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء IRTF
- سعة التبادل الكاتيوني

بعد تمريرها على جهاز UV-visible سجلنا قيمة الامتصاصية (Abs=0.06) ومن خلال المعادلات سابقة الذكر نحسب التركيز عند الاتزان ($C_e$) وباستعمال معادلة CEC نجد :

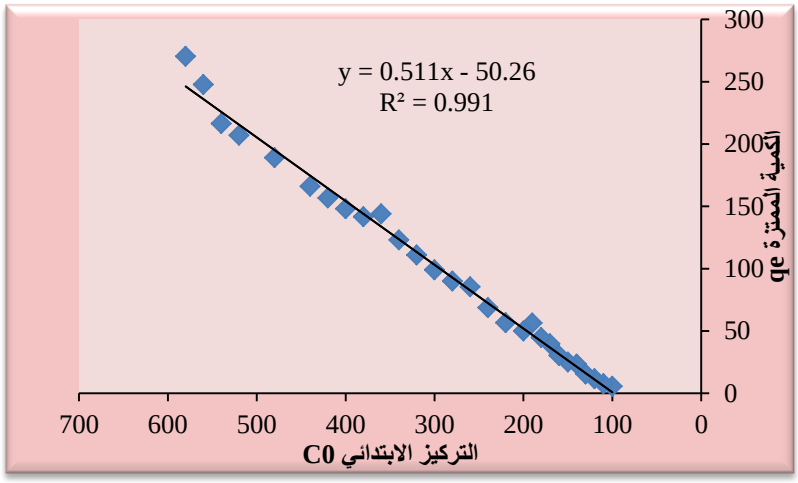
$$CEC = 13.63 \text{ mEq / 100g}$$

## 2.IV. تجارب الامتزاز :

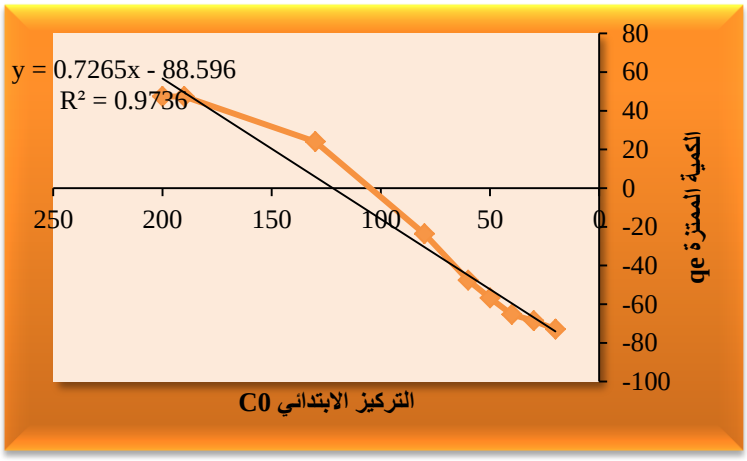
تم إجراء تجارب تأثير امتزاز التراكيز الابتدائية للأصبغة الثلاث في هذه الدراسة ، وتم تحديد الحد الأعلى لقدرات الامتزاز للطين المعدني. أظهرت المنحنيات 1 ، 2 و 3 أن تغير كمية الصبغة الممتزة بالنسبة للأصبغة الثلاث خطية. يلاحظ من خلال المنحنيات أن سلوك الطين مع زيادة التركيز كان سلوكا نموذجيا و منطقيا في مجال الدراسة المأخوذ لكل صبغة ، حيث كان التغير خطيا بدرجة مثالية تقريبا ، غير أن الشاذ في هذا السلوك هو صبغة برتقالي الميثلين الذي أظهر قيم سالبة لكميات الامتزاز و هو الأمر الذي لم نستطع إيجاد تفسير واضح له غير أن البرتقالي ذو طابع أيوني غير مستقر.




**الشكل 1.IV** تأثير التركيز الابتدائي لـ BM على الكمية الممتزة




**الشكل 2.IV** تأثير التركيز الابتدائي لـ CR على الكمية الممتزة




**الشكل 3.IV** تأثير التركيز الابتدائي لـ MO على الكمية الممتزة

## 3.IV. دراسة ايزوثيرم الامتزاز :

متساوي الامتزاز هو ممثل مميز للتوازن الديناميكي الحراري بين مادة مازة و ممتزة ، غالبًا ما تستخدم لتحديد السعات القصوى للاحتفاظ بالملوثات ولتحديد نوع الامتزاز ، في هذه الدراسة تم استخدام كل من نماذج لونجمير و فرندليش متساوي الحرارة لفحص بيانات الامتزاز. تم تجميع النتائج بالنمذجة معًا.

### 1.3.IV. ايزوثيرم لونجمير :

تفترض نظرية لونجمير متساوي الحرارة أن الامتزاز أحادي الطبقة يحدث في مواقع متجانسة معينة من الممتزات [3-1]. تمت معالجة نتائج اختبارات إمتزاز الأصبغة (BM , CR , MO) على الطين بواسطة نموذج لونجمير ممثلة بالمعادلة التالية :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times KL} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \textbf{(1.IV)}$$

حيث :

- Ce : التركيز عند الاتزان (ملغ/ل).
- Qe : هو الكمية الممتزة عند التوازن (ملغ/جرام).
- KL : هو ثابت التوازن بالنسبة لنموذج Langmuir .
- Qmax : هي الكمية الأعظمية الممتزة لأحادي الطبقة (ملغ/جرام).

حيث يتم تحديد قيم Qmax و KL من التقاطع مع المحور y وخط الميل $f(C_e) = \frac{C_e}{q_e}$ والنتائج المتحصل عليها نلخصها في الجدول (1.IV).

يمكن التعبير عن خاصية أساسية في ايزوثيرم لونجمير من حيث ثابت بلا أبعاد يسمى عامل الفصل ويتم تحديده بواسطة المعادلة أدناه :

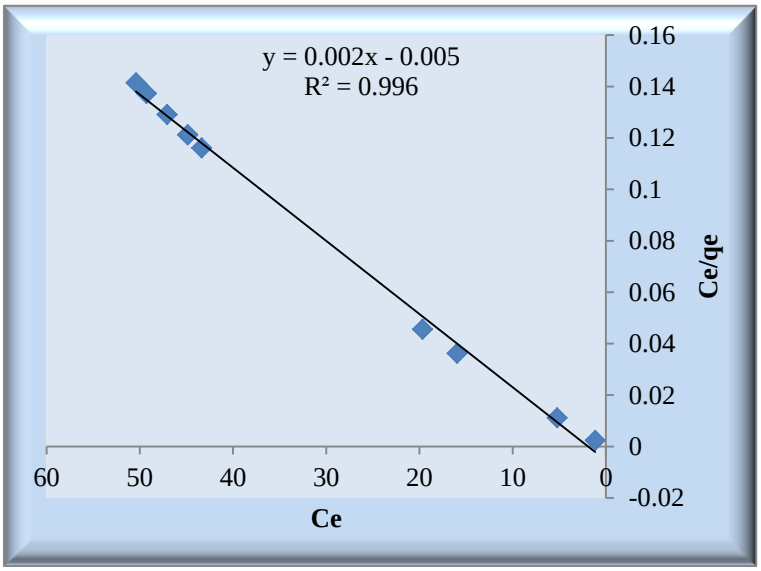
$$Rl = \frac{1}{1 + Kl \times C_0} \quad \textbf{(2.IV)}$$

حيث :

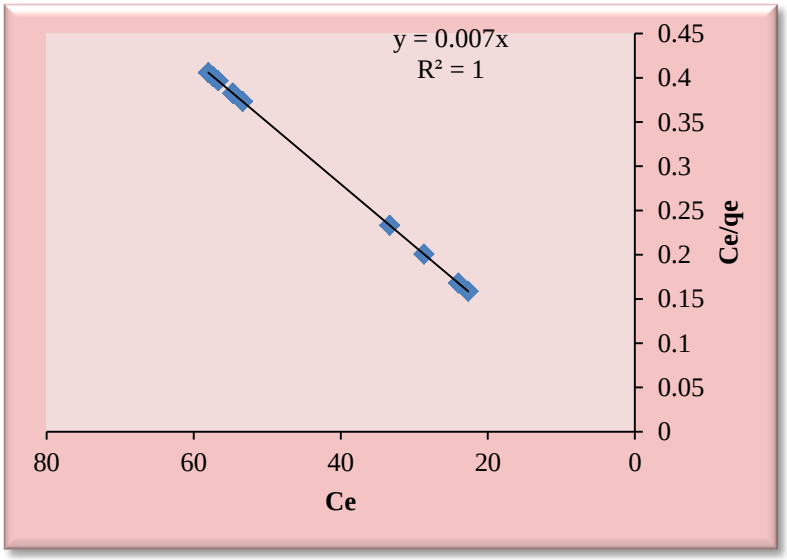
- C0 : هو التركيز الابتدائي الأعظمي (ملغ/جرام).
- KL : هو ثابت Langmuir.

- إذا كان RL> 1 : يقال أن الامتزاز غير مفضل.
- إذا كان R = 1 : يُقال أن الامتزاز خطي.
- إذا كان 1> RL> 0 : يُقال أن الامتزاز مفضل [4].

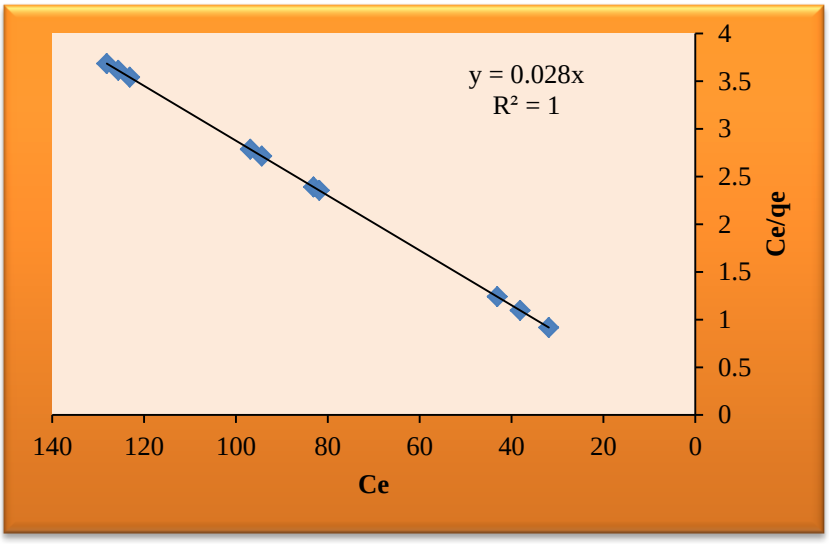
الرسوم البيانية الممثلة لنموذج لونجمير للأصباغ الثلاثة على الترتيب (5.IV)،(6.IV)،(7.IV).




**الشكل 4.IV** ايزوثيرم لونجمير ل BM




**الشكل 5.IV** ايزوثيرم لونجمير ل CR




**الشكل 6.IV** ايزوثيرم لونجمير ل MO

### 2.3.IV. ايزوثيرم فرندليش :

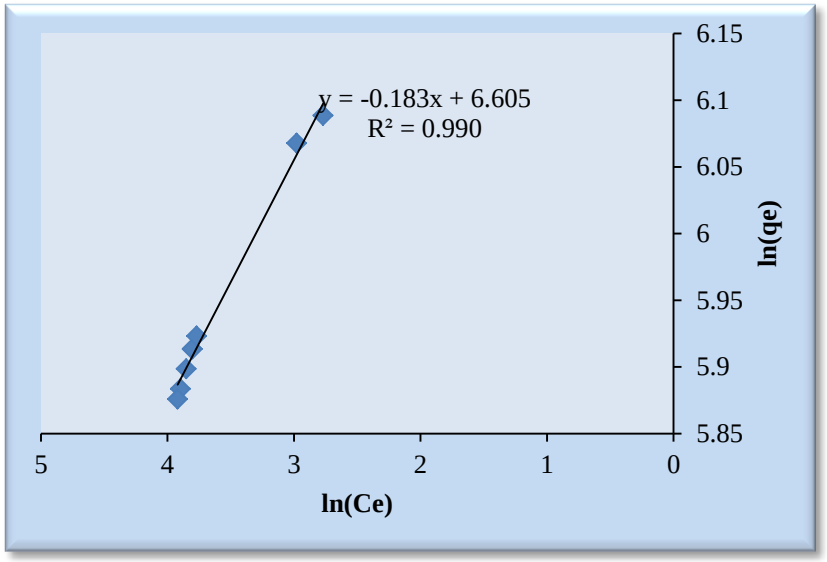
يفترض ايزوثيرم فرندليش أن الامتزاز متعدد الطبقات وأن سطح المادة المازة غير متجانس.
يمكن نمذجتها بالعلاقة التالية [5] :

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

بتكامل المعادلة السابقة نجد :

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \times \ln(C_e) \quad \textbf{(4.IV)}$$

التمثيل البياني لـ ($\ln q_e$) كدالة لـ ($\ln Ce$) لامتزاز الأصبغة على الطين هو خط مستقيم يبلغ ميله 1 / n وينسق عند ($\ln K_f$).




**الشكل 7.IV** ايزوثيرم فرندليش ل BM

أما بالنسبة لنموذج فرندليش لصبغتي (CR) و (MO) موجودة في الشكل(9.IV) (10.IV) في الملحق 2.

تعطي قيمة 1 / n مؤشراً على صحة إمتزاز نظام الممتزات / الممتزات ، تشير القيمة 1 / n بين 0 و 1 إلى امتصاص ملائم [7,6].

القيم العددية لـ $K_F$ و 1 / n المحسوبة على التوالي ، من التقاطع مع التقاطع وخط الميل ، موضحة في الجدول (1.IV).

**الجدول 1.IV** نتائج ايزوثيرم الامتزاز للأصباغ (BM ,CR , MO)

| | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Qmax | $K_L$ | $R_L$ | $R^2$ | $K_f$ | $n_f$ | $R^2$ |
| BM | 213.20 | 0.4 | 0.012 | 0.996 | 738.77 | -5.46 | 0.990 |
| CR | 271.66 | 0 | 1 | 1 | 1.73 | -1.61 | 0.985 |
| MO | 47.37 | 0 | 1 | 1 | $2.37*10^5$ | -0.419 | 0.821 |

من خلال مطابقة النتائج المتحصل عليها في الجدول (1.IV) مع المعادلات الخطية لكل من Freundlich و Langmuir يتضح أن ايزوثيرم الامتزاز يتبع ايزوثيرم لونجمير و ذلك وفقا

للمعاملات $R^2$ ، حيث كانت سعة الامتزاز الأعظمي Qmax مساوية لـ213.2 في صبغة BM و271.66 في CR و47.37 في MO ، ووفقا لمعامل الفصل فإن :

- RL =0.012 : بالنسبة لصبغة أزرق المثلين إذن فالإمتزاز مفضل.
- RL = 1 : بالنسبة لصبغة أحمر الكونغو إذن فالإمتزاز خطي.
- RL = 1 : بالنسبة لصبغة المثيل البرتقالي إذن فالإمتزاز خطي.

## 4.IV. نماذج حركية الامتزاز للأصباغ الثلاثة :

تمت دراسة تأثير الزمن على إمتزاز الأصباغ (BM,CR,MO ) على الطين وعرضها. تم فحص النتائج التجريبية من خلال النمذجة الحركية وانتشار الامتزاز (من الرتبة شبه الأولى ، من الرتبة شبه الثانية والانتشار داخل الجسيمات) لفهم ديناميكية عملية الامتزاز.

### 1.4.IV. النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى :

يتم تحقيق حركيات الامتزاز من الدرجة شبه الأولى عن طريق رسم منحنى ( ln (qe -qt كدالة للزمن ، يتم استنتاج ثابت معدل الامتصاص من الدرجة شبه الأولى من النموذج الذي وضعه لانجير جرين [8]. وتمت كتابة القانون كالتالي :

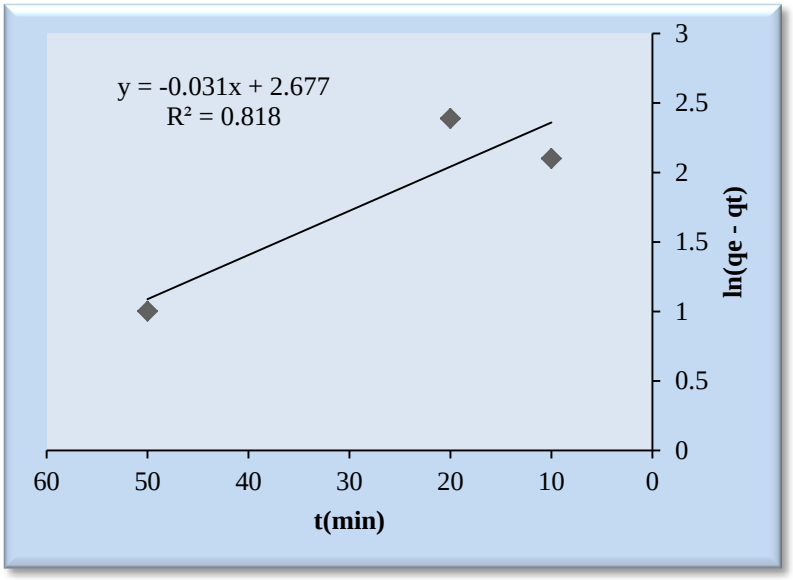
$$\frac{d_{q_t}}{dt} = K_1(q_e - q_t) \qquad \textbf{(5.IV)}$$

حيث :

- qe: الكمية الممتزة عند التوازن لكل جرام من الماز (ملغ/جرام).
- t : زمن الاتصال (دقيقة).
- $q_t$ : الكمية الممتزة عند الزمن t (ملغ/جرام).
- $K_1$ : ثابت سرعة الامتزاز من الدرجة شبه الأولى (1/دقيقة).

يعطي تكامل المعادلة السابقة :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \times t \qquad \textbf{(6.IV)}$$




**الشكل 8.IV** النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى لازرق المثلين

بالنسبة لصبغتي (CR , MO) فنجد الرسم البياني لنموذج الحركي من الرتبة شبه الأولى لهما في المحلق 2 الشكل (12.IV) و (13.IV).

### 2.4.IV. النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية :

يتم تحقيق حركيات الامتزاز من الدرجة شبه الثانية عن طريق رسم منحنى t /qt بدلالة الزمن ،غالبًا ما تُستخدم معادلة الدرجة الثانية الزائفة بنجاح لوصف حركية تفاعل الملوثات مع الممتزات ، يتيح نموذج الترتيب الثاني الزائف توصيف حركيات الامتزاز من خلال مراعاة حالة التثبيت السريع للمواد المذابة في المواقع الأكثر تفاعلاً وحالة التثبيت البطيء على مواقع منخفضة الطاقة [9].

$$\frac{d_{q_t}}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{(7.IV)}$$

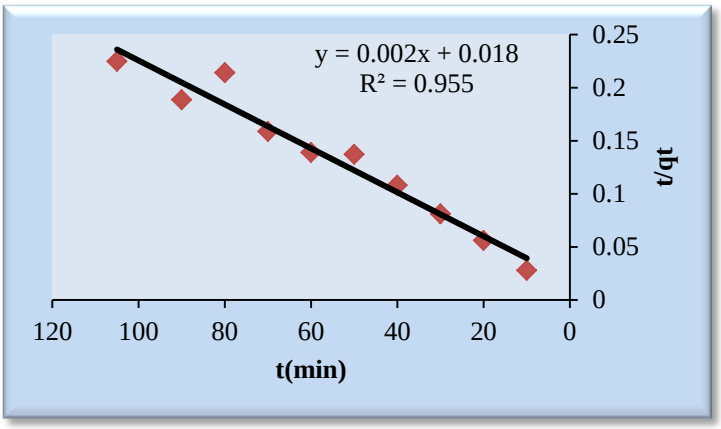
يعطي تكامل المعادلة (7.IV) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \times {q_e}^2)} + \frac{1}{q_e \times t} \qquad \textbf{(8.IV)}$$

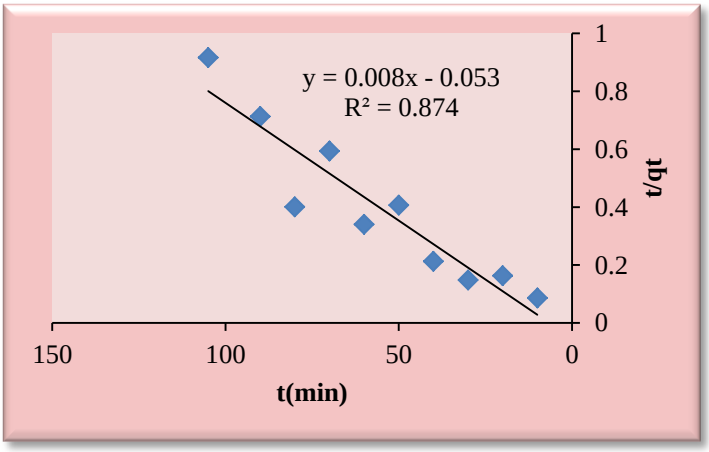
حيث :

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

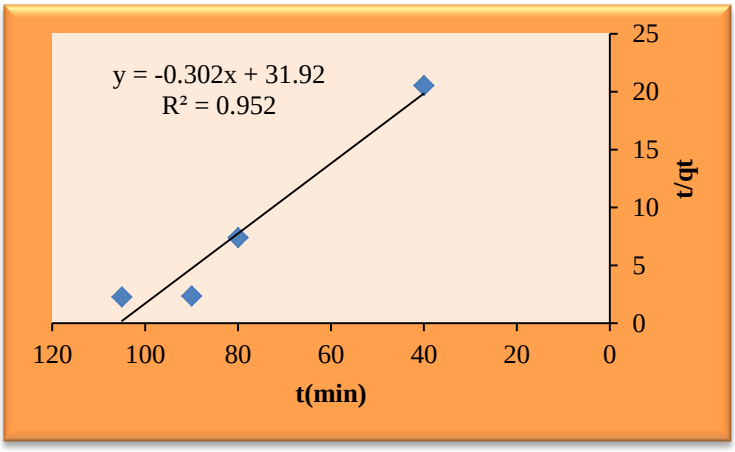
Qe : الكمية الممتزة عند التوازن لكل جرام من الماز (ملغ/جرام).




**الشكل 9.IV** النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لازرق المثيلين




**الشكل 10.IV** النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لاحمر الكونغو




**الشكل 11.IV** النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية لمثيل البرتقالي

يعتمد نموذج الدرجة شبه الثانية على افتراض أن خطوة تحديد ثابت السرعة قد تكون عبارة عن إمتزاز كيميائي يتضمن قوى التكافؤ من خلال مشاركة أو تبادل الإلكترونات بين الممتزات.

ومن خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن النموذج زائف من الدرجة الثانية هو الأكثر دقة لتحديد حركية إمتزاز الأصباغ ووفقا للمعامل التربيعي :

بالنسبة لازرق المثيلين $R^2 = 0.995$.

بالنسبة لاحمر الكونغو $R^2 = 0.874$.

بالنسبة للمثيل البرتقالي $R^2 = 0.952$.

وايضا تم مقارنة قيم الكيمة الممتزة النظرية مع قيمتها التجريبية من خلال رسم منحنى qe كدالة للزمن فنجد القيمتين متقاربتين (13.IV) (14.IV) (15.IV) في الملحق 2.

لذا فإن النموذج الحركي من الدرجة شبه الثانية مناسب جدًا للإمتزاز الأصباغ (BM,CR,MO) على الطين الطبيعي.

**الجدول 2.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 | 14.54 | -0.031 | 0.818 | 500 | 0.0002 | 0.955 |
| CR | 17.496 | 0.004 | 0.865 | 125 | -0.0012 | 0.874 |
| MO | 64.715 | -0.013 | 0.893 | 3.31 | 0.0028 | 0.952 |

### 3.4.IV. نموذج الانتشار داخل الجسيمات :

من أجل تحديد آلية الانتشار تم تحليل النتائج الحركية بعد ذلك باستخدام نموذج الانتشار داخل الجسيم وفقًا لـ Webber and Morris [10] ، غالبًا ما يتم تقديم التعبير الحركي للانتشار داخل الجسيم بالمعادلة التالية :

$$q_t = k_{int} \times t^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{(9.IV)}$$

حيث :

- $K_{int}$ :هو ثابت الانتشار داخل الجسيمات.

عموما ، يمكن افتراض أن آلية الامتزاز لإزالة الأصباغ عن طريق الامتزاز بالاستخدام المادة المازة تشمل ثلاث خطوات يعتبر فيها الانتشار فوريا [11] :

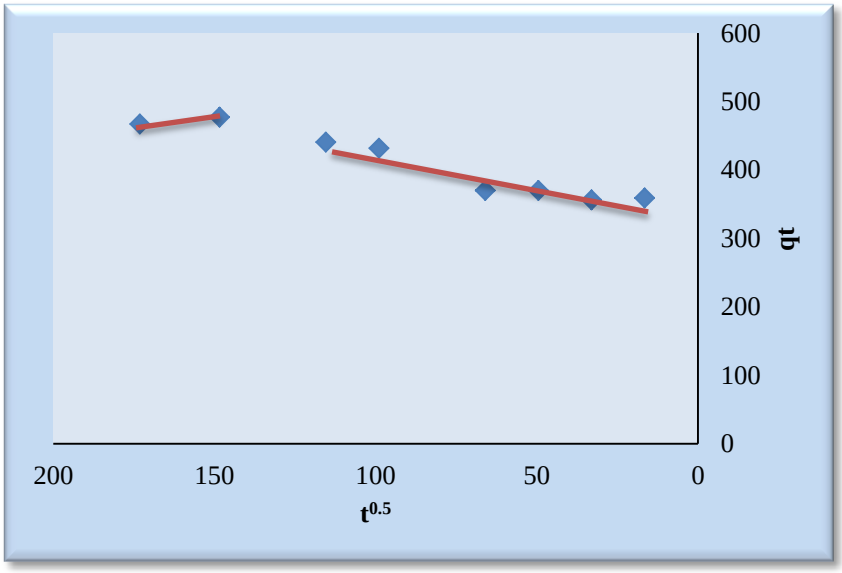
1- انتشار الصبغة من خلال طبقة حدية إلى سطح المواد المازة.
2- نقل الصبغة من السطح الخارجي للمادة الممتزة إلى المسام الداخلية للجسيمات من خلال آلية نشر داخل الجسيمات.
3- إمتزاز الصبغة في موقع نشط على سطح المادة.

نظرا لان سعة الامتزاز تتناسب تقريبا مع $t^{0.5}$ بدلا من زمن الاتصال ويمكن التعبير عنه على النحو التالي :

$$q_t = k_{id} \times t^{0.5} + c_i \qquad \textbf{(10.IV)}$$

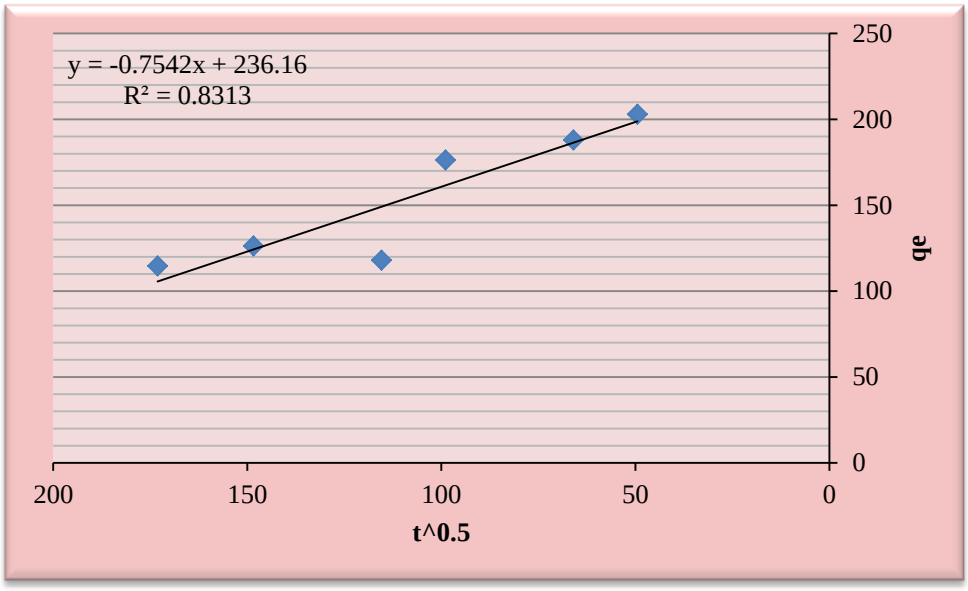
حيث :

- $q_t$ : الكمية الممتزة عند الزمن t (ملغ/جرام).
- $K_{id}$ : مقدار ثابت لنموذج نشر الجسيمات (ملغ/جرام .0.5/دقيقة).
- $C_i$ : ثابت يعطي فكرة عن سمك الطبقة الحدية (ملغ/جرام).

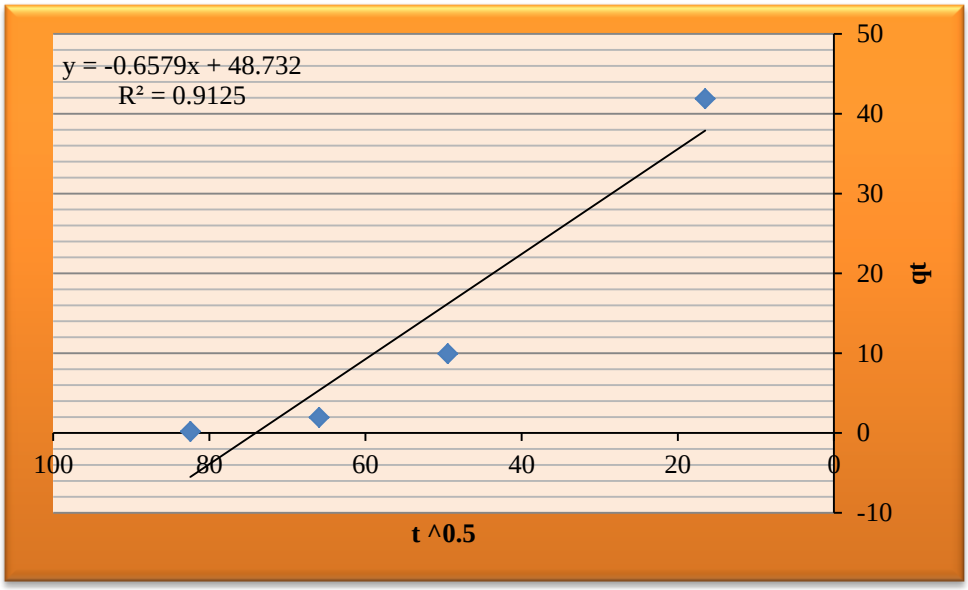



**الشكل 12.IV** نموذج الانتشار داخل الجسيمات لBM

نلاحظ من خلال الشكل وجود قسمين خطيين. يشير هذا إلى أن آلية الامتزاز في هذه الحالة يتم التحكم فيها في خطوتين. يمثل الخط الأول خطوة الامتزاز الفوري أو الامتزاز على السطح الخارجي ، بينما تتوافق الخطوة الثانية مع التكاثر في المفصل الذي يمثل الخطوة الاختزالية لآلية الامتزاز.




**الشكل 13.IV** نموذج الانتشار داخل الجسيمات لCR




**الشكل 14.IV** نموذج الانتشار داخل الجسيمات لـ MO

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 الامتزاز عن طريق الانتشار داخل الجسيمات فقط.

تم استخراج معاملات من ميل المنحنى $q_t = f(t^{0.5})$ لإمتزاز الأصباغ والملخصة في الجدول (IV.3) التالي :

**الجدول 3.IV** قيم عوامل نموذج الانتشار الداخلي

| | $K_{id}(mg/g.min^{0.5})$ | $C_i(mg/g)$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| BM | 0.869 | 332.8 | 0.925 |
| CR | -0.754 | 236.1 | 0.831 |
| MO | -0.621 | 46.66 | 0.925 |

## 5.IV. الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز :

يعد تحديد المعاملات الديناميكية الحرارية مهمًا جدًا لفهم تأثير درجة الحرارة على الامتزاز 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 Van 't Hoff للوصول إلى معادلة Eyring : [12]

$$\mathrm{Ln}(k_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad \textbf{(11.IV)}$$

و :

$$K_d = \frac{c_e}{q_e} \qquad \textbf{(12.IV)}$$

حيث :

- $\Delta G$ : يمثل طاقة جيبس الحرة (كيلو جول/مول).
- $\Delta H$ : يمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي (الأنتالبي) (كيلو جول/مول.كلفن).

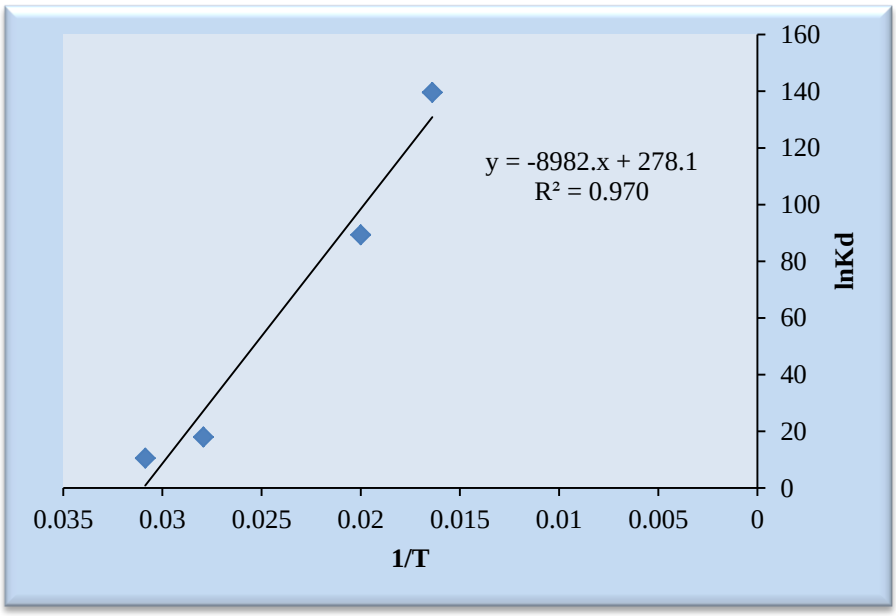
الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات والسطح الماص تشير القيمة السلبية لـ $\Delta H$ إلى أن عملية الامتصاص طاردة للحرارة ، إذا كانت $\Delta H$ موجبة فإن عملية الامتزاز ستكون ماصة للحرارة.

- T : درجة الحرارة المطلقة (كلفن).
- $\Delta S°$ : يمثل التغير في الانتروبي القياسي (كيلو جول/مول).

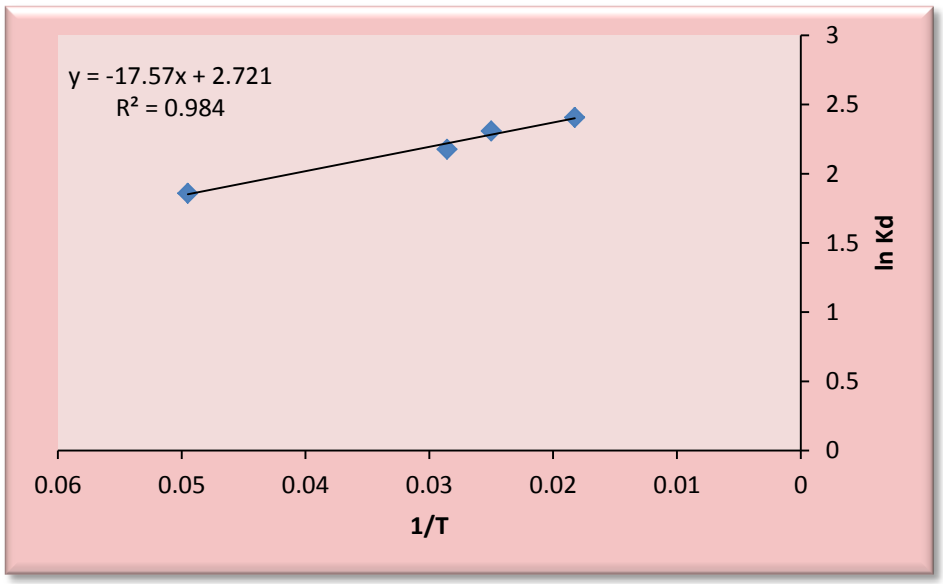
إنها كمية تقيس الاضطراب في الواجهة الصلبة والسائلة وتعبر عن تقارب المادة المذابة تجاه الممتزات.

- $K_d$ : معامل التوزيع للإمتزاز.

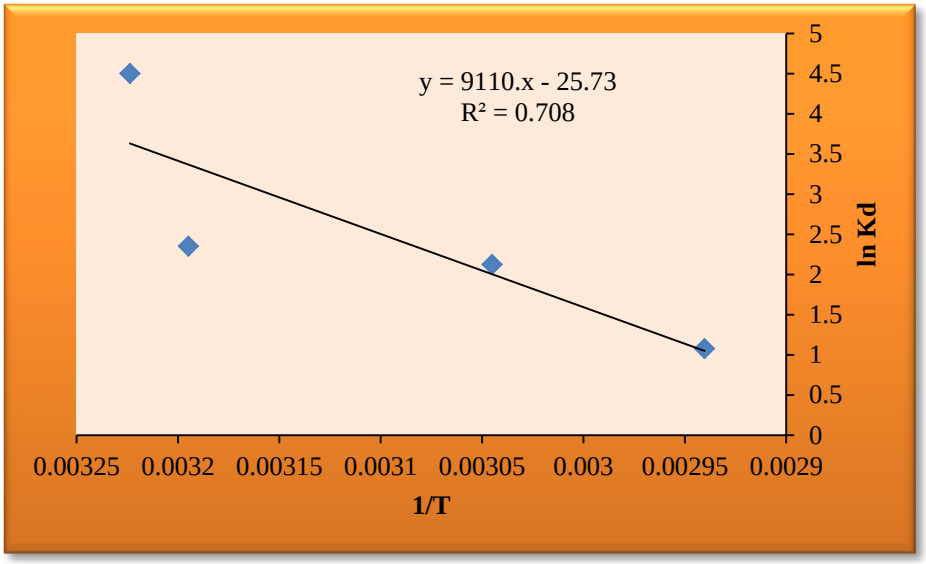
رسم منحنى Ln $K_d$ كدالة لـ (1 / T) يجعل من الممكن تحديد $-\Delta H°/R$ (خط الميل) و $\Delta S°/R$ (تقاطع y) [13].




**الشكل 15.IV** ترموديناميكية الامتزاز ل BM




**الشكل 16.IV** ترموديناميكية الامتزاز ل CR




**الشكل 17.IV** ترموديناميكية الامتزاز ل MO

**الجدول 4.IV** العوامل الترموديناميكية لإمتزاز الأصباغ عند درجات حرارة مختلفة

| | $\Delta S°$(Kj/mol.K) | $\Delta H°$(Kj/mol.) | $\Delta G°$(Kj/mol) | T(K) |
|---|---|---|---|---|
| BM | 2.31 | 74.67 | - 631.45 | 305.4 |
| | | | -638.658 | 308.8 |
| | | | -671.46 | 323 |
| | | | -685.32 | 329 |
| | | | -696.87 | 334 |
| CR | 0.022 | 0.146 | -6.304 | 293.2 |
| | | | -6.52 | 303 |
| | | | -6.63 | 308 |
| | | | -6.74 | 313 |
| | | | -7.06 | 327.8 |
| MO | 0.21- | 75.74 | 140.88 | 310.2 |
| | | | 141.47 | 313 |
| | | | 144.7 | 328.4 |
| | | | 147.16 | 340.1 |

من خلال النتائج المحسوبة في الجدول أعلاه وجدت قيمة الانتروبي موجبة في كل الأصباغ ما عدا برتقالي الميثيل مما تشير إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على سطح الماز نتيجة لارتباطه بأكثر مما هو عليه داخل الطور السائل [14].إن مختلف قيم أنتالبي الامتزاز للصبغات الثلاث موجبة مما يثبت أن العملية ماصة للحرارة. من خلال الجدول يمكن أن نرى أيضا أن جميع قيم الأنتالبي الحرة سالبة سالبة ، مما يشير إلى أن الامتصاص تلقائي ومناسب للديناميكا الحرارية ، ما عدا صبغة برتقالي الميثيل. علاوة على ذلك ، أفاد الباحثون أن التغيير في الطاقة الحرة في حالة الامتصاص الفيزيائي يتراوح من -20 إلى 0 كيلوجول/مول وفي حالة الامتزاز الكيميائي يتراوح من −80 إلى −400 كيلوجول/مول. في هذه الدراسة ، القيم الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها تقع داخل نطاق الامتزاز الفيزيائي لأحمر الكونغو و داخل النطاق الكيميائي لأزرق الميثلين. و هو ما يؤكده بالضبط قيم $\Delta H°$ [15].

## 6.IV. النمذجة باستعمال منهجية استجابة الأسطح (RSM)

### مقدمة

طريقة أسطح الاستجابة (RSM) هي مجموعة من التقنيات الإحصائية والرياضية المستخدمة لتطوير وتحسين و نمذجة العمليات. كما أن لها تطبيقات مهمة في تصميم وتطوير وصياغة منتجات جديدة ، وكذلك في تحسين تصميم المنتجات الحالية.

الهدف من هذه الطريقة هو ، أكثر من إعطاء الأولوية لتأثيرات العوامل المختلفة ، لوصف سلوك الاستجابة بأكبر قدر ممكن من الدقة وفقًا لتغيرات العوامل.

يجب أن يفي التحسين المشترك بالشروط المطلوبة لجميع استجابات المجموعة. يعد تحسين الاستجابات المتعددة طريقة تسمح بالتسوية بين الاستجابات المختلفة بفضل وظيفة **الاستحسان** التي تتيح الجمع بين المعايير التي تحتوي على وحدات مختلفة عن طريق وظيفة الاستحسان الأولية والتي تتفاوت بين 0 و 1. استحسان 0 ، أي أن الرغبة الأولية بأخذ القيمة صفر ، تمثل تكوينًا غير مقبول للاستجابة المختارة ، في حين أن الرغبة في أخذ القيمة 1 تمثل الحالة المثالية.

### 1.6.IV التخطيط التجريبي

يجمع التخطيط التجريبي بين مجموعة من التقنيات الإحصائية التي تهدف إلى تحليل سلوك النظام التجريبي من أجل فهم وتحسين أدائه. في المجال الهندسي على وجه الخصوص ، يتطور

استخدام التصاميم التجريبية باستمرار ويمكن أن يكون بمثابة دعم لتحسين هندسة التجارب والتحكم ، كما في الحالة التي تهمنا.

يتمثل التخطيط التجريبي في فرض اختلافات معينة على مدخلات المشكلة وقياس التغيرات التي تحدث في المخرجات من أجل استنتاج العلاقات ، الأسابب والنتيجة. لذلك يمكن اعتباره نظامًا يعطي تعبيرًا عن استجابة واحدة أو أكثر اعتمادًا على عدد معين من العوامل. تتكون استجابات هذا النظام عادةً من المتغيرات التي سيتم استخدامها للتحسين. تسمى متغيرات إدخال النظام هذه التي يجب أن تختلف بشكل مستقل عن بعضها البعض أثناء التجربة بالعوامل.

### 2.6.IV العوامل

يمكن أن تكون العوامل التي تميز الظروف التجريبية متنوعة للغاية. يوجد :

- العوامل الكمية المستمرة مثل درجة الحرارة ومعدل التدفق والضغط ، التركيز والسرعة وما إلى ذلك ؛
- العوامل الكمية غير المستمرة مثل عدد البراغي في تركيبات إلخ.
- العوامل النوعية مثل طبيعة العملية (دفعة أو مستمرة) ، النوع

  المناخ إلخ.

يمكن أيضًا تصنيف العوامل وفقًا لمعايير أخرى بما في ذلك:

- العوامل الخاضعة للرقابة ، والتي من الممكن فرض حالة محددة سلفا. هذه الأنواع من العوامل هي التي يختلف فيها المجرب أثناء العملية التجريبية ؛
- العوامل القابلة للقياس ، والتي لا يمكن فرض دولة معينة ، ولكن

  يمكن معرفة مستواه بدقة (مثال: درجة الحرارة الخارجية) ؛
- العوامل الثابتة ، والتي يتم الحفاظ عليها في حالة ثابتة طوال التجارب المختلفة.
- عوامل الضوضاء ، التي يكون تأثيرها فقط على تشتت أو جودة النتائج (مثال: تقادم المعدات ، إجهاد المشغل).

### 3.6.IV الاستجابات

تميز الإجابات ما يعتبره المجرب نتيجة للظاهرة وتشكل أهدافًا يجب تحسينها. يمكن أن تكون ، مثل العوامل ، ذات طبيعة متنوعة للغاية مثل:

- الاستجابات الكمية المستمرة مثل المحصول واللزوجة وقوة الشد وما إلى ذلك.
- ردود كمية متقطعة. هذه ردود لا يمكن إلا أن تأخذ بعض القيم المنفصلة ؛
- الإجابات النوعية التي يمكن تحديدها كمياً أو على الأقل ترتيبها ، والتي نجد من بينها التقييمات ، مثل "جيد جدًا" ، "جيد" ، إلخ) ؛
- الاستجابات في شكل منحنى. (مثال: الحركية ، ملف تعريف درجة الحرارة ، إلخ).

### 4.6.IV مراحل النمذجة

أ- التخطيط التجريبي

من أجل التخطيط التجريبي الجيد ، من المستحسن أن يكون عدد التجارب التي يتم إجراؤها منخفضًا قدر الإمكان لتقليل احتياجات الحوسبة والتأخير وتكاليف التجربة. سيؤدي الاختيار الجيد لنقاط التجربة إلى تقليل تباين معاملات نموذجنا الرياضي ، مما سيجعل أسطح الاستجابة التي تم الحصول عليها أكثر موثوقية. للقيام بذلك ، يجب أن نحدد التصميم التجريبي الأنسب للحصول على التجارب الأكثر إثارة للاهتمام لنوع المشكلة لدينا. التخطيطات المستخدمة في إطار دراسة RSM هي تخطيطات تربيعية مثل خطط المركزية المركبة (Box-Wilson) أو خطط Box-Behnken.

ب- النمذجة

عند استخدام RSM ، نحاول ربط الاستجابة المستمرة y بعدد عوامل k المستمرة والمضبوطة X1 ، X2 ، ... Xk باستخدام نموذج الانحدار الخطي الذي يمكن كتابته :

$$y = f_B(X_1, X_2, \ldots\ldots, X_p) + \varepsilon$$

على الرغم من أن الشكل الدقيق لوظيفة الاستجابة $f_B$ غير معروف ، إلا أن التجربة تظهر ذلك يمكننا الحصول على تقريب جيد من خلال كثير الحدود.

في حالة وجود عاملين ، يكون نموذج الانحدار الخطي بالشكل:

$$y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{12}X_1X_2 + \varepsilon$$

ج- تحليل التباين

يسمى تحليل التباين "*Analysis of variance*" في الأدب الأنجلو ساكسوني ، عادة ما يتم اختصار اسمها كـ ANOVA. "بشكل عام ، من حيث الانحدار ، فإن مبدأ تحليل التباين هو تقسيم التباين الكلي إلى مكون عاملي يتعلق بمعادلة الانحدار أو بالنموذج المستخدم ، والمكون. سيتم تمثيل المكونات العاملية والمتبقية رياضيًا بالمربعات المتوسطة ، أي التباينات. في النهاية ، تتمثل ميزة تحليل التباين في القدرة على الاختبار المطلق لتأثير العوامل على الاختلافات في استجابة معينة.

### 5.6.IV تصميم التجارب

منهجية سطح الاستجابة عبارة عن مجموعة من التقنيات الرياضية والإحصائية المفيدة لنمذجة وتحليل المشكلات التي تتأثر فيها استجابة الاهتمام بالعديد من المتغيرات والغرض منها هو تحسين هذه الاستجابة.

نمذجة RSM هو الإجراء لتحديد العلاقة بين معلمات العملية المستقلة مع الاستجابة المرغوبة واستكشاف تأثير هذه المعلمات على الاستجابات ، بما في ذلك ست خطوات. في دراستنا ، تضمنت منهجية سطح الاستجابة (RSM) المكونات الستة الرئيسية التالية :

1. تحديد متغيرات الإدخال المستقلة واستجابات المخرجات المطلوبة.
2. اعتماد مصفوفة تصميم تجريبية باستخدام تصميم التجارب.
3. القيام بإجراء تحليل الانحدار باستخدام النموذج التربيعي لـ RSM.
4. تحليل النتائج باستخدام ANOVA
5. تحديد حالة النموذج التربيعي لـ RSM وتحديد ما إذا كان يحتاج إلى متغيرات الفرز أم لا.
6. تحسين وإجراء تجربة تأكيد والتحقق من خصائص الأداء المتوقعة.

في الدراسة الحالية ، تم اعتبار أربع معاملات (متغيرات) تجريبية ألا و هي التركيز الابتدائي للصبغة $C_0$ ، كتلة الطين الماز m ، سرعة الرج $V$ و درجة الحموضة pH. قمنا بتحديد الاستجابة لنمذجة RSM بتتبع قيم الامتصاص A عند التوازن و كذا احتساب الكمية الممتزة qe. ملخص الشروط التجريبية و قيمها الحدية مبينة في الجدول أسفله مع اعتماد مخطط Box-Behnken.

**الجدول 5.IV** إسناد المستويات للعوامل Box-Behnken

| المعاملات | الرمز | المستويات | | |
|---|---|---|---|---|
| | | -1 | 0 | +1 |
| $C_0$ | A | 50 | 200 | 350 |
| **M** | B | 10 | 40 | 70 |
| ***V*** | C | 50 | 200 | 350 |
| **Ph** | D | 4 | 7 | 10 |

## الصبغة : أزرق الميثيلين

## الاستجابة : الامتصاص

**الجدول 6.IV** القيم التجريبية للامتصاص A و الكمية الممتزة qe (وحدة غير مشفرة)

| رقم التجربة | المعاملات | | | | الاستجابات | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_0$ (A) | m (B) | *V* (C) | pH (D) | A | **Qe** |
| 1 | 200 | 10 | 50 | 7 | 1,02 | 212,618 |
| 2 | 350 | 40 | 50 | 7 | 1,28 | 117,259 |
| 3 | 200 | 40 | 50 | 10 | 0,2 | 30,1918 |
| 4 | 50 | 40 | 50 | 7 | 1,32 | 117,011 |
| 5 | 200 | 40 | 50 | 4 | 1,23 | 67,1817 |
| 6 | 200 | 70 | 50 | 7 | 1,3 | 468,54 |
| 7 | 200 | 10 | 200 | 4 | 1,18 | 846,51 |
| 8 | 350 | 10 | 200 | 7 | 0,67 | 109,133 |
| 9 | 50 | 10 | 200 | 7 | 0,92 | 477,945 |
| 10 | 200 | 10 | 200 | 10 | 0,95 | 213,051 |
| 11 | 350 | 40 | 200 | 10 | 1,11 | 118,311 |
| 12 | 200 | 40 | 200 | 7 | 0,12 | 30,6868 |
| 13 | 50 | 40 | 200 | 10 | 1,13 | 211,937 |
| 14 | 350 | 40 | 200 | 4 | 1,11 | 118,311 |
| 15 | 200 | 40 | 200 | 7 | 0,14 | 30,563 |
| 16 | 50 | 40 | 200 | 4 | 1,11 | 118,311 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 17 | 200 | 40 | 200 | 7 | 0,15 | 17,4292 |
| 18 | 50 | 70 | 200 | 7 | 0,81 | 68,6669 |
| 19 | 200 | 70 | 200 | 4 | 1,21 | 67,2525 |
| 20 | 200 | 70 | 200 | 10 | 1,34 | 120,364 |
| 21 | 350 | 70 | 200 | 7 | 1,33 | 467,797 |
| 22 | 200 | 10 | 350 | 7 | 1,1 | 118,373 |
| 23 | 200 | 40 | 350 | 4 | 0,8 | 26,4789 |
| 24 | 50 | 40 | 350 | 7 | 0,83 | 213,793 |
| 25 | 350 | 40 | 350 | 7 | 0,85 | 119,92 |
| 26 | 200 | 40 | 350 | 10 | 0,94 | 68,2072 |
| 27 | 200 | 70 | 350 | 7 | 1,02 | 212,618 |

**أ- التحليل الاحصائي**

**الجدول 7.IV** تحليل التباين ANOVA لـ A

| Source | DF | SC sq. | MS | F-value | Prob > F |
|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 14 | 3,30 | 0,24 | 7,40 | 0,0007 |
| **A** | 1 | 1,59 | 1,59 | 49,96 | < 0.0001 |
| **B** | 1 | 0,041 | 0 ,041 | 1,28 | 0,2797 |
| **C** | 1 | $2,7*10^{-3}$ | $2,7*10^{-3}$ | 0,085 | 0,7759 |
| **D** | 1 | 0,018 | 0,018 | 0,58 | 0,4618 |
| **A x B** | 1 | 0,12 | 0,12 | 3,63 | 0,0810 |
| **A x C** | 1 | 0,16 | 0,16 | 4,90 | 0,0470 |
| **A x D** | 1 | $6,4*10^{-3}$ | $6,4*10^{-3}$ | 0 ,20 | 0,6620 |
| **B x C** | 1 | 0,10 | 0,10 | 3,21 | 0,0982 |
| **B x D** | 1 | 0,15 | 0,15 | 4,77 | 0 ,0494 |
| **C x D** | 1 | 0,011 | 0,011 | 0 ,35 | 0,5672 |
| **A x A** | 1 | 0,84 | 0,84 | 26,40 | 0,0002 |
| **B x B** | 1 | 0,010 | 0,010 | 0,33 | 0,5782 |
| **C x C** | 1 | $2,50*10^{-3}$ | $2,50*10^{-3}$ | 0,079 | 0,7840 |
| **D x D** | 1 | 0,028 | 0,028 | 0,87 | 0,3694 |
| **Error** | 12 | 0,38 | 0,032 | | |
| **Total** | 26 | 3,68 | $R^2$ = 0.8963 ; $R^2$ Adjusted = 0.7752 | | |

حيث:

$R^2$ : معامل الانحدار (التحديد)، Lack of Fit : خطأ في النموذج، Pure Error : الخطأ الناتج عن المجرب، F -Value: قيمة فيشر، P-Value: القيمة الإحتمالية.

تشير قيمة معامل الإنحدار الخطي إلى $R^2 = 0.89$ تطابق تام بين القيمة المتوقعة والقيمة المتحصل عليها تجريبيا للمردود كما هو موضح في الجدول 7 بالإضافة إلى قيمة $R^2$ المعدلة = 0.77 كانت قريبة جدا من 1، مما يؤكد أيضًا أن النموذج معدّل بشكل جيد للغاية، كما أن النموذج مهم لأن قيمة التباين (F-valeur) للنموذج تساوي 7.40 و كذلك قيمة الإحتمالية (P-value) التي هي أقل من 0.05 ($p< 0.0007$).

$R^2$ المتنبأ به من 0.4024 ليس قريبًا من $R^2$ المعدل 0.7752 كما قد يتوقع المرء عادةً ؛ بمعنى أن الفرق أكبر من 0.2. قد يشير هذا إلى تأثير كتلة كبير أو مشكلة محتملة في النموذج و / أو البيانات. الأشياء التي يجب مراعاتها هي تقليل النموذج ، وتحويل الاستجابة ، والقيم المتطرفة ، وما إلى ذلك. يجب اختبار جميع النماذج التجريبية عن طريق إجراء عمليات التأكيد.

Adeq Precision يقيس الإشارة إلى نسبة الضوضاء. النسبة الأكبر من 4 مرغوبة. تشير النسبة الخاصة بنا البالغة 9.130 إلى إشارة مناسبة. يمكن استخدام هذا النموذج للتنقل في مساحة التصميم.

تشير قيمة النموذج F البالغة 7.40 إلى أن النموذج مهم. هناك فرصة بنسبة 0.07٪ فقط لحدوث قيمة F بهذا الحجم بسبب الضوضاء.

تشير قيم P الأقل من 0.0500 إلى أن شروط النموذج مهمة. في هذه الحالة ، تعتبر A و AC و BD و $A^2$ مصطلحات نموذجية مهمة. تشير القيم الأكبر من 0.1000 إلى أن شروط النموذج ليست مهمة. إذا كان هناك العديد من المصطلحات غير المهمة في النموذج (بدون احتساب المصطلحات المطلوبة لدعم التسلسل الهرمي) ، فقد يؤدي تقليل النموذج إلى تحسين نموذجنا.

**ب- النمذجة الرياضية**

تم نمذجة العلاقة بين العوامل ومقاييس الأداء من خلال الانحدار التربيعي. تم الحصول على العلاقة بين العوامل الفعالة $C_0$، m، $V$ و pH والمخرجات بواسطة النموذج التربيعي. يمكن تمثيل هذا الارتباط بالمعادلات التالية :

$A = -0.182 + 0.010 * A - 0.021 * B + 3.59 * 10^{-3} * C + 0.053 * D + 3.77 * 10^{-5} * A * B - 8.77 * 10^{-6} * A * C - 8.888 * 10^{-5} * A * D - 3.555 * 10^{-5} * B * C + 2.166 * 10^{-3} * B * D - 1.166 * 10^{-4} * C * D - 1.764 * 10^{-5} * A * A + 4.907 * 10^{-5} * B * B + 9.63 * 10^{-7} * C * C - 8.009 * 10^{-3} * D * D$ ………………………………….... (*)

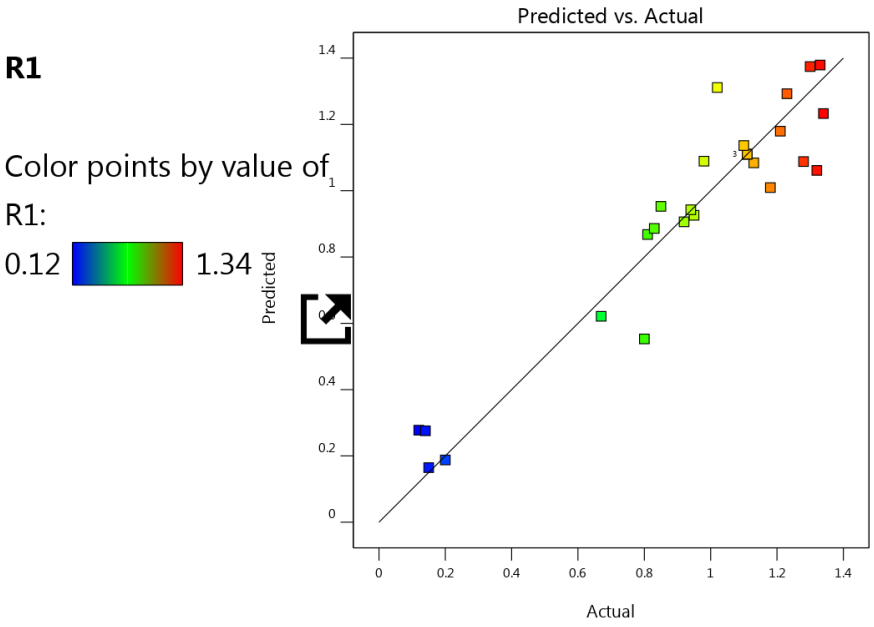
بناء على النموذج الرياضي المتحصل عليه تمت المقارنة بين قيم الإمتصاص المتحصل عليها مخبريا أي تجربيا و قيم المردود المتوقعة من طرف النموذج الرياضي بواسطة البرنامج الإحصائي المشار إليه في السابق.

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

**ت- التشخيص**

يوضح الشكل 18 المقارنة بين القيم التجريبية للامتصاص A والقيم المحسوبة بواسطة نموذج التنبؤ، ويبدو أن القيم التجريبية والقيم المقدرة قريبة جدًا، لذلك يمكن اعتبار الإنحدار الخطي مقبولا و يمكن الاستعانة به.

يمكن فهم قيمة التقارب بين القيم التجريبية و القيم التي يتوقعها النموذج و مدى كفاءة النموذج في توقعاته من مدى تقارب القيم و توزيعها حول المنصف الأول ، حيث أن تواجد القيم بالقرب من المنصف الأول يعني تقارب القيم و تواجد القيم (النقاط في الشكل) بعيدا عن المنصف يدل على عدم نجاعة النموذج في توقع النتائج مما يستلزم بالضرورة عدم إمكانية اعتماده كنموذج يعبر على التجارب المجراة.




**الشكل 18.IV** القيم التجريبية إزاء القيم المتوقعة لـ A

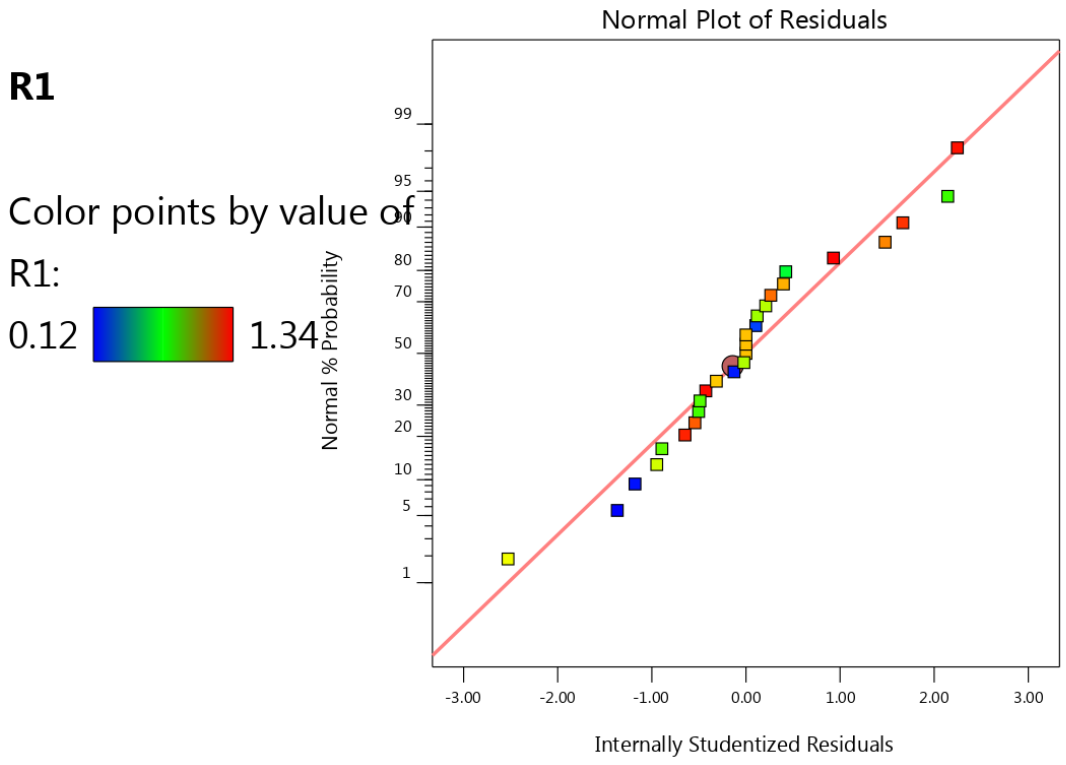
كما يوضح الجدول (8) قيم الامتصاص التجربية والمتوقعة لأزرق الميثيلين من طرف نموذج التنبؤ ، و ذلك لكل تجربة على حدى و هو ما يؤكد خطية النموذج الرياضي.

في الشكل 18 ، تظهر العلاقة بين القيم المتوقعة والفعلية للامتصاصية. القيم الفعلية هي القيم المقاسة لقدرة امتصاص الطين ، والتي يتم تحديدها تجريبياً باستخدام المعادلة (6.III). من ناحية أخرى ، يتم إنشاء القيم المتوقعة باستخدام المعادلة (*). وفقًا للشكل 618 ، فإن القيم المتوقعة للامتصاص A التي تم الحصول عليها من النموذج تتوافق جيدًا مع البيانات التجريبية الفعلية. تشير القيمة العددية لمعامل التحديد ($R_2$ = 0.896) إلى وجود علاقة جيدة بين الاستجابات المتوقعة والتجريبية.

**الجدول 8.IV** القيم التجريبية و المتوقعة للإمتصاص لكل تجربة

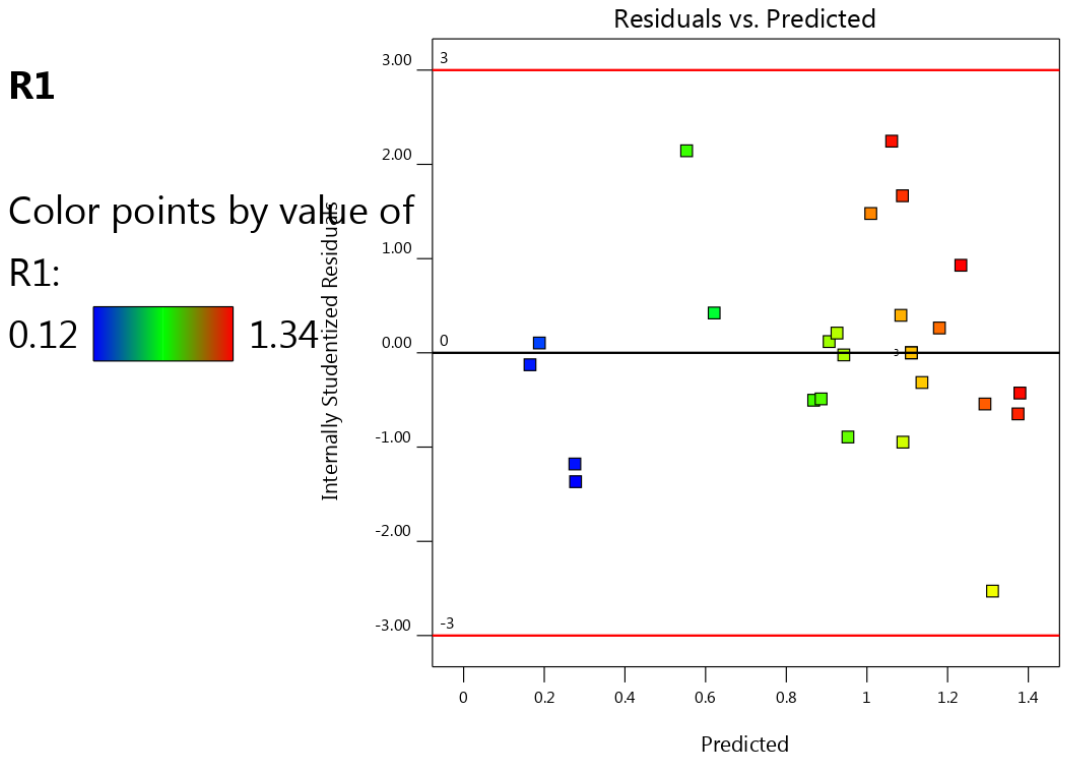
| | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 | Response 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Run** | A: $C_0$ | B: m | C: *V* | D: pH | $A_{exp}$ | $A_{pred}$ |
| | mg/l | mg | ml | | | |
| **1** | 350 | 70 | 200 | 7 | 1.34 | 1.23 |
| **2** | 200 | 70 | 50 | 7 | 1.23 | 1.29 |
| **3** | 200 | 10 | 200 | 4 | 1.3 | 1.37 |
| **4** | 200 | 40 | 200 | 7 | 1.11 | 1.11 |
| **5** | 200 | 40 | 350 | 10 | 0.85 | 0.95 |
| **6** | 200 | 10 | 350 | 7 | 1.33 | 1.37 |
| **7** | 200 | 40 | 350 | 4 | 1.1 | 1.13 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **8** | 50 | 40 | 350 | 7 | 0.8 | 0.55 |
| **9** | 50 | 40 | 200 | 4 | 0.14 | 0.27 |
| **10** | 200 | 70 | 200 | 4 | 0.81 | 0.86 |
| **11** | 50 | 10 | 200 | 7 | 0.67 | 0.62 |
| **12** | 200 | 10 | 50 | 7 | 0.98 | 1.08 |
| **13** | 50 | 40 | 200 | 10 | 0.12 | 0.27 |
| **14** | 200 | 10 | 200 | 10 | 0.92 | 0.90 |
| **15** | 350 | 40 | 350 | 7 | 0.83 | 0.88 |
| **16** | 200 | 40 | 200 | 7 | 1.11 | 1.11 |
| **17** | 200 | 40 | 50 | 10 | 1.28 | 1.08 |
| **18** | 350 | 40 | 200 | 10 | 0.95 | 0.92 |
| **19** | 350 | 40 | 200 | 4 | 1.13 | 1.08 |
| **20** | 350 | 10 | 200 | 7 | 1.18 | 1.00 |
| **21** | 200 | 40 | 50 | 4 | 1.32 | 1.06 |
| **22** | 200 | 70 | 350 | 7 | 0.94 | 0.94 |
| **23** | 50 | 70 | 200 | 7 | 0.15 | 0.16 |
| **24** | 200 | 70 | 200 | 10 | 1.21 | 1.17 |
| **25** | 350 | 40 | 50 | 7 | 1.02 | 1.31 |
| **26** | 50 | 40 | 50 | 7 | 0.2 | 0.18 |
| **27** | 200 | 40 | 200 | 7 | 1.11 | 1.11 |



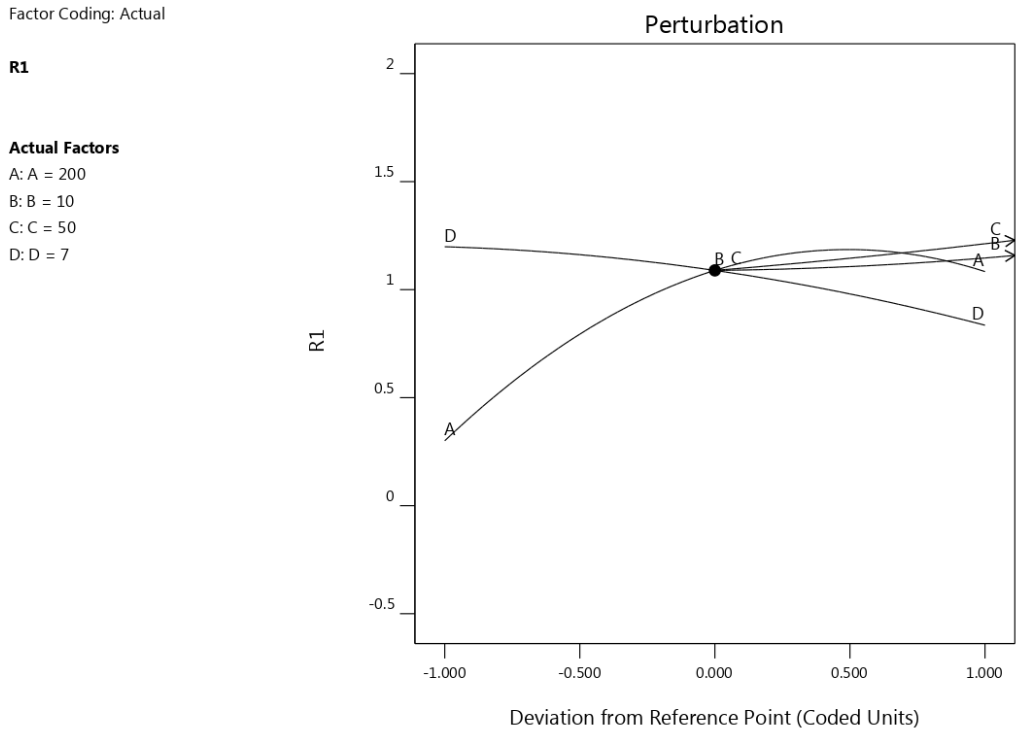

**الشكل 19.IV** تخطيط الاحتمالات العادية لمتبقيات لقدرة الامتزاز

يوضح الشكل 19 مخطط الاحتمال الطبيعي للمتبقيات. تحدد هذه المخطط ما إذا كانت القيم المتبقية تتبع التوزيع الطبيعي. في حالة التوزيع الطبيعي ، يجب أن توضع النقاط على خط مستقيم تقريبًا. يشير النمط غير الخطي إلى أن التوزيع ليس طبيعيًا ، ويمكن تصحيحه عن طريق التحويل المناسب. وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن ملاحظة التشتت حتى مع البيانات العادية. وفقًا للشكل 19 ، توضع البيانات على خط مستقيم نسبيًا ، وبالتالي ، يمكن افتراض أنها موزعة بشكل طبيعي.




**الشكل 20.IV** القيم المتبقية مقابل القيم المتوقعة لقدرة الامتزاز

يظهر مخطط القيم المتبقية مقابل القيم المتوقعة في الشكل 20. لكي يكون تخطيط القيم المتبقة مقارنة بالقيم المتوقعة جيدا ، يجب أن يكون حجم المخلفات مستقلاً عن قيمتها المتوقعة. بمعنى آخر ، يجب أن يكون الامتداد الرأسي للمخلفات الطلابية موحدًا في جميع القيم المتوقعة. في هذه الحالة ، يبدو التخطيط مناسبا جدا لاعتبار الاستقلال بين المخلفات و التوقعات حيث يظهر جليا أن التباعد عن المحور الأفقي 0 يتحقق في أغلب نقاط الدراسة.

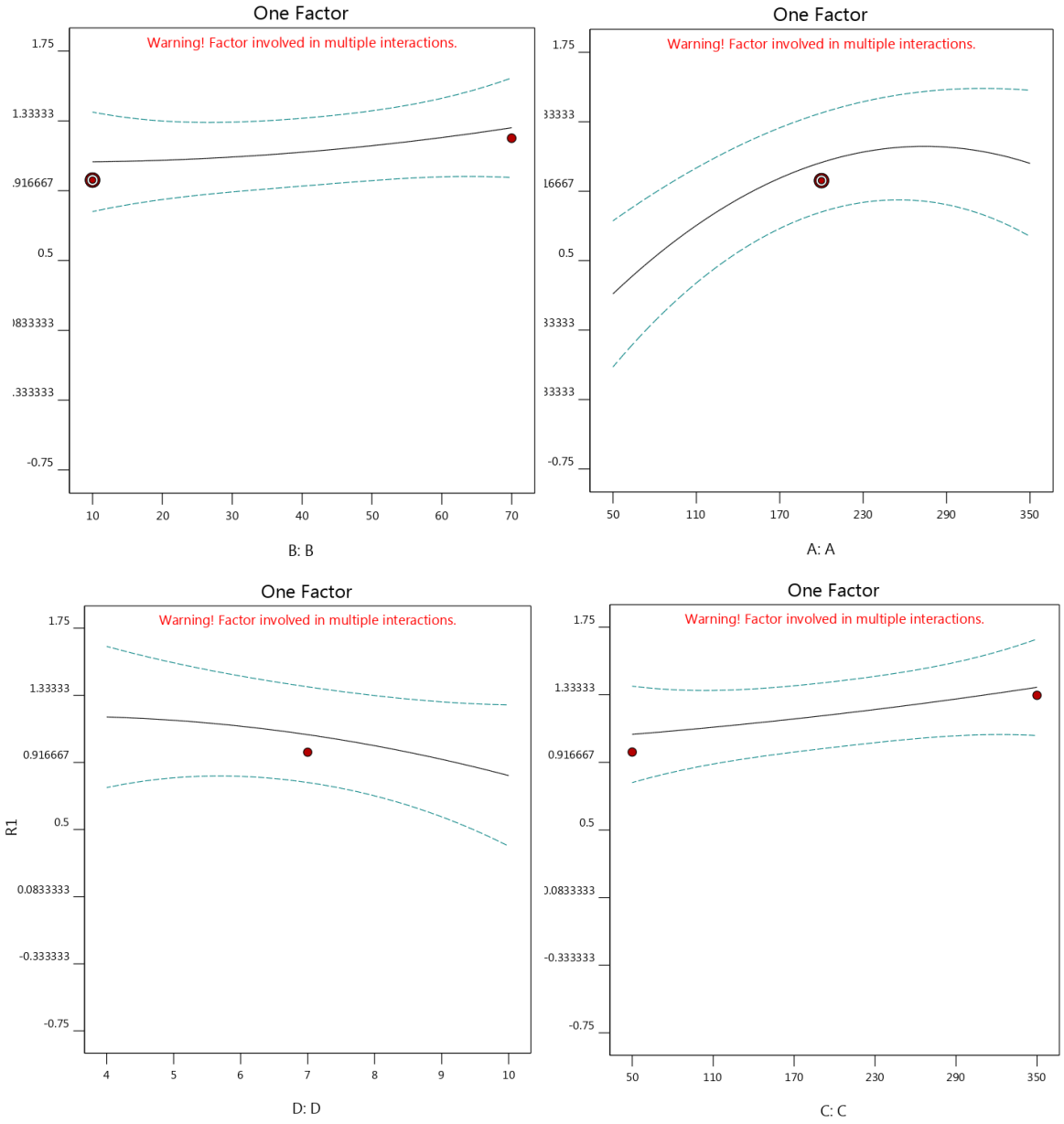



**الشكل 21.IV** مخطط الاضطراب للامتزاز

يوضح مخطط الاضطراب المعروض في الشكل 21 التأثيرات المقارنة لجميع المتغيرات المستقلة لقدرة امتصاص الطين لأزرق الميثلين. يحدد تخطيط الاضطراب تغيرات الاستجابة مقابل حركة كل متغير من نقطة مرجعية محددة إلى نقطة أخرى ، مع الاحتفاظ بجميع المتغيرات الأخرى عند القيمة المرجعية الثابتة. يقوم البرنامج عادةً بضبط مستويات الصفر المشفرة لكل متغير كنقطة مرجعية في منتصف المخطط.

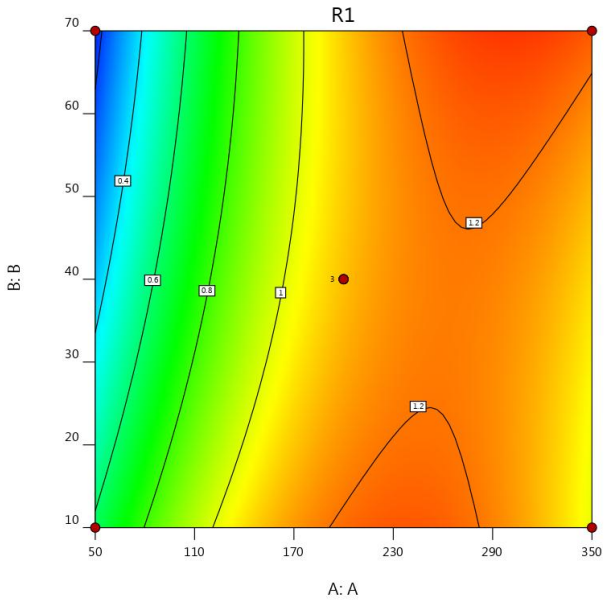
يشير الانحدار أو الانحناء الحاد في مخطط العوامل إلى أن الاستجابة حساسة لهذا المتغير ، بينما يمثل الخط المسطح نسبيًا عدم وجود حساسية استجابة لتغيرات ذلك المتغير ( Sarkar and Majumdar، 2011؛ Singh et al.، 2010) . وفقًا للشكل 21 ، يشير الانحناء الحاد للتركيز الأولي لصبغة أزرق الميثلين إلى أن استجابة امتصاص الطين حساسة للتغييرات أكثر من باقي المتغيرات مع تأثير ضئيل جدا بالنسبة لسرعة الرج و كذا درجة الحموضة.

## ث- نموذج الرسوم البيانية

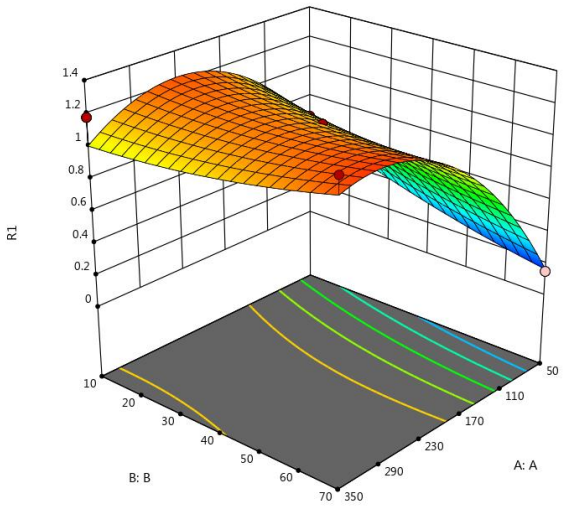



**الشكل 22.IV** التأثيرات المنفردة للتركيز الابتدائي ، الكتلة ، سرعة الرج و درجة الحموضة

يوضح الشكل 22 تأثير تغيير كل عامل على حدة على قدرة امتصاص الطين لصبغة أزرق الميثلين. وفقًا لهذا الشكل ، عندما يزداد التركيز الأولي للمحلول من 50 إلى 350 ملغ/لتر ، تزداد سعة امتصاص الطين في البداية ؛ ومع ذلك ، يتم إيقاف الاتجاه المتزايد ، وإلى حد ما ، يتم ثبات الامتزاز ثم يشرع في التناقص ليبلغ تركيز أعظمي قدره 277 ملغ/لتر ، كما يمكن الذهاب لمنطقية الاستجابة بقانون بير لامبير.




(أ)

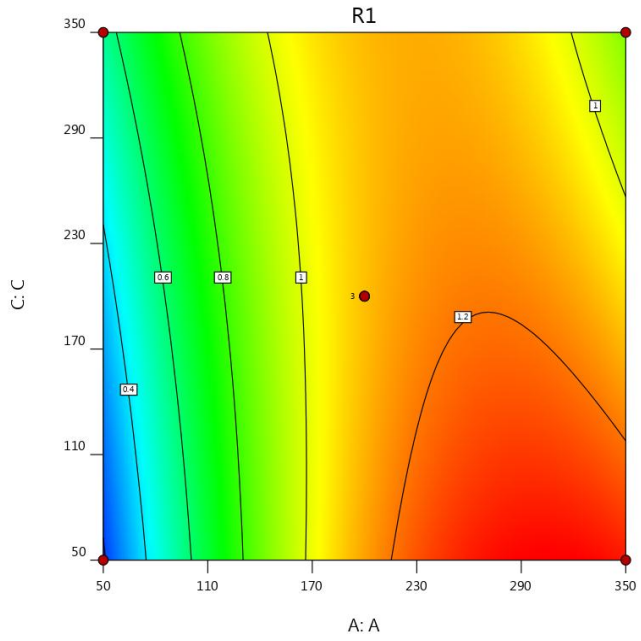



(ب)

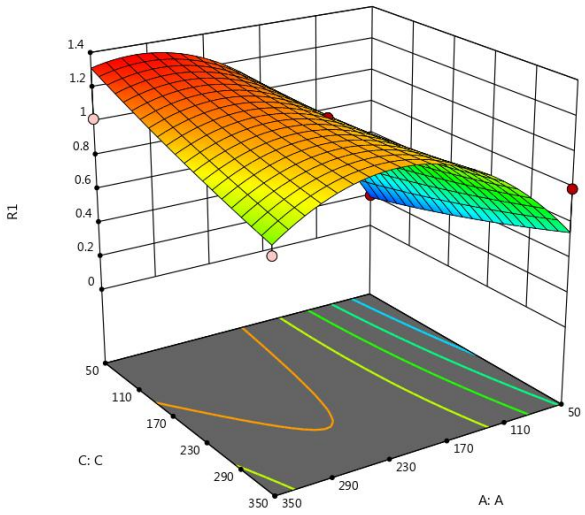
**الشكل 23.IV** مخطط المحيط والاستجابة للامتصاص بدلالة تركيز الملوث و كتلة الطين

(أ) ثنائي الأبعاد ; (ب) ثلاثي الأبعاد

يوضح الشكل 23 مخططات سطح المحيط والاستجابة من حيث التركيز الأولي للصبغة وكتلة المازات ، بثبوت باقي المعاملات. تزداد قدرة امتصاص الطين مع زيادة التركيز الأولي للصبغة، بينما تتناقص مع زيادة جرعة المازات. عندما يزداد التركيز الأولي لأزرق الميثلين في المحلول تزداد أيضًا القوة الدافعة لامتصاص أيوناته على سطح مادة الامتصاص ، مما يؤدي إلى زيادة قدرة الامتصاص. من ناحية أخرى ، يمكن تفسير انخفاض قدرة الامتصاص نتيجة زيادة جرعة الامتصاص من خلال حقيقة أنه مع زيادة كمية الطين ، تقل كمية الصبغة الممتصة لكل وحدة كتلة من المازات ، مما يؤدي إلى تشبع غير كامل لمواقع الامتزاز على سطح المادة المازة.




(أ)

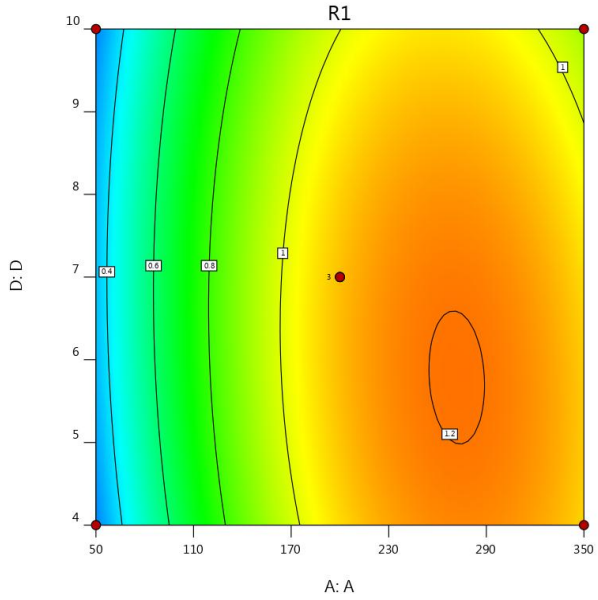



(ب)

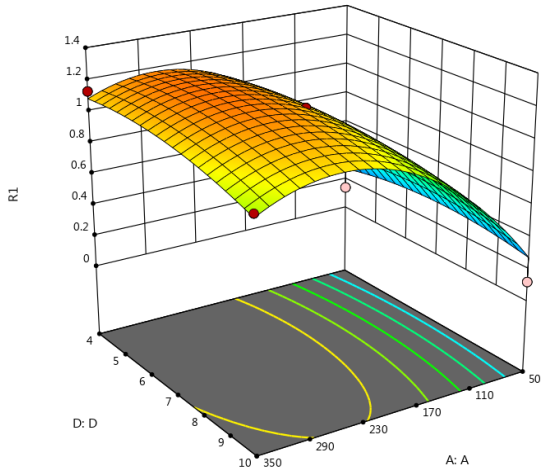
**الشكل 24.IV** مخطط المحيط والاستجابة للامتصاص بدلالة تركيز الملوث و سرعة الرج

(أ) ثنائي الأبعاد ; (ب) ثلاثي الأبعاد

من خلال مخطط التأثير التفاعلي (Interactive Effect) لتركيز الصبغة و سرعة الرج نلاحظ تفاعل كبير بين المعياريين في سرعات منخفضة مع تراكيز مرتفعة نسبية حيث أن سرعة الرج توفر طاقة حركية كافية لمساعدة حدوث التلامس الفعال بين الطين و صبغة أزرق الميثلين. نلاحظ عند سرعات كبيرة ، حتى بوجود تراكيز صبغية عالية ، تناقص للكمية الممتزة و ذلك غالبا لنشوء قوة طاردة مركزية تشكل حدوث الظاهرة العكسية للامتصاص خاصة مع أن الامتصاص فيزيائي.




(أ)

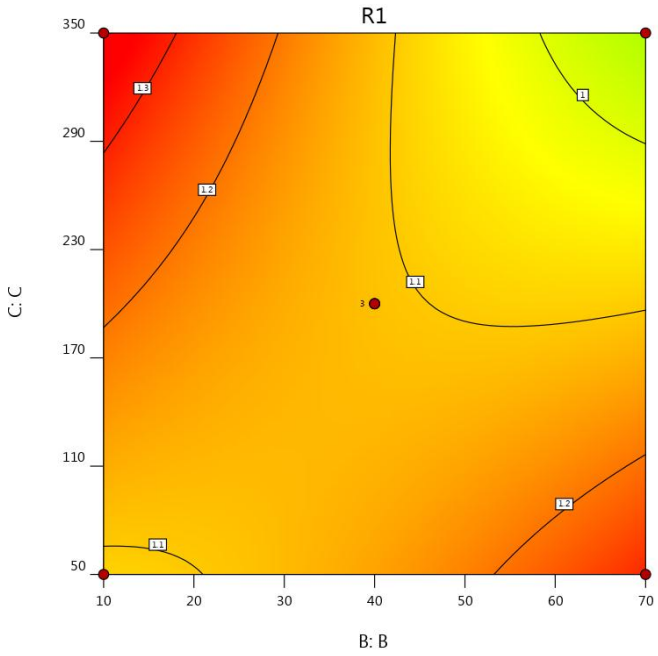



(ب)

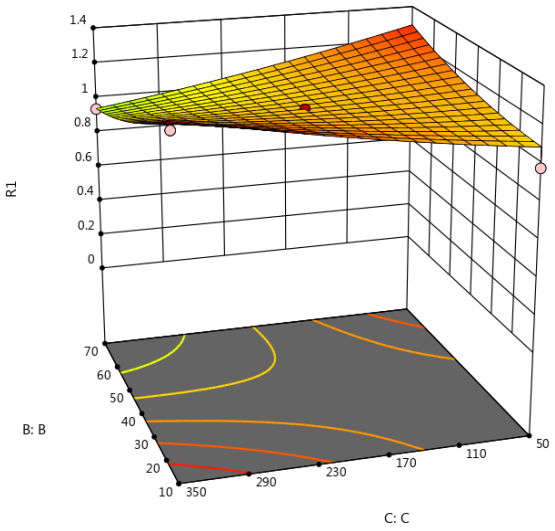
**الشكل 25.IV** مخطط المحيط والاستجابة للامتصاص بدلالة تركيز الملوث و سرعة الرج

(أ) ثنائي الأبعاد ; (ب) ثلاثي الأبعاد

يوضح الشكل 25 التأثير التفاعلي للتركيز الأولي للصبغة ودرجة الحموضة في المحلول على قدرة امتصاص الطين عند كتلة طين ثابتة. كما هو موضح في الشكل ، فإن زيادة التركيز الأولي للصبغة يزيد من قدرة امتصاص الطين ، ولكن عند التركيزات الأعلى ، تتوقف هذه العملية وتظل سعة الامتصاص ثابتة تقريبًا. تؤدي زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول إلى زيادة قدرة الامتصاص مبدئيًا ، بينما تؤدي الزيادة الإضافية في هذا العامل إلى انخفاض قدرة امتصاص الطين. يمكن أن تؤدي التغييرات في الأس الهيدروجيني إلى تغييرات في خصائص سطح مادة الامتصاص.




(أ)

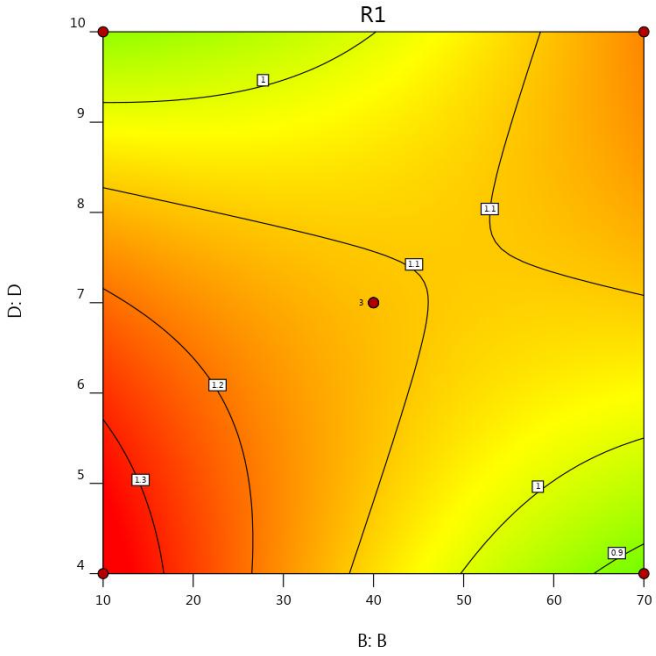



(ب)

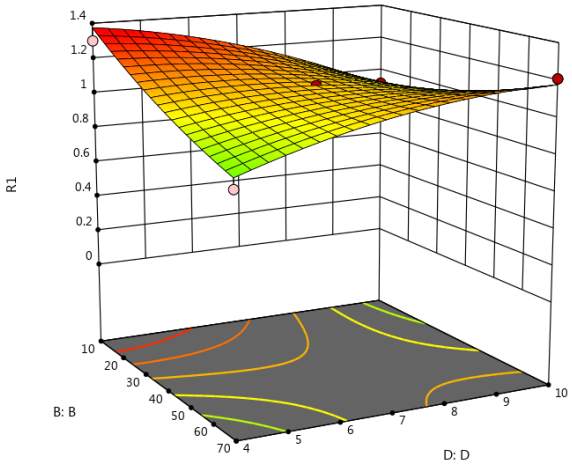
**الشكل 26.IV** مخطط المحيط والاستجابة للامتصاص بدلالة كتلة الطين و سرعة الرج

(أ) ثنائي الأبعاد ; (ب) ثلاثي الأبعاد

يظهر الشكل 26 تفاعلا كبيرا معتبرا بين كتلة الطين و سرعة الرج ، حيث يعمل هذا الأخير بمثابة وسيلة نقل الطين للبحث عن جزيئات أزرق الميثيلين ليتم تثبيتها و امتزازها. في التراكيز الضعيفة أين يكون تثبيت الصبغة صعبا نوعا عند سرعات خفيفة نحتاج لزيادة السرعة حتى نساعد الطين على الامتزاز.




(أ)

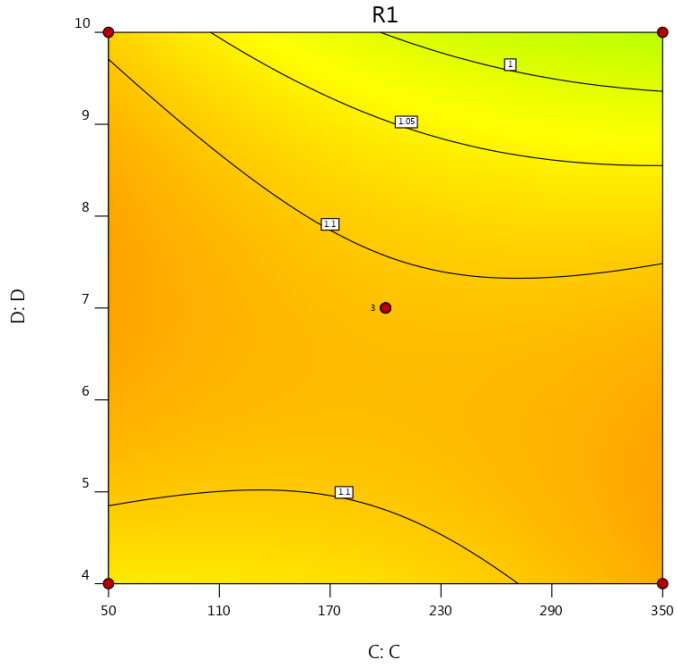



(ب)

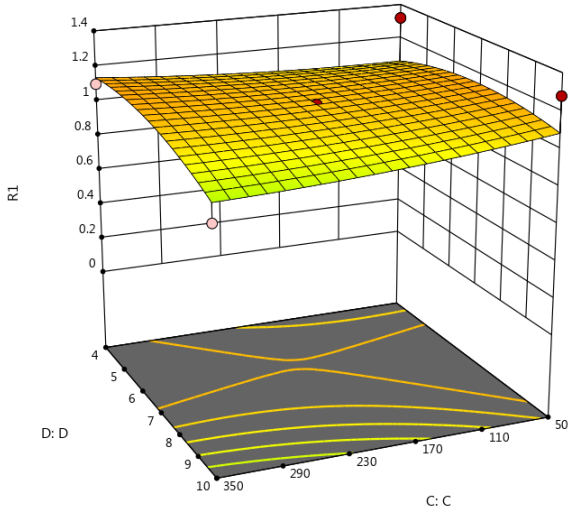
**الشكل 27.IV** مخطط المحيط والاستجابة للامتصاص بدلالة كتلة الطين و درجة الحموضة

(أ) ثنائي الأبعاد ; (ب) ثلاثي الأبعاد

من خلال الشكل 27 المعبر على تغيرات الامتصاصية A باعتبار كتلة الطين و pH المحلول يلاحظ أن قيمة الامتصاص الأعظمية في حدود 1.3 توجد في مجال كتلة أقل من 20 ملغ و وسط حامضي ، حيث أن الامتصاص يكون تنافسيا من أيونات الصبغة الموجبة و أيونات $H^+$ الموجبة أيضا مما ينقص من احتمالية امتصاص الصبغة و بالتالي بقاء كمية كبيرة منها في المحلول و الذي يستلزم قياس قيمة الامتصاص العليا وفق قانون بير لامبير. من الواضح أن قدرة الامتصاص تتناقص مع زيادة جرعة الممتزات بسبب توفر المزيد من مواقع الامتزاز.




(أ)




(ب)

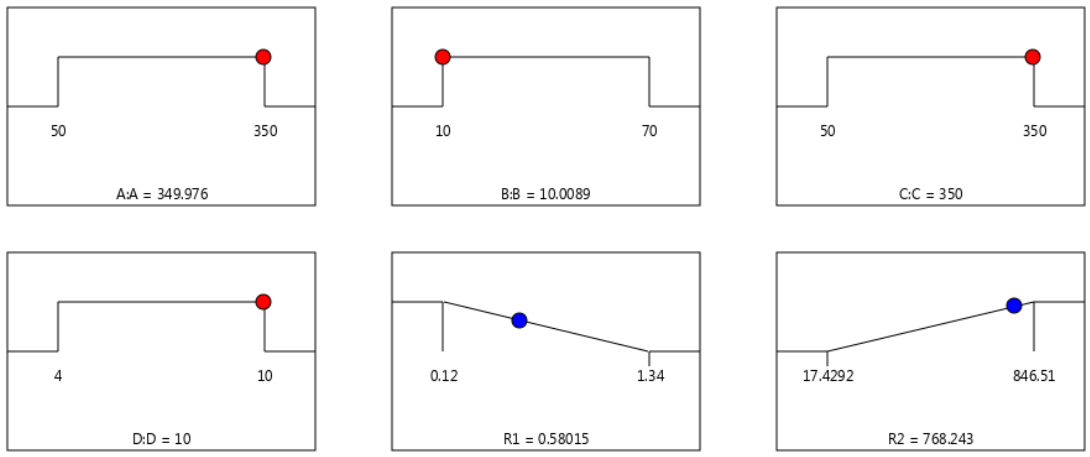
**الشكل 28.IV** مخطط المحيط والاستجابة للامتصاص بدلالة سرعة الرج و درجة الحموضة

(أ) ثنائي الأبعاد ; (ب) ثلاثي الأبعاد

يمكن القول ، من خلال الشكل 28 أن التأثير التفاعلي بين سرعة الرج و درجة الحموضة ضعيف نسبيا حيث يظهر من الشكل أن السطح ليس مستويا بالكامل و لكن يميله كثيرا إلى أخذ شكل مستوي على نحو مقارن.

تنتهي عملية النمذجة باقتراح البرنامج لمجموعة من القيم التجريبية التأكيدية التي يعاد تجربتها حيث تكون هذه التجارب (Confirmation experiences) مؤكدة لمدى ملاءمة النمذجة و التوقعات الاحصائية.

الشكل 29 يعطي القيم التي يراها المثلى من أجل التحصل على أفضل النتائج.

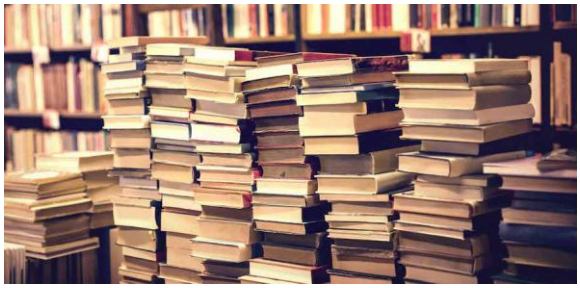



**الشكل IV.29** مخطط القيم المثلى

الاستحسان (Desirability) هو وظيفة موضوعية تتراوح من صفر خارج الحدود إلى واحد عند الهدف. يجد التحسين العددي نقطة تزيد من وظيفة الاستحسان. لا ينبغي الانشغال دائما بمحاولة الحصول دائمًا على قيمة مرغوبة عالية جدًا. تعتمد القيمة تمامًا على مدى قرب تعيين الحدود الدنيا والعليا بالنسبة إلى الحد الأمثل الفعلي. الهدف من التحسين هو العثور على مجموعة جيدة من الشروط التي تلبي جميع الأهداف ، وليس الوصول إلى قيمة الرغبة 1.0. الاستحسان هو ببساطة طريقة رياضية لإيجاد الأفضل.

من خلال الشكل 34 نلاحظ أن النموذج قد أعطانا من أجل استجابة عليا فإن المعاملات يجب أن تكون كالتالي : لتركيز ابتدائي للصبغة 350 ملغ/ل ينبغي توفير 10 ملغ من الطين المعدني مع سرعة رج قدرها 350 دورة / دقيقة في وسط قاعدي ذو أس هيدروجيني يساوي 10.

# مراجع



**المراجع بالعربية:**

**[12]** خ.إبراهيم النعيمي وآخرون ، "دراسة الامتزاز الايزوثيرمي لبعض الحوامض ثنائية الكاربوكسيل باستخدام ثنائي أكسيد المنغنيز"،مجلة جامعة الآنبار للعلوم الصرفة ،المجلة الثامن،العدد الأول ،94-2014،93.

**المراجع بالأجنبية:**

**[1]** Zhang Z., O'Hara I.M, Kent G.A, Doherty W.O.S,(2013). Ind . Crop. Prod. 42 ,41.

**[2]** Karagozoglu B., Tasdemir M., Demirbas E., Demirbas et kobya M., (2007). "The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. J. Hazard". Mater., 147, 297-306.

**[3]** Panneer S.P, Preethi P., Basakaralingam N., Thinakaran A., Sivasamy Sivanesan. S, (2008) ."Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite ". J. Hazrd , Mater, 155,39 - 44.

**[4]** Sidiras D., Batzias F., Shroeder E., Ranjan R., Tsapis M., (2011). J .Chem. Eng. 171 ,883.

**[5]** Wang et al.," Unburned carbon as a low-cost adsorbent and , for S treatment of méthyléne blue – containing wastewater, Journal of Colloid Interfase Science 292,336-343,2005.

**[6]** Tsai W.T, Chang Y.M , Lai C.W, Lo C.C, (2005) . Appl. Clay Sci. 29,149.

**[7]** 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.

**[8]** Ho Y.S, (2004) ." Citation review of Langer gren kinetic rate equation on adsorption reactions ". Sciento métriques. 59, 171-177.

**[9]** Wang L., Wang A.,( 2008) . "Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite ". J. Hazard. Mater. 160, 173-180.

**[10]** BasriSenturk H., Ozdes D., Duran C.," Desalination ".(2010). 252, 81.

**[11]**Guimarães Gusmão . k .A , alves gurgel L . V , Sacramento melo T.M , Gil L .F , " Dyes ".pig ,92-967 , 2012.

**[13]** Jun Ma et al.," kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite ,Dyes and Pigments 93 ",1441 e1 446 , 2012.

**[14]** 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.

**[15]**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 -5352 ,30200 - 9, 2017.

# خاتمة عامّة

الهدف الرئيسي لعملنا هو تعزيز واستغلال مورد من أهم مواردنا الطبيعية المحلية و التي لا تعطيها الأبحاث اعتبارا كبيرا ألا و هي المعادن الطينية ، حيث يمكن استخدام هذه المادة الهامة في الامتزاز و التخلص من الملوثات الموجودة في الماء ، لإعادة استخدامه في العديد من المجالات ، وخاصة في ري المحاصيل الزراعية.

النتائج التي تم الحصول عليها في تجارب الامتزاز تظهر أن هذا الطين المعدني المحلي فعال للغاية في إزالة الملوثات مثل أصبغة أزرق الميثيلين ، أحمر الكونغو و برتقالي الميثيل المدروسين في عملنا المتواضع.

و لإعطاء القيمة العلمية و البحثية لموضوعنا نقوم بتلخيص النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها خلال هذا العمل على النحو التالي :

- سعة التبادل الكاتيوني تساوي 13.63 ملي مكافيء / 100غ من الطين تعتبر قيمة لا بأس بها مقارنة ببعض سعات الأطيان المدروسة و تعطي هذه القيمة معلومة على أن الطين يحتوي على الكاولينيت ، الهالويسيت ، الغلوكونيت ، الإيليت و الكلوريت مع ضرورة تأكيد التركيبة كميا و نوعيا بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية.
- عند زيادة تركيز الصبغة في المحلول فإن الكمية الممتزة تزيد تناسبيا و هذا ما لاحظناه على الأصبغة الثلاث حيث كان التغير خطيا بمعاملات $R^2$ 0.998 ، 0.991 و 0.974 مما يسمح لنا بإجراء الدراسات في المجالات المدروسة مع وجود تجاوب غير منتظم في حالة صبغة برتقالي الميثيل.
- من خلال الدراسة متساوية الحرارة (الإيزوتيرم) تبين أن الأصبغة الثلاث تتبع متساوي حرارة لونجمير بمعامل انحدار 0.996 ، 1 و 1 لكل من أزرق الميثلين ، أحمر الكونغو و برتقالي الميثيل على الترتيب ؛ كما أن الأصبغة تتبع متساوي حرارة فروندليتش بمعامل انحدار 0.990 ، 0.985 و 0.821 لكل من أزرق الميثلين ، أحمر الكونغو و برتقالي الميثيل على الترتيب مع أفضلية الامتزاز لأزرق الميثلين و خطيته بالنسبة للصبغتين الباقيتين.
- تظهر الدراسة الحركية أن كل الأصبغة تنتهج نموذجا حركيا من الرتبة شبه الثانية بمعاملات انحدار 0.995 ، 0.874 و 0.952 لكل من MB ، CR و MO على الترتيب.
- كشف نموذج الانتشار داخل الجسيمات حدوث الامتزاز لأزرق الميثلين وفق مرحلتين أولاهما الامتزاز الفوري أو الامتزاز على السطح ، بينما يعبر الخط الثاني على الانتشار داخل مسامات الطين المعدني.

- إن مختلف قيم أنتالبي الامتزاز للصبغات الثلاث موجبة مما يثبت أن العملية ناشرة للحرارة. يمكن أن نرى أيضا أن جميع قيم الأنتالبي الحرة سالبة سالبة ، مما يشير إلى أن الامتصاص تلقائي ومناسب للديناميكا الحرارية ، ما عدا صبغة برتقالي الميثيل. علاوة على ذلك. في هذه الدراسة ، القيم الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها تقع داخل نطاق الامتزاز الفيزيائي لأحمر الكونغو و داخل النطاق الكيميائي لأزرق الميثلين. و هو ما تؤكده قيم الأنتالبي.
- أثبتت النمذجة باستعمال السطوح إمكانية اعتبار النموذج الرياضي قابلا للاستعمال على مجال الدراسة و خارجه باعتبار أربع متغيرات ألا و هي التركيز الابتدائي للصبغة ، كتلة الطين الماز ، سرعة الرج و درجة حموضة المحلول.
- المعادلة الرياضية للامتزاز تحتوي على كل المتغيرات من الدرجة الأولى و الثانية و حتى على التأثيرات التفاعلية للمتغيرات فيما بينها.
- توقع النموذج الرياضي المقترح نتائج كانت جد قريبة من النتائج الفعلية المجراة حيث يظهر في المنحنى 18.IV تقاربا قريبا من القيم الفعلية و المتوقعة من المنصف الأول.
- تمت دراسة تأثير المعاملات على الاستجابة المدروسة حيث وجد أن التركيز الابتدائي للملوث يلعب دورا كبيرا و هو ما تأكد بدراسة منحى الاضطراب كذلك.
- تم أيضا دراسة تغيرات الاستجابة بدلالة متغيرين و أظهرت المحاكاة تفاعل بين كل من التركيز الابتدائي و كتلة الطين ، التركيز الابتدائي و سرعة الرج ... ، حيث يظهر جليا مناطق الاستجابة القصوى اعتمادا على السطوح المشكلة.
- اقترح النموذج أخيرا القيم المثلى المبنية على النتائج الرياضية و التي كانت لتركيز ابتدائي للصبغة 252 ملغ/ل ينبغي استعمال فقط 10 ملغ من الطين المعدني مع سرعة رج قدرها 350 دورة / دقيقة في وسط قاعدي ذو أس هيدروجيني يساوي 10.
- ينبغي الاشارة فقط ، إلى أن نتائج النمذجة المعروضة لا تمثل إلا نسبة واحد إلى تسعة فقط من النتائج المتحصل عليها ، حيث تم رصد نتائج استجابة واحدة فقط لصبغة أزرق الميثلين و هي استجابة الامتصاص.
- لاحظنا أن سلوك برتقالي الميثيل كان سلوكا غير عادي في مختلف نتائج النمذجة الحركية و الترموديناميكية على عكس أحمر الكونغو و أزرق الميثيلين و هو ما يتطلب المزيد من البحث عن سلوكيات مثل هذه المواد.

# ملحقات

**الجدول 1.III** قيمة الكمية الممتزة والمردود الموافقة لكل تركيز لأزرق المثلين

| C0(mg/l) | Abs | Ce(mg/l) | R% | Qe(mg/g) |
|---|---|---|---|---|
| 110 | 0.97 | 9.29689 | 91.54828 | 50.35156 |
| 130 | 1.2 | 17.8154 | 86.29585 | 56.0923 |
| 170 | 0.79 | 2.63023 | 98.45281 | 83.68489 |
| 180 | 0.85 | 4.85245 | 97.30419 | 87.57378 |
| 220 | 1 | 10.408 | 95.26909 | 104.796 |
| 320 | 0.11 | -22.5549 | 107.0484 | 171.2775 |
| 340 | 0.04 | -25.1475 | 107.3963 | 182.5738 |
| 360 | 0.08 | -23.666 | 106.5739 | 191.833 |
| 380 | 0.02 | -25.8883 | 106.8127 | 202.9441 |
| 400 | 0.006 | -26.4068 | 106.6017 | 213.2034 |
| 440 | 1.12 | 14.85244 | 96.62445 | 212.5738 |

**الجدول 2.III** تأثير الزمن على إمتزاز صبغة أزرق المثلين

| t (min) | Abs | Ce(mg/l) | Qt(mg/g) |
|---|---|---|---|
| 10 | 2.05 | 49.29685 | 359.0763 |
| 20 | 2.08 | 50.40796 | 356.353 |
| 30 | 1.93 | 44.85241 | 369.9696 |
| 40 | 1.93 | 44.85241 | 369.9696 |
| 50 | 1.99 | 47.07463 | 364.523 |
| 60 | 1.25 | 19.66725 | 431.6979 |
| 70 | 1.15 | 15.96355 | 440.7756 |
| 80 | 1.89 | 43.37093 | 373.6007 |
| 90 | 0.75 | 1.14875 | 477.0864 |
| 105 | 0.86 | 5.22282 | 467.1009 |

**الجدول 3.III** تأثير درجة الحرارة على إمتزاز لأزرق المثلين

| T(c°) | T(K) | Abs | Ce | qe | Kd | LnKd | 1/T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32.4 | 305.4 | 1.6 | 32.6302 | 399.926 | 0.081591 | -2.50604 | 0.003274 |
| 35.8 | 308.8 | 1.27 | 20.40799 | 429.8824 | 0.047473 | -3.04759 | 0.003238 |
| 50 | 323 | 0.83 | 4.11171 | 469.8242 | 0.008752 | -4.73852 | 0.003096 |
| 56 | 329 | 0.89 | 6.33393 | 464.3776 | 0.01364 | -4.29478 | 0.00304 |
| 61 | 334 | 0.79 | 2.63023 | 473.4553 | 0.005555 | -5.19299 | 0.002994 |

**الجدول 4.III** الكمية الممتزة والمردود الموافقة لكل تركيز لأحمر الكونجو

| C0(mg/l) | M(mg) | Abs | Ce(mg/l) | R% | Qe(mg/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 50 | 1.53 | 88.6751 | 11.3249 | 5.66245 |
| 110 | 50 | 1.62 | 94.6754 | 13.93145 | 7.6623 |
| 120 | 50 | 1.65 | 96.6755 | 19.43708 | 11.66225 |
| 130 | 50 | 1.69 | 99.3423 | 23.58285 | 15.32885 |
| 140 | 50 | 1.6 | 93.342 | 33.32714 | 23.329 |
| 150 | 50 | 1.7 | 100.009 | 33.32733 | 24.9955 |
| 160 | 50 | 1.69 | 99.3423 | 37.91106 | 30.32885 |
| 170 | 50 | 1.56 | 90.6752 | 46.66165 | 39.6624 |
| 180 | 50 | 1.56 | 90.6752 | 49.62489 | 44.6624 |
| 190 | 50 | 1.36 | 77.3412 | 59.29411 | 56.3294 |
| 200 | 50 | 1.7 | 100.009 | 49.9955 | 49.9955 |
| 220 | 50 | 1.8 | 106.676 | 51.51091 | 56.662 |
| 240 | 50 | 1.74 | 102.6758 | 57.21842 | 68.6621 |
| 260 | 50 | 1.54 | 89.3418 | 65.63777 | 85.3291 |
| 280 | 50 | 1.7 | 100.009 | 64.2825 | 89.9955 |
| 300 | 50 | 1.73 | 102.0091 | 65.99697 | 98.99545 |
| 320 | 50 | 1.67 | 98.0089 | 69.37222 | 110.9956 |
| 340 | 50 | 1.61 | 94.0087 | 72.35038 | 122.9957 |
| 360 | 50 | 1.28 | 72.0076 | 79.99789 | 143.9962 |
| 380 | 50 | 1.65 | 96.6755 | 74.55908 | 141.6623 |
| 400 | 50 | 1.76 | 104.0092 | 73.9977 | 147.9954 |
| 420 | 50 | 1.8 | 106.676 | 74.60095 | 156.662 |
| 440 | 50 | 1.82 | 108.0094 | 75.45241 | 165.9953 |
| 480 | 50 | 1.73 | 102.0091 | 78.7481 | 188.9955 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 520 | 50 | 1.79 | 106.0093 | 79.6136 | 206.9954 |
| 540 | 50 | 1.81 | 107.3427 | 80.12172 | 216.3287 |
| 560 | 50 | 1.17 | 64.6739 | 88.45109 | 247.6631 |
| 580 | 50 | 0.79 | 39.3393 | 93.21736 | 270.3304 |
| 600 | 50 | 1.05 | 56.6735 | 90.55442 | 271.6633 |

**الجدول 5.III** تأثير الزمن على إمتزاز أحمر الكونجو

| t (min) | Abs | Ce(mg/l) | Qt(mg/g) |
|---|---|---|---|
| 10 | 1.06 | 57.3402 | 116.2495 |
| 20 | 1.02 | 54.6734 | 122.9165 |
| 30 | 0.54 | 22.6718 | 202.9205 |
| 40 | 0.63 | 28.6721 | 187.9198 |
| 50 | 1.02 | 54.6734 | 122.9165 |
| 60 | 0.7 | 33.339 | 176.2525 |
| 70 | 1.05 | 56.6735 | 117.9163 |
| 80 | 0.56 | 24.0052 | 199.587 |
| 90 | 1 | 53.34 | 126.25 |
| 105 | 1.07 | 58.0069 | 114.5828 |

**الجدول 6.III** تأثير درجة الحرارة على إمتزاز أحمر الكونجو

| T(C°) | T(K) | Abs | Ce | qe | Kd | LnKd | 1/T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20.2 | 293.2 | 1.06 | 57.3402 | 116.2495 | 0.493251 | -0.70674 | 0.003411 |
| 30 | 303 | 1.05 | 56.6735 | 117.9163 | 0.480625 | -0.73267 | 0.0033 |
| 35 | 308 | 0.97 | 51.3399 | 131.2503 | 0.39116 | -0.93864 | 0.003247 |
| 40 | 313 | 0.94 | 49.3398 | 136.2505 | 0.362126 | -1.01576 | 0.003195 |
| 54.8 | 327.8 | 0.92 | 48.0064 | 139.584 | 0.343925 | -1.06733 | 0.003051 |

**الجدول 7.III** الكمية الممتزة والمردود الموافقة لكل تركيز لمثيل البرتقالي

| C0(mg/l) | Abs | Ce(mg/l) | Qe(mg/g) |
|---|---|---|---|
| 20 | 1.772 | 165.88 | -72.94 |
| 30 | 1.782 | 167.13 | -68.565 |
| 40 | 1.81 | 170.63 | -65.315 |
| 50 | 1.754 | 163.63 | -56.815 |
| 60 | 1.687 | 155.255 | -47.6275 |
| 80 | 1.463 | 127.255 | -23.6275 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 130 | 1.1007 | 81.9675 | 24.01625 |
| 190 | 1.2842 | 95.25 | 47.375 |
| 200 | 1.287 | 105.255 | 47.3725 |

**الجدول 8.III** تأثير الزمن على ظاهرة إمتزاز مثيل البرتقالي

| t (min) | Abs | Ce(mg/l) | Qt(mg/g) |
|---|---|---|---|
| 10 | 0.75 | 38.13 | 41.86418 |
| 20 | 1.45 | 125.63 | -20.2278 |
| 30 | 1.11 | 83.13 | 9.931167 |
| 40 | 1.2 | 94.38 | 1.947914 |
| 50 | 1.22 | 96.88 | 0.173858 |
| 60 | 1.47 | 128.13 | -22.0018 |
| 70 | 1.43 | 123.13 | -18.4537 |
| 80 | 1.1 | 81.88 | 10.81819 |
| 90 | 0.79 | 43.13 | 38.31607 |
| 105 | 0.7 | 31.88 | 46.29932 |

**الجدول 9.III** تأثير درجة الحرارة على إمتزاز أحمر الكونجو

| T(C°) | T(K) | Abs | Ce(mg/l) | qe(mg/g) | Kd | Ln Ld | 1/T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 37.2 | 310.2 | 1.21 | 95.63 | 1.060886 | 90.14167 | 4.501383 | 0.003224 |
| 40 | 313 | 1.13 | 85.63 | 8.15711 | 10.49759 | 2.351146 | 0.003195 |
| 55.4 | 328.4 | 1.11 | 83.13 | 9.931167 | 8.370618 | 2.124728 | 0.003045 |
| 67.1 | 340.1 | 0.97 | 65.63 | 22.34956 | 2.936523 | 1.077226 | 0.00294 |

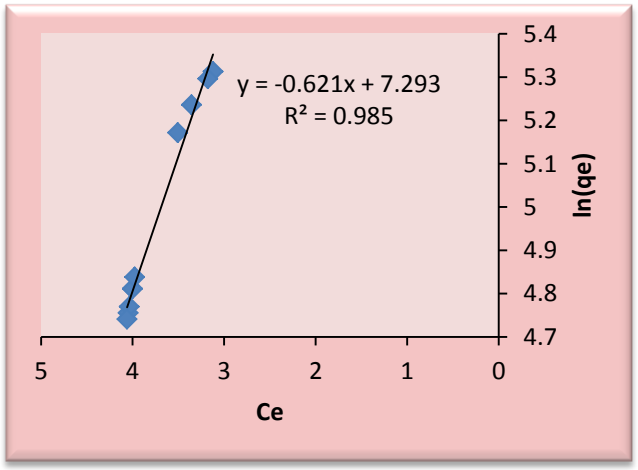
**الجدول 10.III** التجارب ال 27 لأزرق المثلين

| Num | C0(mg/l) | M(mg) | V(rmp) | pH | R% |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 200 | 10 | 50 | 7 | 95.29206 |
| 11 | 350 | 40 | 50 | 7 | 97.19659 |
| 12 | 200 | 40 | 50 | 10 | 93.80692 |
| 19 | 50 | 40 | 50 | 7 | 96.61364 |
| 27 | 200 | 40 | 50 | 4 | 93.60891 |
| 25 | 200 | 70 | 50 | 7 | 94.05445 |
| 2 | 200 | 10 | 200 | 4 | 93.70792 |
| 10 | 350 | 10 | 200 | 7 | 96.74398 |
| 18 | 50 | 10 | 200 | 7 | 87.30679 |
| 24 | 200 | 10 | 200 | 10 | 95.58909 |

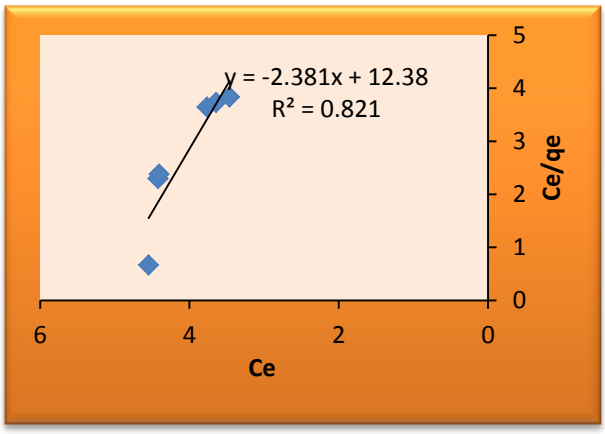
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 350 | 40 | 200 | 10 | 97.39461 |
| 13 | 200 | 40 | 200 | 7 | 94.6485 |
| 16 | 50 | 40 | 200 | 10 | 98.19778 |
| 17 | 350 | 40 | 200 | 4 | 96.88542 |
| 20 | 200 | 40 | 200 | 7 | 94.6485 |
| 22 | 50 | 40 | 200 | 4 | 97.80175 |
| 23 | 200 | 40 | 200 | 7 | 94.6485 |
| 5 | 50 | 70 | 200 | 7 | 97.60373 |
| 7 | 200 | 70 | 200 | 4 | 96.13364 |
| 14 | 200 | 70 | 200 | 10 | 94.15346 |
| 15 | 350 | 70 | 200 | 7 | 96.29137 |
| 21 | 200 | 10 | 350 | 7 | 93.5594 |
| 1 | 200 | 40 | 350 | 4 | 94.69801 |
| 3 | 50 | 40 | 350 | 7 | 84.73256 |
| 6 | 350 | 40 | 350 | 7 | 97.73407 |
| 26 | 200 | 40 | 350 | 10 | 95.93562 |
| 9 | 200 | 70 | 350 | 7 | 95.49008 |

# دراسة ايزوثيرم الامتزاز

## ايزوثيرم فرندليش :



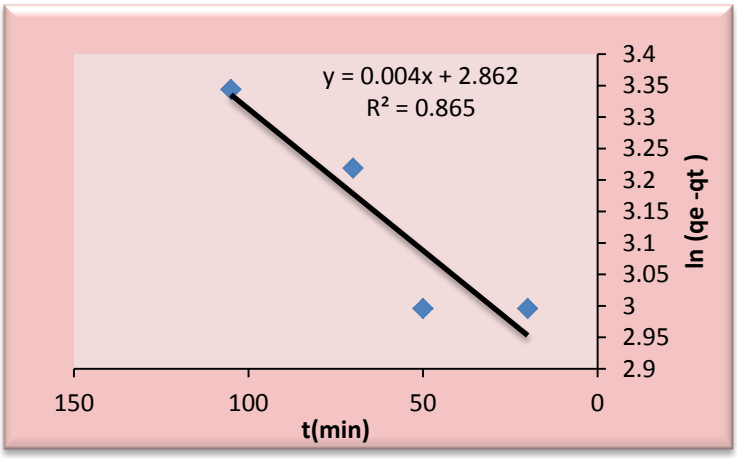

**الشكل 9.IV** ايزوثيرم الامتزاز فرندليش ل CR



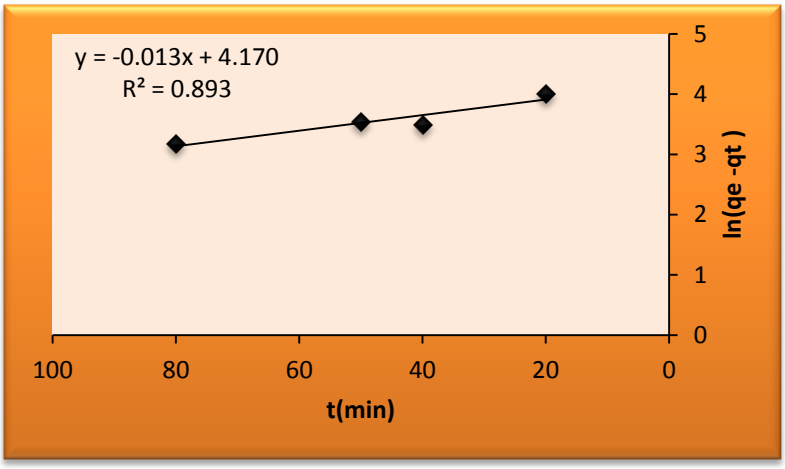

**الشكل IV. 10** ايزوثيرم الامتزاز فرندليش ل MO

# نماذج حركية الامتزاز للأصباغ الثلاثة

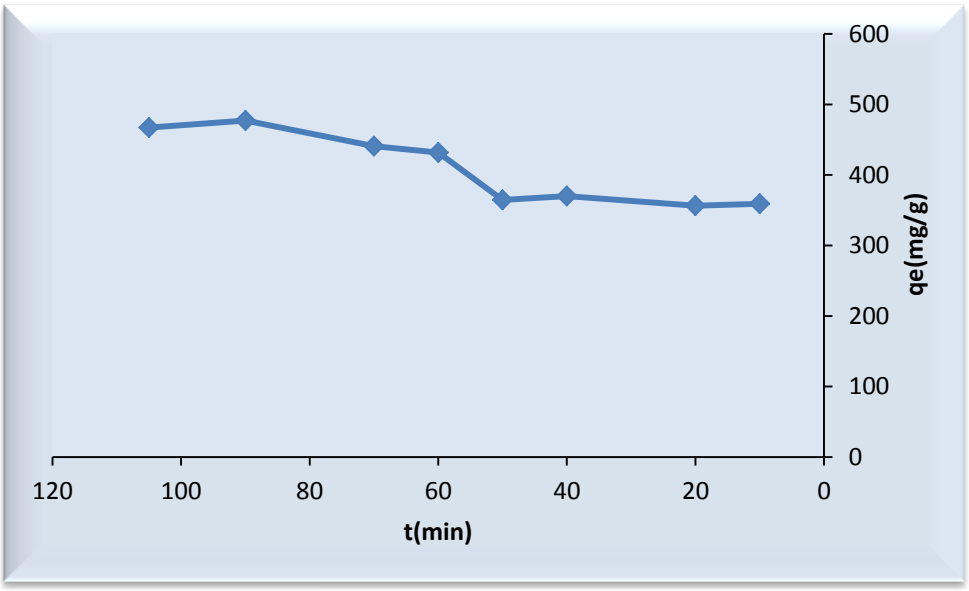
- **النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى :**




**الشكل 12.IV** النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى لاحمر الكونغو

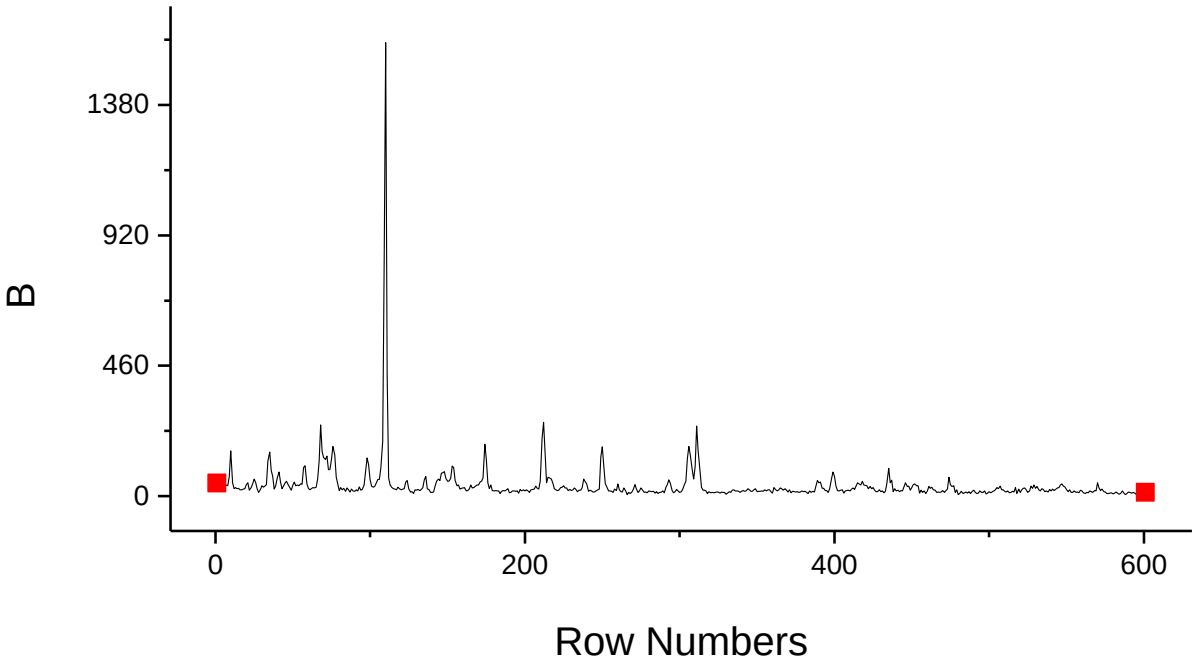



**الشكل 13.IV** النموذج الحركي من الدرجة شبه الأولى لمثيل البرتقالي




**الشكل 16.IV** منحنى يمثل الكمية الممتزة التجريبية بدلالة الزمن لأزرق المثيلين

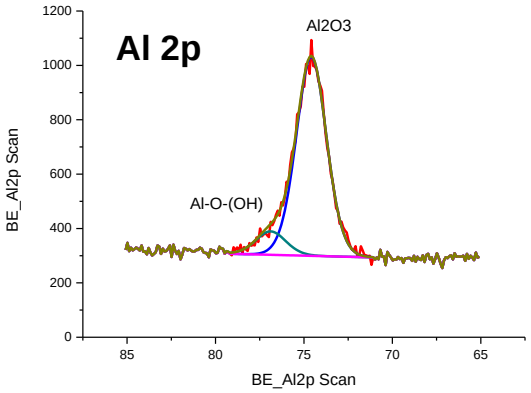
# DRX

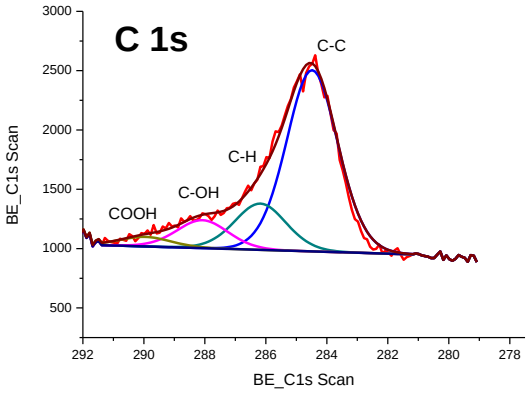


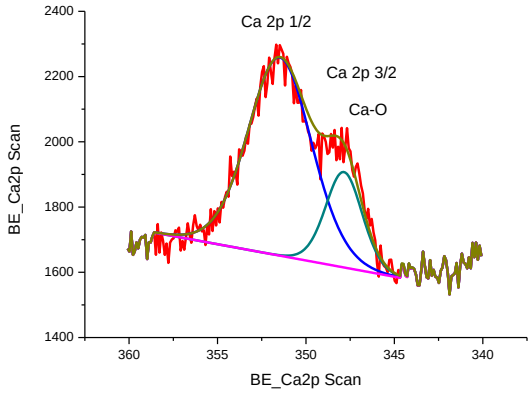
# XPS

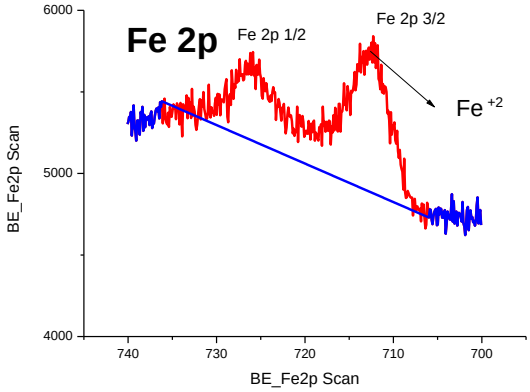
## Surface composition

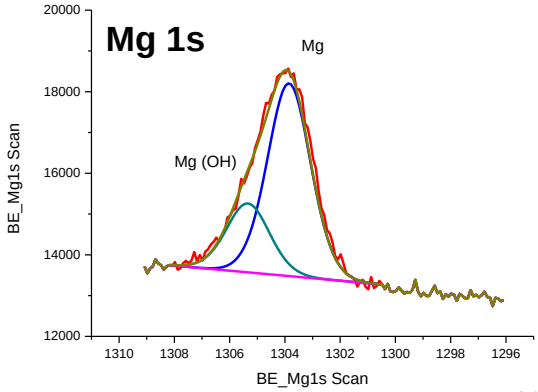
| Name | Position | FWHM | R.S.F. | Area | % Conc. |
|---|---|---|---|---|---|
| Al2p | 74.58 | 1.88463 | 1 | 27.7 | 1.679 |
| C1s | 284.38 | 2.24173 | 1 | 70.4 | 4.261 |
| Ca2p | 351.48 | 4.20633 | 1 | 50.7 | 3.067 |
| Fe2p | 712.28 | 4.36524 | 1 | 120.2 | 7.274 |
| Mg1s | 1303.88 | 2.44166 | 1 | 214.1 | 12.95 |
| O1s | 531.98 | 2.49703 | 1 | 1058.1 | 64.04 |
| Si2p | 102.68 | 2.17415 | 1 | 111.1 | 6.725 |

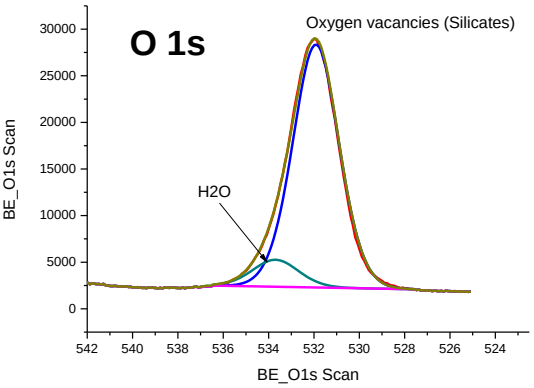


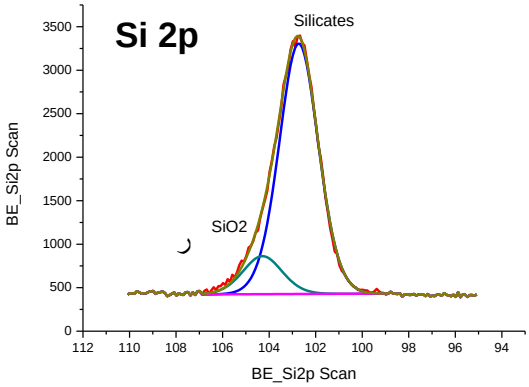



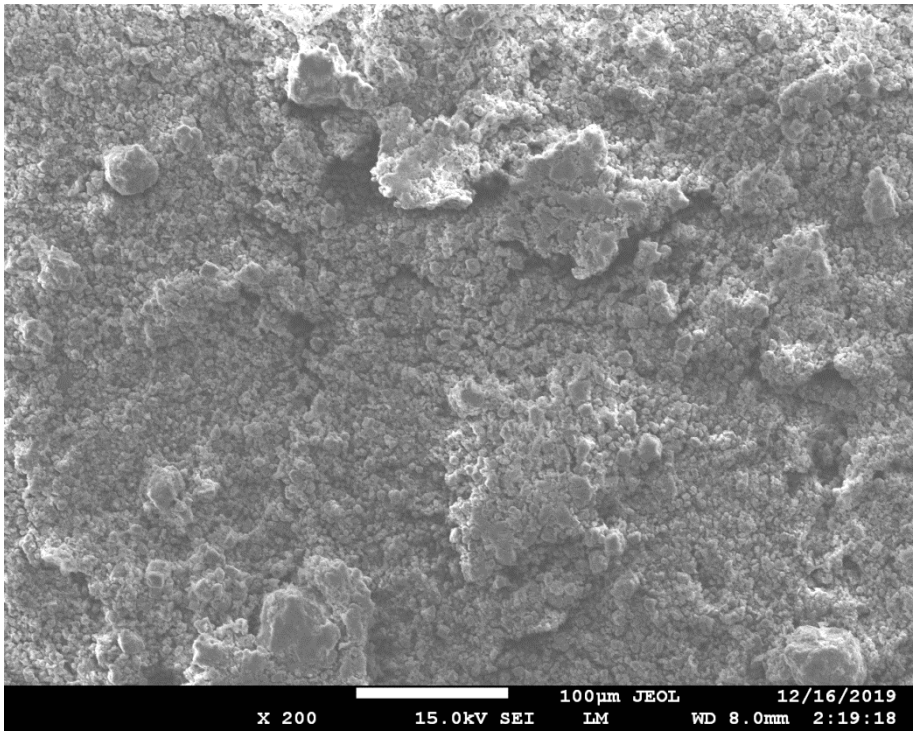



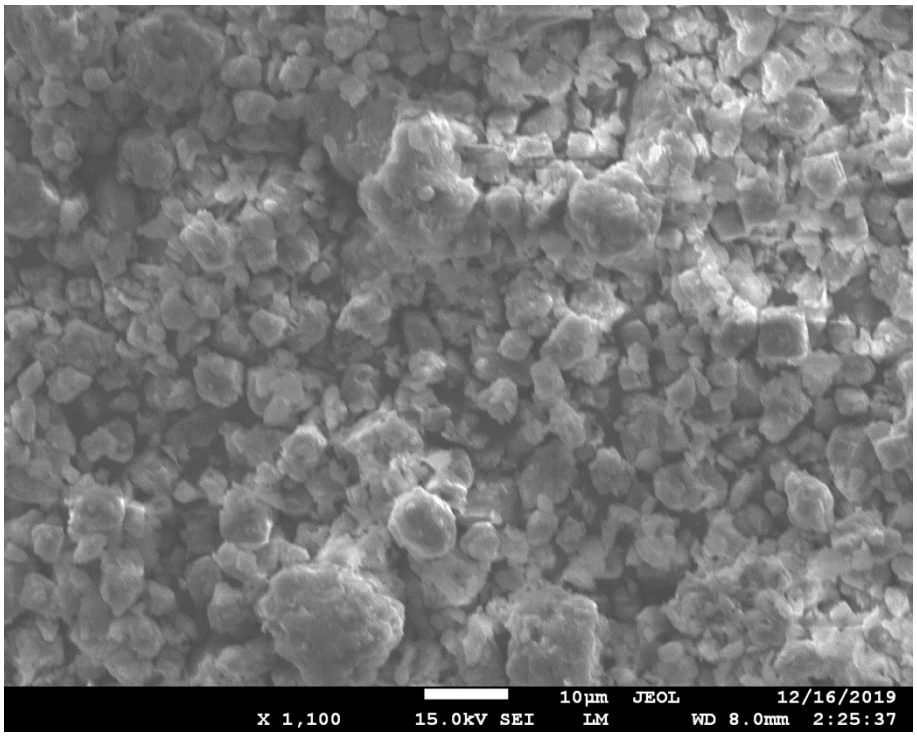



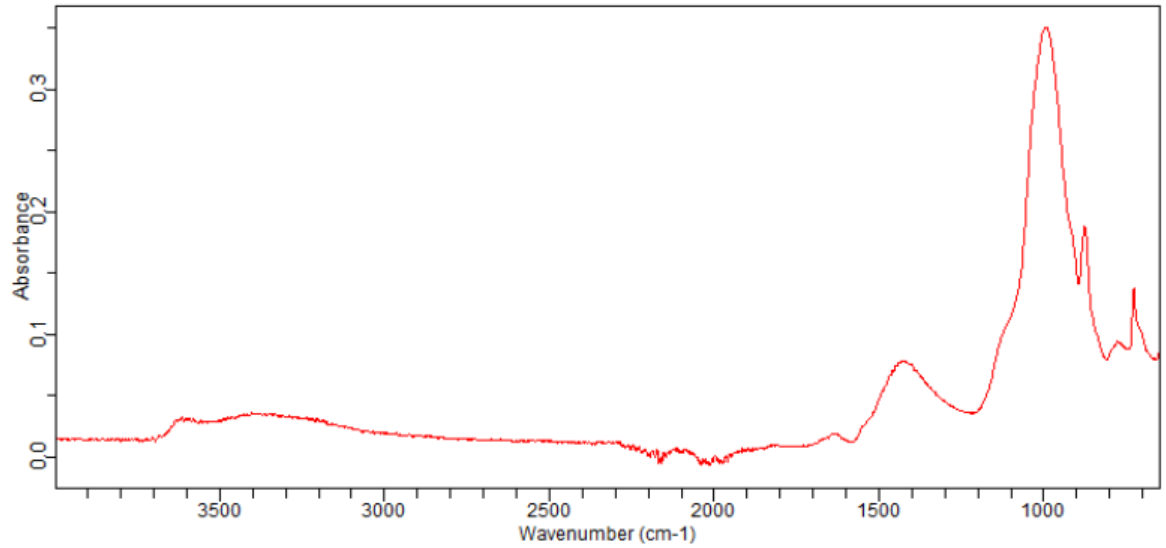



# MEB


100µm JEOL 12/16/2019
X 200 15.0kV SEI LM WD 8.0mm 2:19:18


10µm JEOL 12/16/2019
X 1,100 15.0kV SEI LM WD 8.0mm 2:25:37

# FTIR


Absorbance
0.0
0.1
0.2
0.3
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

أزرق الميثيلين
الكمية الممتزة

## ANOVA for Quadratic model

**Response 2: R2**

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 9.552E+05 | 14 | 68229.55 | 21.88 | < 0.0001 | significant |
| A-A | 2.064E+05 | 1 | 2.064E+05 | 66.19 | < 0.0001 | |
| B-B | 4.950E+05 | 1 | 4.950E+05 | 158.75 | < 0.0001 | |
| C-C | 3.15 | 1 | 3.15 | 0.0010 | 0.9751 | |
| D-D | 10.13 | 1 | 10.13 | 0.0032 | 0.9555 | |
| AB | 1.006E+05 | 1 | 1.006E+05 | 32.27 | 0.0001 | |
| AC | 5.97 | 1 | 5.97 | 0.0019 | 0.9658 | |
| AD | 0.2451 | 1 | 0.2451 | 0.0001 | 0.9931 | |
| BC | 23.47 | 1 | 23.47 | 0.0075 | 0.9323 | |
| BD | 29.27 | 1 | 29.27 | 0.0094 | 0.9244 | |
| CD | 0.4222 | 1 | 0.4222 | 0.0001 | 0.9909 | |
| $A^2$ | 46.90 | 1 | 46.90 | 0.0150 | 0.9044 | |
| $B^2$ | 1.233E+05 | 1 | 1.233E+05 | 39.55 | < 0.0001 | |
| $C^2$ | 1.17 | 1 | 1.17 | 0.0004 | 0.9849 | |
| $D^2$ | 0.3930 | 1 | 0.3930 | 0.0001 | 0.9912 | |
| **Residual** | 37418.48 | 12 | 3118.21 | | | |
| Lack of Fit | 37418.48 | 10 | 3741.85 | | | |
| Pure Error | 0.0000 | 2 | 0.0000 | | | |
| **Cor Total** | 9.926E+05 | 26 | | | | |

## Fit Statistics

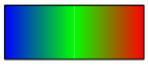
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Std. Dev.** | 55.84 | **$R^2$** | 0.9623 |
| **Mean** | 187.12 | **Adjusted $R^2$** | 0.9183 |
| **C.V. %** | 29.84 | **Predicted $R^2$** | 0.7829 |
| | | **Adeq Precision** | 18.6989 |

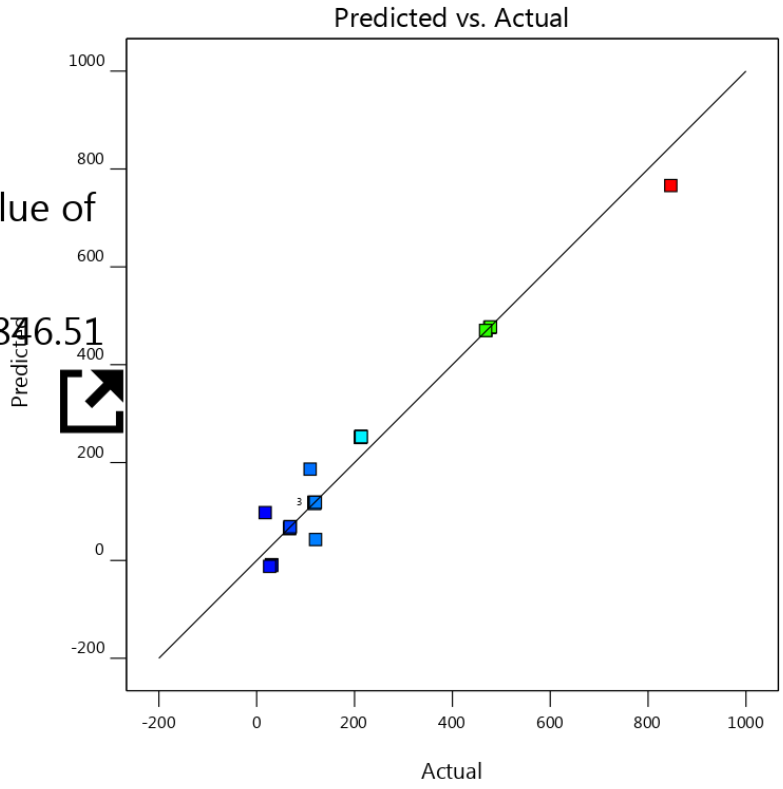
## Final Equation in Terms of Actual Factors

| R2 | = |
|---|---|
| +206.90628 | |
| +2.21676 | A |
| -13.13432 | B |
| -0.032550 | C |
| +0.831787 | D |
| -0.035247 | A * B |
| +0.000054 | A * C |
| +0.000550 | A * D |
| +0.000538 | B * C |
| -0.030056 | B * D |
| +0.000722 | C * D |
| +0.000132 | $A^2$ |
| +0.168952 | $B^2$ |
| -0.000021 | $C^2$ |
| +0.030163 | $D^2$ |

# R2

Color points by value of R2:

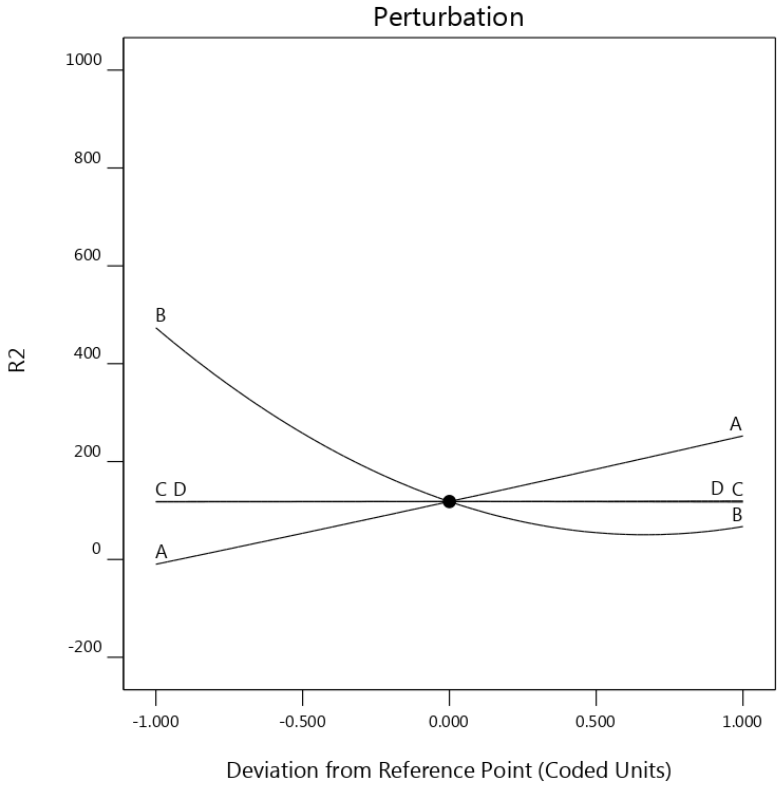
17.4292  846.51




Factor Coding: Actual

**R2**

**Actual Factors**
A: A = 200
B: B = 40
C: C = 200
D: D = 7



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

95% CI Bands

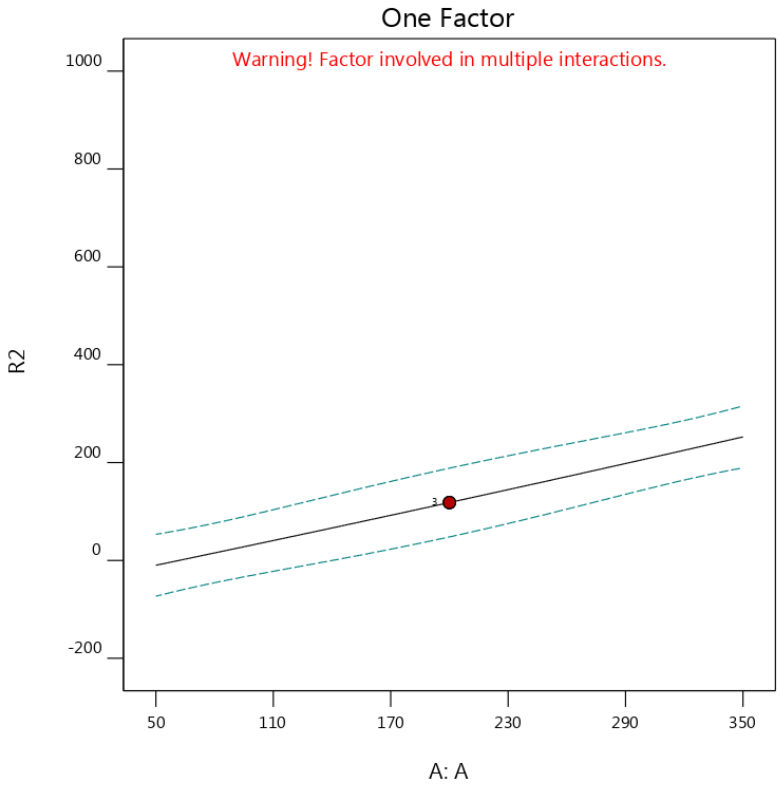
X1 = A: A

**Actual Factors**

B: B = 40

C: C = 200

D: D = 7




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

95% CI Bands

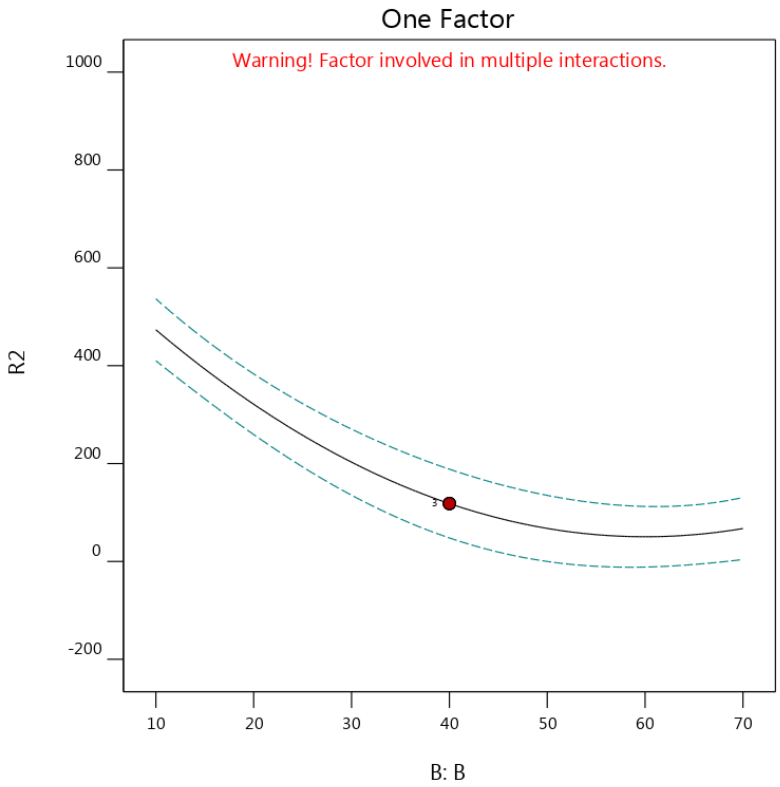
X1 = B: B

**Actual Factors**

A: A = 200

C: C = 200

D: D = 7



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

95% CI Bands

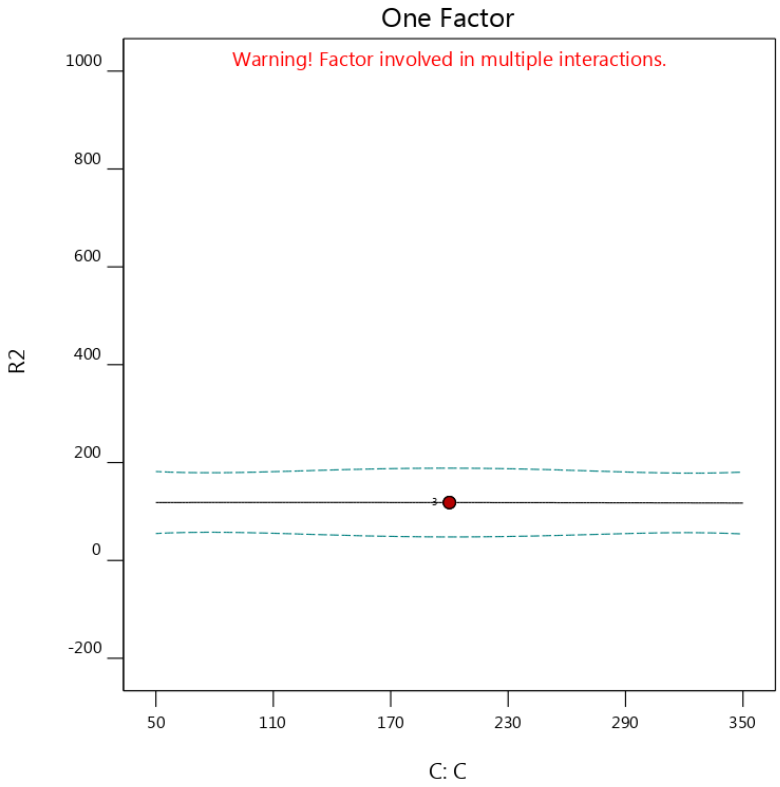
X1 = C: C

**Actual Factors**

A: A = 200

B: B = 40

D: D = 7




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

95% CI Bands

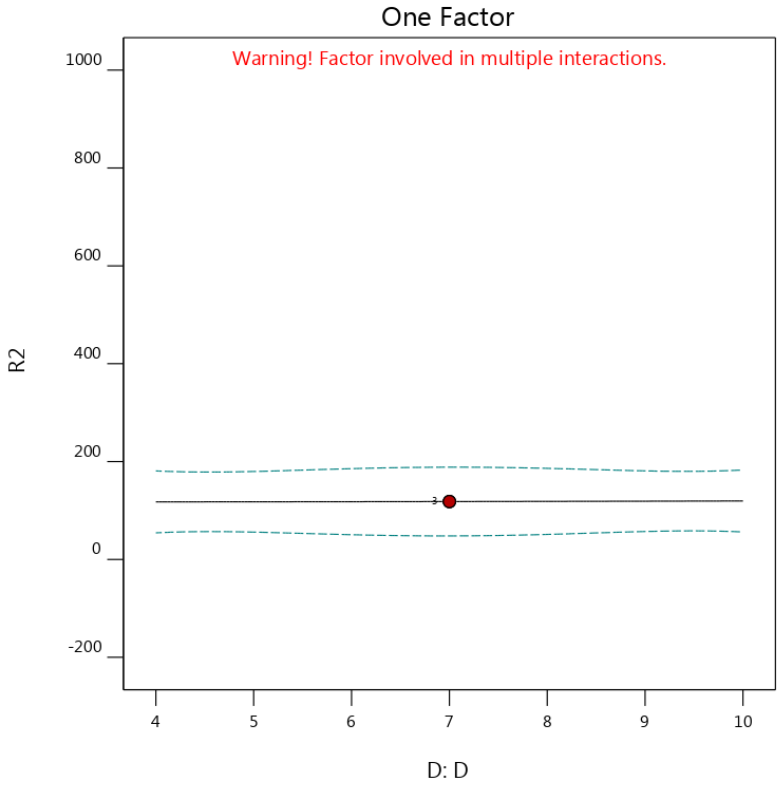
X1 = D: D

**Actual Factors**

A: A = 200

B: B = 40

C: C = 200



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

17.4292 846.51

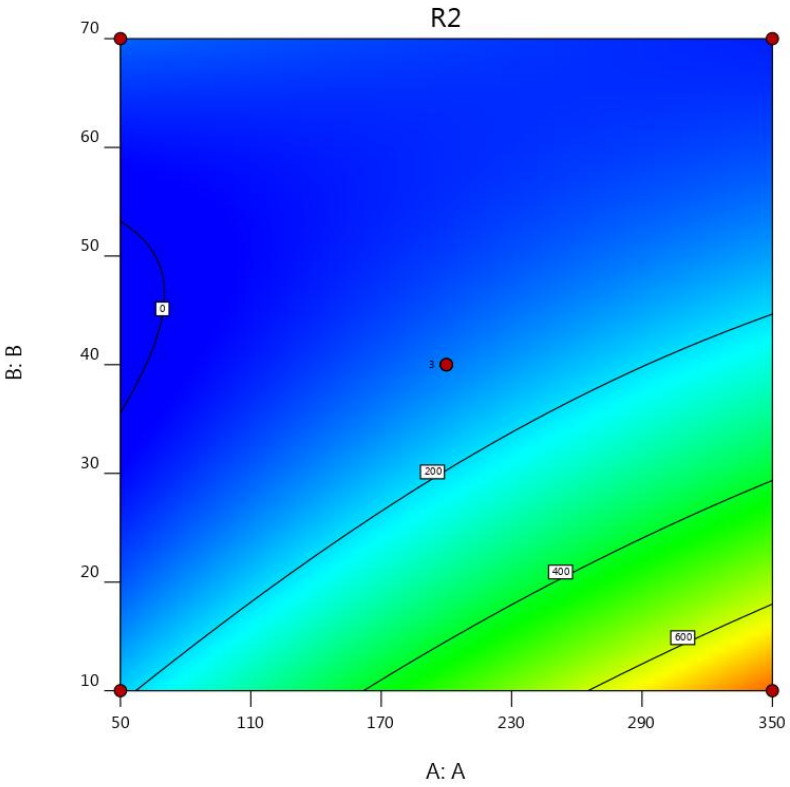
X1 = A: A

X2 = B: B

**Actual Factors**

C: C = 200

D: D = 7




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points:

Above Surface

Below Surface

17.4292 846.51

X1 = A: A

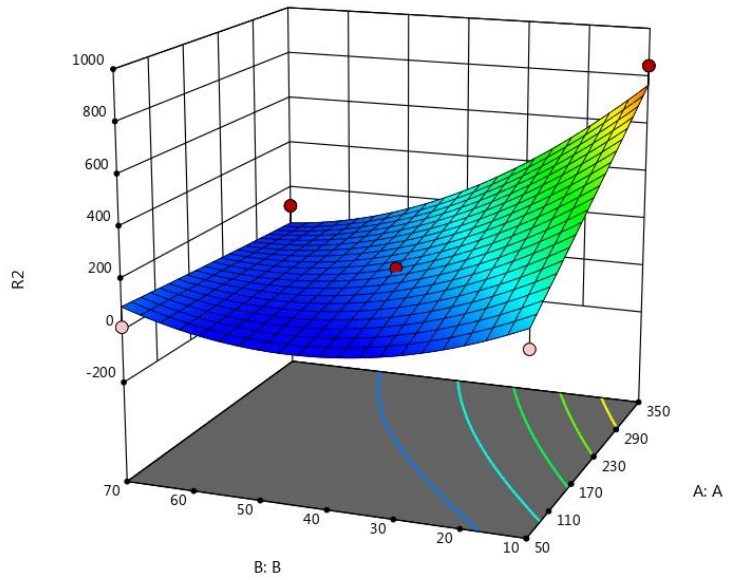
X2 = B: B

**Actual Factors**

C: C = 200

D: D = 7

3D Surface



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

17.4292 846.51

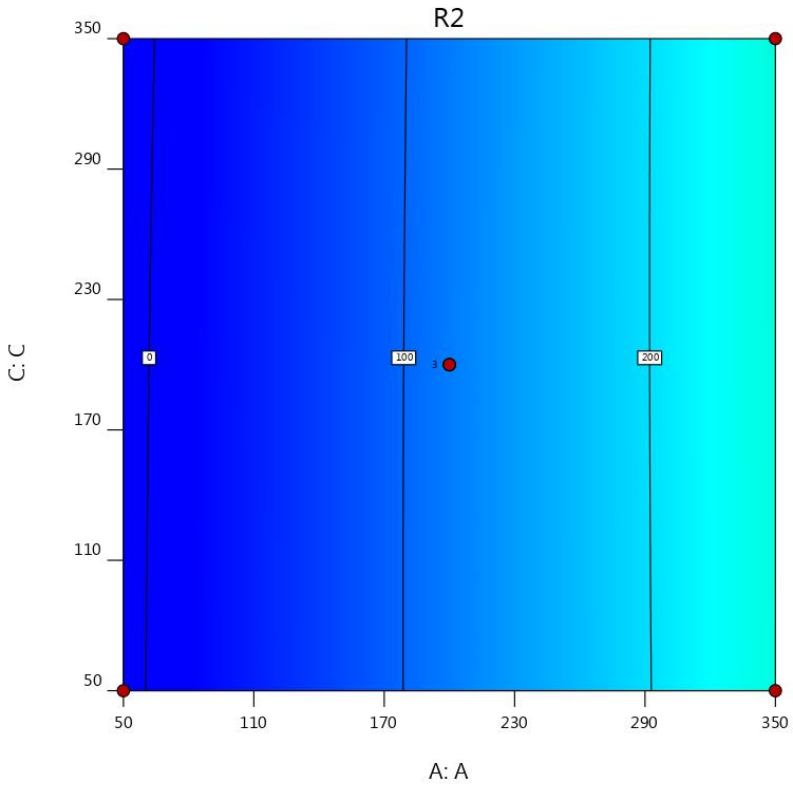
X1 = A: A

X2 = C: C

**Actual Factors**

B: B = 40

D: D = 7




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points:

Above Surface

Below Surface

17.4292 846.51

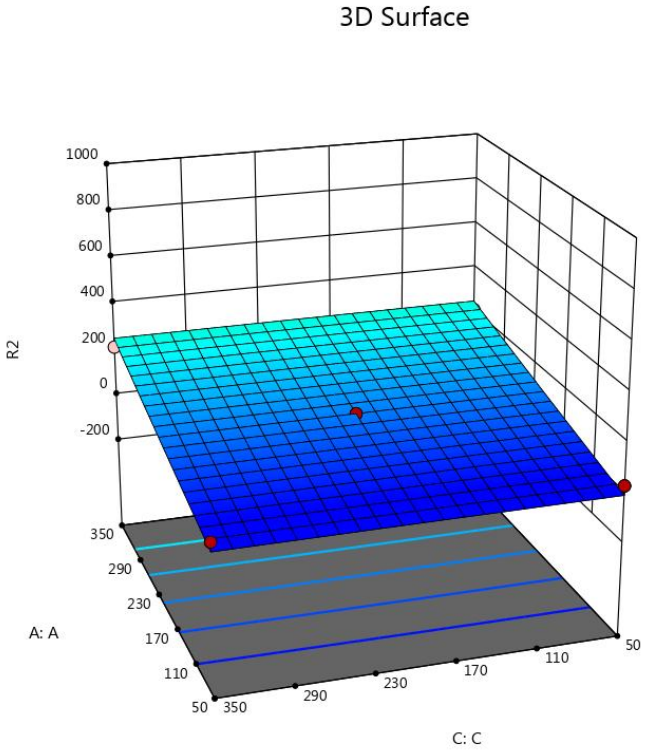
X1 = A: A

X2 = C: C

**Actual Factors**

B: B = 40

D: D = 7



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

17.4292 846.51

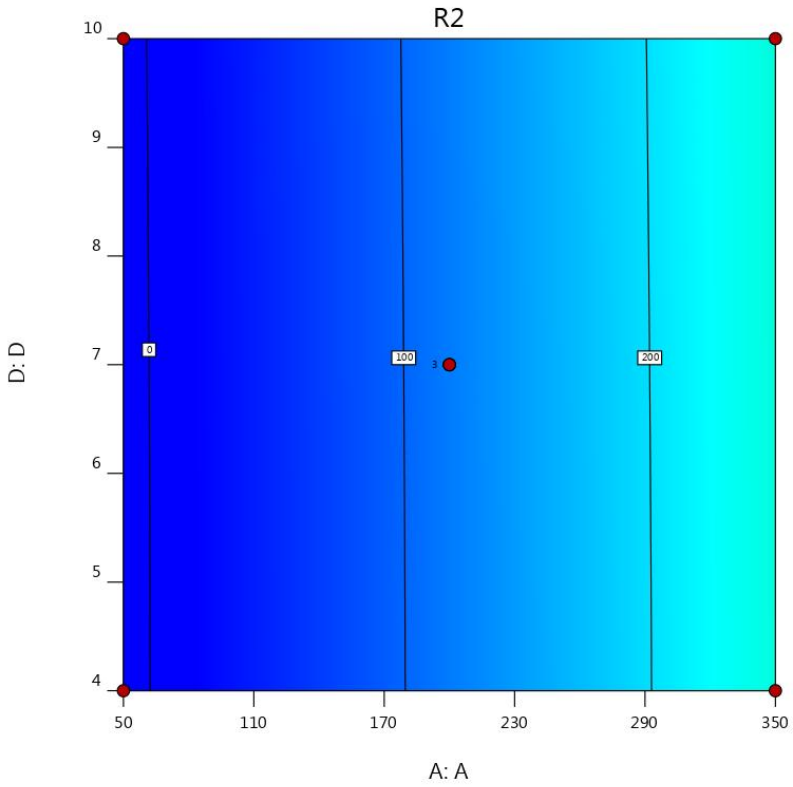
X1 = A: A

X2 = D: D

**Actual Factors**

B: B = 40

C: C = 200




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points:

Above Surface

Below Surface

17.4292 846.51

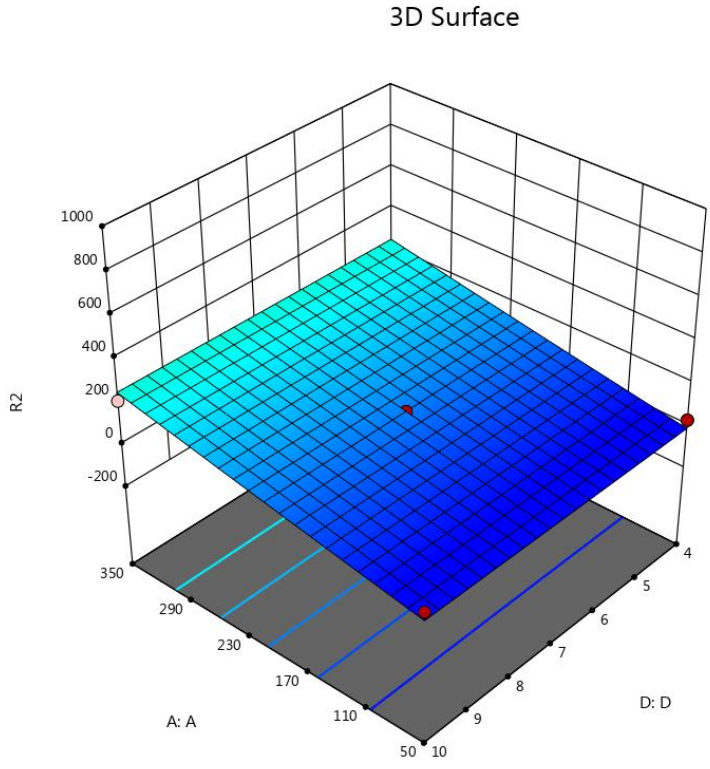
X1 = A: A

X2 = D: D

**Actual Factors**

B: B = 40

C: C = 200



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

17.4292 846.51

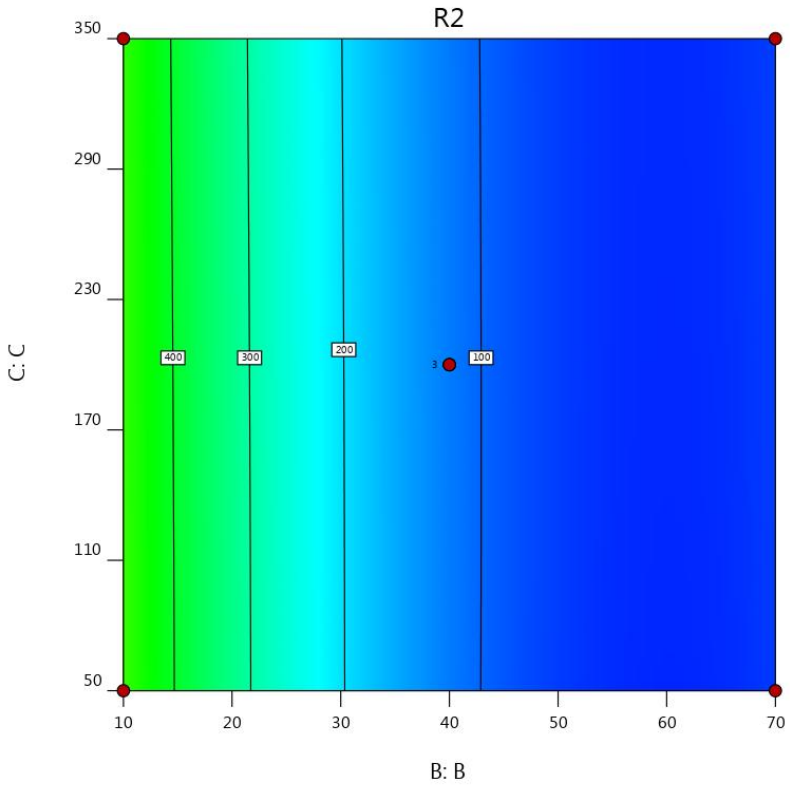
X1 = B: B

X2 = C: C

**Actual Factors**

A: A = 200

D: D = 7




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points:

Above Surface

Below Surface

17.4292 846.51

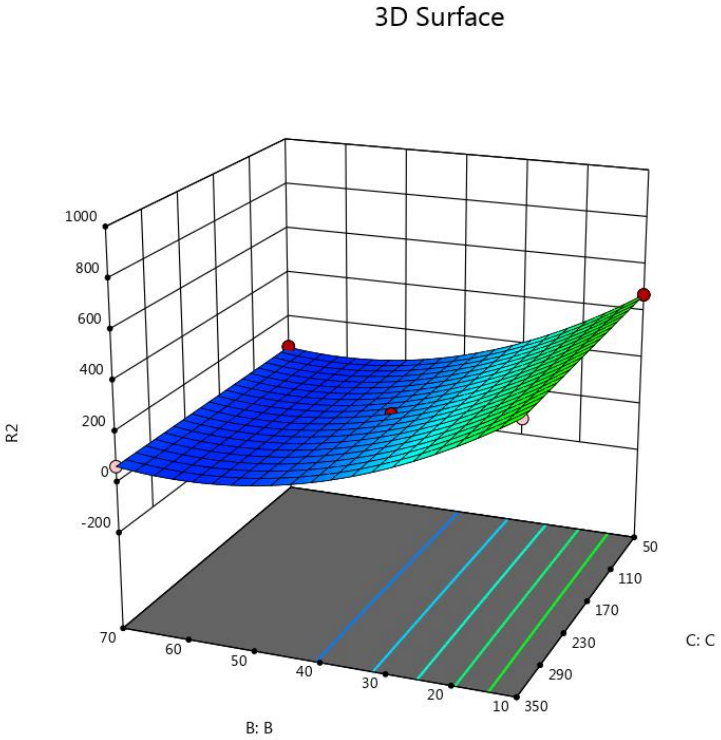
X1 = B: B

X2 = C: C

**Actual Factors**

A: A = 200

D: D = 7



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

17.4292 846.51

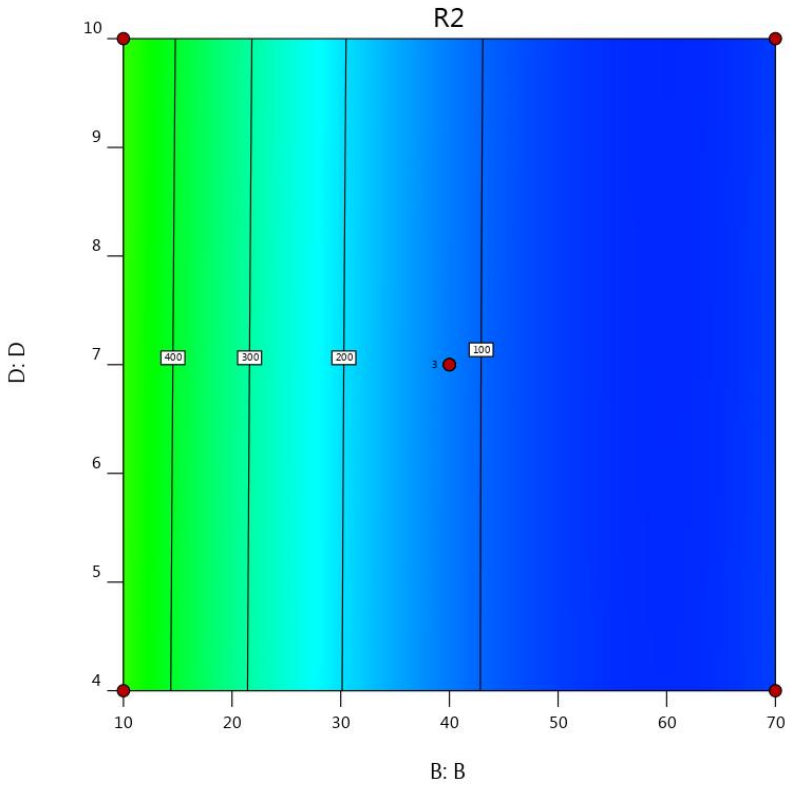
X1 = B: B

X2 = D: D

**Actual Factors**

A: A = 200

C: C = 200




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points:

Above Surface

Below Surface

17.4292 846.51

X1 = B: B

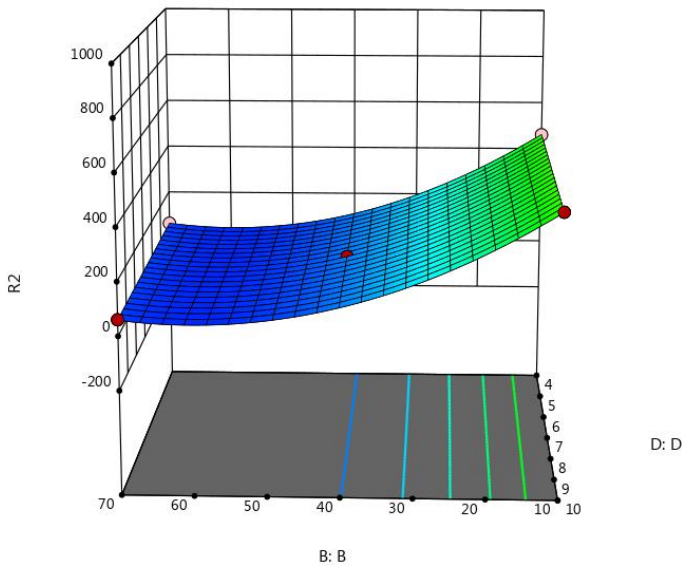
X2 = D: D

**Actual Factors**

A: A = 200

C: C = 200

3D Surface



Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points

17.4292 846.51

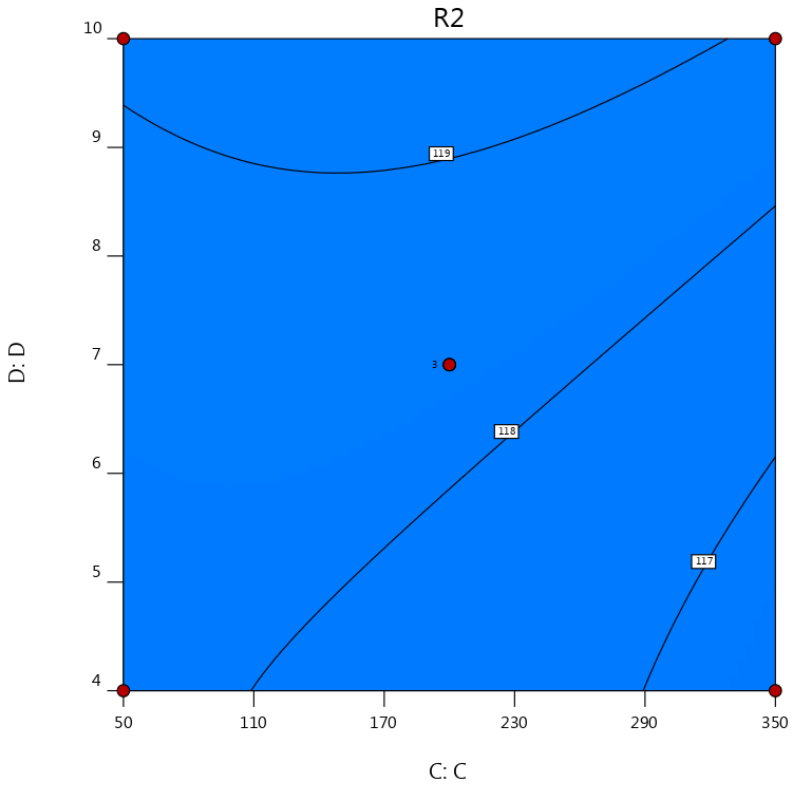
X1 = C: C

X2 = D: D

**Actual Factors**

A: A = 200

B: B = 40




Factor Coding: Actual

**R2**

Design Points:

Above Surface

Below Surface

17.4292 846.51

X1 = C: C

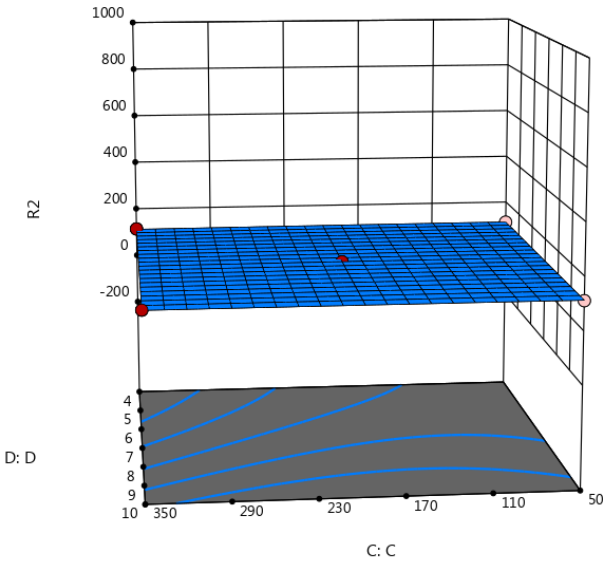
X2 = D: D

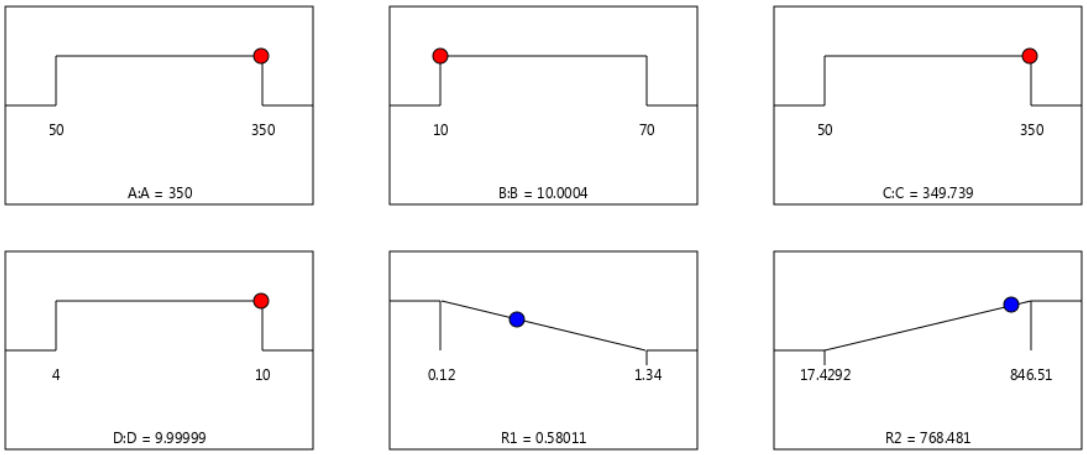
**Actual Factors**

A: A = 200

B: B = 40

3D Surface






Desirability = 0.751
Solution 1 out of 100

# SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Revision Date 09.06.2017 Version 8.9

## SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

### 1.1 Product identifier

| | |
|---|---|
| Catalogue No. | 159270 |
| Product name | Methylene blue (C.I. 52015) Reag. Ph Eur |
| REACH Registration Number | A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline. |

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

| | |
|---|---|
| Identified uses | Reagent for analysis<br>For additional information on uses please refer to the Merck Chemicals portal (www.merckgroup.com). |

### 1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

| | |
|---|---|
| Company | Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone:+49 6151 72-0 |
| Responsible Department | LS-QHC * e-mail: prodsafe@merckgroup.com |

### 1.4 Emergency telephone number

**Please contact the regional company representation in your country.**

## SECTION 2. Hazards identification

### 2.1 Classification of the substance or mixture

**Classification (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

Acute toxicity, Category 4, Oral, H302

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

### 2.2 Label elements

**Labelling (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

*Hazard pictograms*

*Signal word*

Warning

*Hazard statements*

H302 Harmful if swallowed.

**Reduced labelling (≤125 ml)**

*Hazard pictograms*

*Signal word*

Warning

### 2.3 Other hazards

None known.

## SECTION 3. Composition/information on ingredients

### 3.1 Substance

| | | |
|---|---|---|
| Formula | $C_{16}H_{18}ClN_3S * x\ H_2O$ (x=2-3) | $C_{16}H_{18}ClN_3S * x\ H_2O$ (Hill) |
| EC-No. | 200-515-2 | |

Molar mass 319,86 g/mol
(anhydrous)

**Hazardous components (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

*Chemical name (Concentration)*

| CAS-No. | Registration number | Classification |
|---|---|---|
| Methylene blue | *(>= 50 % - <= 100 % )* | |
| 61-73-4 | *) | |
| | | Acute toxicity, Category 4, H302 |

*) A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

### 3.2 Mixture

Not applicable

## SECTION 4. First aid measures

### 4.1 Description of first aid measures

After inhalation: fresh air.

In case of skin contact: Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/ shower.

After eye contact: rinse out with plenty of water. Remove contact lenses.

After swallowing: immediately make victim drink water (two glasses at most). Consult a physician.

### 4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The following applies to aromatic amines in general: systemic effect: methaemoglobinaemia with headache, cardiac dysrhythmia, drop in blood pressure, dyspnoea, and spasms, principal symptom: cyanosis (blue discolouration of the blood).

### 4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No information available.

## SECTION 5. Firefighting measures

### 5.1 Extinguishing media

*Suitable extinguishing media*

Water, Foam, Carbon dioxide (CO2), Dry powder

*Unsuitable extinguishing media*

For this substance/mixture no limitations of extinguishing agents are given.

### 5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Combustible.

Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.

Fire may cause evolution of:

Sulphur oxides, nitrogen oxides, Hydrogen chloride gas

### 5.3 Advice for firefighters

*Special protective equipment for firefighters*

In the event of fire, wear self-contained breathing apparatus.

*Further information*

Suppress (knock down) gases/vapours/mists with a water spray jet. Prevent fire extinguishing water from contaminating surface water or the ground water system.

## SECTION 6. Accidental release measures

### 6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Advice for non-emergency personnel: Avoid inhalation of dusts. Avoid substance contact. Ensure adequate ventilation. Evacuate the danger area, observe emergency procedures, consult an expert.

Advice for emergency responders:

Protective equipment see section 8.

### 6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

### 6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Cover drains. Collect, bind, and pump off spills. Observe possible material restrictions (see sections 7 and 10). Take up dry. Dispose of properly. Clean up affected area. Avoid generation of dusts.

### 6.4 Reference to other sections

Indications about waste treatment see section 13.

## SECTION 7. Handling and storage

### 7.1 Precautions for safe handling

*Advice on safe handling*

Observe label precautions.

*Hygiene measures*

Change contaminated clothing. Preventive skin protection recommended. Wash hands after working with substance.

### 7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

*Storage conditions*

Tightly closed. Dry.

Recommended storage temperature see product label.

### 7.3 Specific end use(s)

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated.

## SECTION 8. Exposure controls/personal protection

### 8.1 Control parameters

### 8.2 Exposure controls

**Engineering measures**

Technical measures and appropriate working operations should be given priority over the use of personal protective equipment.

See section 7.1.

**Individual protection measures**

Protective clothing needs to be selected specifically for the workplace, depending on concentrations and quantities of the hazardous substances handled. The chemical resistance of the protective equipment should be enquired at the respective supplier.

*Eye/face protection*

Safety glasses

*Hand protection*

full contact:

| | |
|---|---|
| Glove material: | Nitrile rubber |
| Glove thickness: | 0,11 mm |
| Break through time: | > 480 min |

splash contact:

| | |
|---|---|
| Glove material: | Nitrile rubber |
| Glove thickness: | 0,11 mm |
| Break through time: | > 480 min |

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC Directive 89/686/EEC and the related standard EN374, for example KCL 741 Dermatril® L (full contact), KCL 741 Dermatril® L (splash contact).
The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.
This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet<(>,<)> supplied by us and for the designated use. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

*Other protective equipment*

protective clothing

*Respiratory protection*
required when dusts are generated.
Recommended Filter type: Filter P 2 (acc. to DIN 3181) for solid and liquid particles of harmful substances
The entrepeneur has to ensure that maintenance, cleaning and testing of respiratory protective devices are carried out according to the instructions of the producer. These measures have to be properly documented.

**Environmental exposure controls**
Do not let product enter drains.

## SECTION 9. Physical and chemical properties

### 9.1 Information on basic physical and chemical properties

| | |
|---|---|
| Form | solid |
| Colour | dark blue |
| Odour | odourless |
| Odour Threshold | Not applicable |
| pH | ca. 3<br>at 10 g/l<br>20 °C |
| Melting point | ca. 180 °C<br>(decomposition) |
| Boiling point | No information available. |
| Flash point | No information available. |

| | |
|---|---|
| Evaporation rate | No information available. |
| Flammability (solid, gas) | No information available. |
| Lower explosion limit | No information available. |
| Upper explosion limit | No information available. |
| Vapour pressure | No information available. |
| Relative vapour density | No information available. |
| Density | No information available. |
| Relative density | No information available. |
| Water solubility | ca.50 g/l<br>at 20 °C |
| Partition coefficient: n-octanol/water | log Pow: 5,85<br>(calculated)<br>(Lit.) Potential bioaccumulation |
| Auto-ignition temperature | No information available. |
| Decomposition temperature | No information available. |
| Viscosity, dynamic | No information available. |
| Explosive properties | Not classified as explosive. |
| Oxidizing properties | none |

### 9.2 Other data

| | |
|---|---|
| Bulk density | ca.400 - 600 kg/m3 |

## SECTION 10. Stability and reactivity

### 10.1 Reactivity

The following applies in general to flammable organic substances and mixtures: in correspondingly fine distribution, when whirled up a dust explosion potential may generally be assumed.

### 10.2 Chemical stability

The product is chemically stable under standard ambient conditions (room temperature) .

### 10.3 Possibility of hazardous reactions

Violent reactions possible with:

Strong oxidizing agents, Bases, Reducing agents, alkali compounds, iodides, potassium dichromate

### 10.4 Conditions to avoid

Strong heating (decomposition).

### 10.5 Incompatible materials

no information available

### 10.6 Hazardous decomposition products

in the event of fire: See section 5.

## SECTION 11. Toxicological information

### 11.1 Information on toxicological effects

*Acute oral toxicity*

LD50 Rat: 1.180 mg/kg

(anhydrous substance) (RTECS)

(anhydrous substance) (RTECS) absorption

*Acute inhalation toxicity*

This information is not available.

*Acute dermal toxicity*

This information is not available.

*Skin irritation*

This information is not available.

*Eye irritation*

This information is not available.

*Sensitisation*

This information is not available.

*Germ cell mutagenicity*

This information is not available.

*Carcinogenicity*

This information is not available.

*Reproductive toxicity*

This information is not available.

*Teratogenicity*

This information is not available.

*Specific target organ toxicity - single exposure*

This information is not available.

*Specific target organ toxicity - repeated exposure*

This information is not available.

*Aspiration hazard*

This information is not available.

### 11.2 Further information

After uptake of large quantities:

Irritation in the urinary tract.

Other dangerous properties can not be excluded.

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice.

## SECTION 12. Ecological information

### 12.1 Toxicity

*Toxicity to fish*

LC50 Pimephales promelas (fathead minnow): 45 mg/l; 96 h

(anhydrous substance) (ECOTOX Database)

*Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates*

EC50 Daphnia magna (Water flea): 2.260 mg/l; 48 h

(anhydrous substance) (ECOTOX Database)

### 12.2 Persistence and degradability

No information available.

### 12.3 Bioaccumulative potential

*Partition coefficient: n-octanol/water*

log Pow: 5,85

(calculated)

(Lit.) Potential bioaccumulation

### 12.4 Mobility in soil

No information available.

### 12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted.

### 12.6 Other adverse effects

*Additional ecological information*

Discharge into the environment must be avoided.

## SECTION 13. Disposal considerations

*Waste treatment methods*

See www.retrologistik.com for processes regarding the return of chemicals and containers, or contact us there if you have further questions.

## SECTION 14. Transport information

### Land transport (ADR/RID)

**14.1 - 14.6** Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

### Inland waterway transport (ADN)

Not relevant

### Air transport (IATA)

**14.1 - 14.6** Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

### Sea transport (IMDG)

**14.1 - 14.6** Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

### 14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code

Not relevant

## SECTION 15. Regulatory information

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

*EU regulations*

| | |
|---|---|
| Major Accident Hazard | SEVESO III |
| Legislation | Not applicable |

| | |
|---|---|
| Occupational restrictions | Take note of Dir 94/33/EC on the protection of young people at work. Observe work restrictions regarding maternity protection in accordance to Dir 92/85/EEC or stricter national regulations where applicable. |
| Regulation (EC) No 1005/2009 on substances that deplete the ozone layer | not regulated |
| Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC | not regulated |
| Substances of very high concern (SVHC) | This product does not contain substances of very high concern according to Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH), Article 57 above the respective regulatory concentration limit of ≥ 0.1 % (w/w). |

*National legislation*

| | |
|---|---|
| Storage class | 10 - 13 |

### 15.2 Chemical safety assessment

For this product a chemical safety assessment was not carried out.

## SECTION 16. Other information

### Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3.

| | |
|---|---|
| H302 | Harmful if swallowed. |

### Training advice

Provide adequate information, instruction and training for operators.

**Labelling**

*Hazard pictograms*

*Signal word*

Warning

*Hazard statements*

H302 Harmful if swallowed.

**Key or legend to abbreviations and acronyms used in the safety data sheet**

Used abbreviations and acronyms can be looked up at www.wikipedia.org.

**Regional representation**

This information is given on the authorised Safety Data Sheet for your country.

---

*The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.*

# SAFETY DATA SHEET
according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Revision Date 03.02.2020 Version 7.9

## SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

### 1.1 Product identifier

| | |
|---|---|
| Catalogue No. | 101340 |
| Product name | Congo red (C.I. 22120) indicator Reag. Ph Eur |
| REACH Registration Number | A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline. |
| CAS-No. | 573-58-0 |

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

| | |
|---|---|
| Identified uses | Reagent for analysis<br>For additional information on uses please refer to the Merck Chemicals portal (www.merckgroup.com). |

### 1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

| | |
|---|---|
| Company | Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone:+49 6151 72-0 |
| Responsible Department | LS-QHC * e-mail: prodsafe@merckgroup.com |

### 1.4 Emergency telephone number

**Please contact the regional company representation in your country.**

## SECTION 2. Hazards identification

### 2.1 Classification of the substance or mixture

**Classification (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

Carcinogenicity, Category 1B, H350
Reproductive toxicity, Category 2, H361d

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

### 2.2 Label elements

**Labelling (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

*Hazard pictograms*

*Signal word*
Danger

*Hazard statements*
H350 May cause cancer.
H361d Suspected of damaging the unborn child.

*Precautionary statements*
Prevention
P201 Obtain special instructions before use.
Response
P308 + P313 IF exposed or concerned: Get medical advice/ attention.

Restricted to professional users.

Contains: C.I. Direct Red 28
*Index-No.* 611-027-00-8

### 2.3 Other hazards

None known.

## SECTION 3. Composition/information on ingredients

### 3.1 Substance

| | |
|---|---|
| Formula | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ (Hill) |
| Index-No. | 611-027-00-8 |
| EC-No. | 209-358-4 |
| Molar mass | 696,68 g/mol |

**Hazardous components (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

*Chemical name (Concentration)*

| CAS-No. | Registration number | Classification |
|---|---|---|
| C.I. Direct Red 28 (<= 100 % ) | | |
| 573-58-0 | *) | Carcinogenicity, Category 1B, H350<br>Reproductive toxicity, Category 2, H361d |



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

*) A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

### 3.2 Mixture
Not applicable

## SECTION 4. First aid measures

### 4.1 Description of first aid measures
*General advice*
First aider needs to protect himself.

After inhalation: fresh air. Call in physician.

In case of skin contact: Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/ shower. Consult a physician.

After eye contact: rinse out with plenty of water. Call in ophthalmologist. Remove contact lenses.

After swallowing: immediately make victim drink water (two glasses at most). Consult a physician.

### 4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed
Tiredness

### 4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed
No information available.

## SECTION 5. Firefighting measures

### 5.1 Extinguishing media
*Suitable extinguishing media*
Water, Foam, Carbon dioxide (CO2), Dry powder

*Unsuitable extinguishing media*
For this substance/mixture no limitations of extinguishing agents are given.

### 5.2 Special hazards arising from the substance or mixture
Combustible.
Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.
Fire may cause evolution of:
nitrogen oxides, Sulphur oxides

### 5.3 Advice for firefighters
*Special protective equipment for firefighters*
Stay in danger area only with self-contained breathing apparatus. Prevent skin contact by keeping a safe distance or by wearing suitable protective clothing.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

*Further information*
Suppress (knock down) gases/vapours/mists with a water spray jet. Prevent fire extinguishing water from contaminating surface water or the ground water system.

## SECTION 6. Accidental release measures

### 6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Advice for non-emergency personnel: Avoid generation and inhalation of dusts in all circumstances. Avoid substance contact. Ensure adequate ventilation. Evacuate the danger area, observe emergency procedures, consult an expert.

Advice for emergency responders:

Protective equipment see section 8.

### 6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

### 6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Cover drains. Collect, bind, and pump off spills. Observe possible material restrictions (see sections 7 and 10). Take up carefully. Dispose of properly. Clean up affected area. Avoid generation of dusts.

### 6.4 Reference to other sections

Indications about waste treatment see section 13.

## SECTION 7. Handling and storage

### 7.1 Precautions for safe handling

*Advice on safe handling*
Observe label precautions.

Work under hood. Do not inhale substance/mixture.

*Hygiene measures*
Immediately change contaminated clothing. Apply preventive skin protection. Wash hands and face after working with substance.

### 7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

*Storage conditions*
Tightly closed. Dry. Keep in a well-ventilated place. Keep locked up or in an area accessible only to qualified or authorised persons.

Protected from light.

Recommended storage temperature see product label.

### 7.3 Specific end use(s)

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated.

## SECTION 8. Exposure controls/personal protection

### 8.1 Control parameters



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

### 8.2 Exposure controls

**Engineering measures**
Technical measures and appropriate working operations should be given priority over the use of personal protective equipment.

See section 7.1.

**Individual protection measures**
Protective clothing needs to be selected specifically for the workplace, depending on concentrations and quantities of the hazardous substances handled. The chemical resistance of the protective equipment should be enquired at the respective supplier.

*Eye/face protection*
Safety glasses

*Hand protection*
full contact:

| | |
|---|---|
| Glove material: | Nitrile rubber |
| Glove thickness: | 0,11 mm |
| Break through time: | 480 min |

splash contact:

| | |
|---|---|
| Glove material: | Nitrile rubber |
| Glove thickness: | 0,11 mm |
| Break through time: | 480 min |

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC Directive 89/686/EEC and the related standard EN374, for example KCL 741 Dermatril® L (full contact), KCL 741 Dermatril® L (splash contact).
The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.
This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet, supplied by us and for the designated use. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

*Other protective equipment*
protective clothing

*Respiratory protection*
required when dusts are generated.
Recommended Filter type: Filter P 3 (acc. to DIN 3181) for solid and liquid particles of toxic and very toxic substances
The entrepeneur has to ensure that maintenance, cleaning and testing of respiratory protective devices are carried out according to the instructions of the producer.
These measures have to be properly documented.

**Environmental exposure controls**
Do not let product enter drains.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

## SECTION 9. Physical and chemical properties

### 9.1 Information on basic physical and chemical properties

| | |
|---|---|
| Form | solid |
| Colour | red brown |
| Odour | characteristic |
| Odour Threshold | No information available. |
| pH | ca. 6,7<br>at 10 g/l<br>20 °C |
| Melting point | > 360 °C |
| Boiling point | No information available. |
| Flash point | No information available. |
| Evaporation rate | No information available. |
| Flammability (solid, gas) | No information available. |
| Lower explosion limit | No information available. |
| Upper explosion limit | No information available. |
| Vapour pressure | < 1 Pa |
| Relative vapour density | No information available. |
| Density | No information available. |
| Relative density | No information available. |
| Water solubility | 25 g/l<br>at 20 °C |
| Partition coefficient: n-octanol/water | log Pow: 2,63<br>(calculated)<br>Bioaccumulation is not expected. (Lit.) |
| Auto-ignition temperature | No information available. |
| Decomposition temperature | No information available. |
| Viscosity, dynamic | No information available. |



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

| | |
|---|---|
| Explosive properties | Not classified as explosive. |
| Oxidizing properties | none |

**9.2 Other data**

| | |
|---|---|
| Bulk density | ca.600 - 700 kg/m3 |

## SECTION 10. Stability and reactivity

**10.1 Reactivity**

The following applies in general to flammable organic substances and mixtures: in correspondingly fine distribution, when whirled up a dust explosion potential may generally be assumed.

**10.2 Chemical stability**

Sensitivity to light

**10.3 Possibility of hazardous reactions**

Violent reactions possible with:

Strong oxidizing agents, Strong acids

**10.4 Conditions to avoid**

no information available

**10.5 Incompatible materials**

no information available

**10.6 Hazardous decomposition products**

in the event of fire: See section 5.

## SECTION 11. Toxicological information

**11.1 Information on toxicological effects**

*Acute oral toxicity*
LD50 Rat: 15.200 mg/kg

(HSDB)

*Acute inhalation toxicity*
This information is not available.

*Acute dermal toxicity*
This information is not available.

*Skin irritation*
This information is not available.

*Eye irritation*
Rabbit
Result: No eye irritation

(HSDB)



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

*Sensitisation*
This information is not available.

*Germ cell mutagenicity*
This information is not available.

*Carcinogenicity*
This information is not available.

*Reproductive toxicity*
This information is not available.

*Teratogenicity*
This information is not available.

*CMR effects*
Carcinogenicity:
May cause cancer.
Teratogenicity:
Suspected of damaging the unborn child.

*Specific target organ toxicity - single exposure*
This information is not available.

*Specific target organ toxicity - repeated exposure*
This information is not available.

*Aspiration hazard*
This information is not available.

**11.2 Further information**
After absorption:
In animal experiments:
Tiredness, Changes in the blood count
Toxic effect on:
Lungs
Other dangerous properties can not be excluded.
This substance should be handled with particular care.

## SECTION 12. Ecological information

**12.1 Toxicity**
*Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates*
static test LC50 Daphnia magna (Water flea): 4 mg/l; 48 h
(ECOTOX Database)

**12.2 Persistence and degradability**
No information available.

**12.3 Bioaccumulative potential**
*Partition coefficient: n-octanol/water*
log Pow: 2,63
(calculated)

Bioaccumulation is not expected. (Lit.)

**12.4 Mobility in soil**
No information available.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

**12.5 Results of PBT and vPvB assessment**
PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted.

**12.6 Other adverse effects**
Discharge into the environment must be avoided.

## SECTION 13. Disposal considerations

*Waste treatment methods*
See www.retrologistik.com for processes regarding the return of chemicals and containers, or contact us there if you have further questions.

## SECTION 14. Transport information

**Land transport (ADR/RID)**

| | |
|---|---|
| **14.1 - 14.6** | Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations. |

**Inland waterway transport (ADN)**
Not relevant

**Air transport (IATA)**

| | |
|---|---|
| **14.1 - 14.6** | Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations. |
| **14.5 Environmentally hazardous** | -- |
| **14.6 Special precautions for user** | no |

**Sea transport (IMDG)**

| | |
|---|---|
| **14.1 - 14.6** | Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations. |

**14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code**
Not relevant

## SECTION 15. Regulatory information

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

*EU regulations*

| | |
|---|---|
| Major Accident Hazard Legislation | SEVESO III<br>Not applicable |
| Occupational restrictions | Take note of Dir 94/33/EC on the protection of young people at work. Observe work restrictions regarding maternity protection in accordance to Dir 92/85/EEC or stricter national regulations where applicable. |



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

| | |
|---|---|
| Regulation (EC) No 1005/2009 on substances that deplete the ozone layer | not regulated |
| Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC | not regulated |
| Substances of very high concern (SVHC) | This product does contain substances of very high concern according to Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH), Article 59 above the respective regulatory concentration limit of > 0.1 % (w/w). |
| Contains: | C.I. Direct Red 28 |

*National legislation*
Storage class 6.1C

### 15.2 Chemical safety assessment

For this product a chemical safety assessment was not carried out.

## SECTION 16. Other information

### Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3.

| | |
|---|---|
| H350 | May cause cancer. |
| H361d | Suspected of damaging the unborn child. |

**Training advice**
Provide adequate information, instruction and training for operators.

**Labelling**
*Hazard pictograms*

*Signal word*
Danger

*Hazard statements*
H350 May cause cancer.
H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.

*Precautionary statements*
Prevention
P201 Obtain special instructions before use.
Response
P308 + P313 IF exposed or concerned: Get medical advice/ attention.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Further information

Restricted to professional users.

Contains: C.I. Direct Red 28

**Key or legend to abbreviations and acronyms used in the safety data sheet**
Used abbreviations and acronyms can be looked up at www.wikipedia.org.

**Regional representation**
This information is given on the authorised Safety Data Sheet for your country.

*The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.*

The branding on the header and/or footer of this document may temporarily not visually match the product purchased as we transition our branding. However, all of the information in the document regarding the product remains unchanged and matches the product ordered. For further information please contact mlsbranding@sial.com.



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

# SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Revision Date 28.03.2018 Version 9.0

## SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

### 1.1 Product identifier

| | |
|---|---|
| Catalogue No. | 101322 |
| Product name | Methyl orange (C.I. 13025) indicator ACS,Reag. Ph Eur |
| REACH Registration Number | A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline. |
| CAS-No. | 547-58-0 |

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

| | |
|---|---|
| Identified uses | Reagent for analysis, Chemical production<br>For additional information on uses please refer to the Merck Chemicals portal (www.merckgroup.com). |

### 1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

| | |
|---|---|
| Company | Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone:+49 6151 72-0 |
| Responsible Department | LS-QHC * e-mail: prodsafe@merckgroup.com |

### 1.4 Emergency telephone number

**Please contact the regional company representation in your country.**

## SECTION 2. Hazards identification

### 2.1 Classification of the substance or mixture

**Classification (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

Acute toxicity, Category 3, Oral, H301

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

### 2.2 Label elements

**Labelling (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

*Hazard pictograms*

*Signal word*

Danger

*Hazard statements*

H301 Toxic if swallowed.

*Precautionary statements*

Response

P308 + P310 IF exposed or concerned: immediately call a POISON CENTER or doctor/ physician.

Contains: methyl orange

*CAS-No.* 547-58-0

### 2.3 Other hazards

None known.

## SECTION 3. Composition/information on ingredients

### 3.1 Substance

| | |
|---|---|
| Formula | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (Hill) |
| EC-No. | 208-925-3 |

Molar mass 327,34 g/mol

**Hazardous components (REGULATION (EC) No 1272/2008)**

*Chemical name (Concentration)*

| CAS-No. | Registration number | Classification |
|---|---|---|
| methyl orange (>= 80 % - <= 100 % ) | | |
| 547-58-0 | *) | Acute toxicity, Category 3, H301 |

*) A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

### 3.2 Mixture

Not applicable

## SECTION 4. First aid measures

### 4.1 Description of first aid measures

*General advice*

First aider needs to protect himself.

After inhalation: fresh air.

In case of skin contact: Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/ shower.

After eye contact: rinse out with plenty of water. Remove contact lenses.

If swallowed: give water to drink (two glasses at most). Seek medical advice immediately. In exceptional cases only, if medical care is not available within one hour, induce vomiting (only in persons who are wide awake and fully conscious), administer activated charcoal (20 - 40 g in a 10% slurry) and consult a doctor as quickly as possible.

### 4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

irritant effects

### 4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No information available.

## SECTION 5. Firefighting measures

### 5.1 Extinguishing media

*Suitable extinguishing media*

Water, Foam, Carbon dioxide (CO2), Dry powder

*Unsuitable extinguishing media*

For this substance/mixture no limitations of extinguishing agents are given.

### 5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Combustible.

Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.

Fire may cause evolution of:

Sulphur oxides, nitrogen oxides, nitrous gases

### 5.3 Advice for firefighters

*Special protective equipment for firefighters*

Stay in danger area only with self-contained breathing apparatus. Prevent skin contact by keeping a safe distance or by wearing suitable protective clothing.

*Further information*

Suppress (knock down) gases/vapours/mists with a water spray jet. Prevent fire extinguishing water from contaminating surface water or the ground water system.

## SECTION 6. Accidental release measures

### 6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Advice for non-emergency personnel: Avoid inhalation of dusts. Avoid substance contact. Ensure adequate ventilation. Evacuate the danger area, observe emergency procedures, consult an expert.

Advice for emergency responders:

Protective equipment see section 8.

### 6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

**6.3 Methods and materials for containment and cleaning up**

Cover drains. Collect, bind, and pump off spills. Observe possible material restrictions (see sections 7 and 10). Take up carefully. Dispose of properly. Clean up affected area. Avoid generation of dusts.

**6.4 Reference to other sections**

Indications about waste treatment see section 13.

## SECTION 7. Handling and storage

**7.1 Precautions for safe handling**

*Advice on safe handling*

Observe label precautions.

*Hygiene measures*

Change contaminated clothing. Preventive skin protection recommended. Wash hands after working with substance.

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

*Storage conditions*

Tightly closed. Dry. Keep in a well-ventilated place. Keep locked up or in an area accessible only to qualified or authorised persons.

Recommended storage temperature see product label.

**7.3 Specific end use(s)**

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated.

## SECTION 8. Exposure controls/personal protection

**8.1 Control parameters**

**8.2 Exposure controls**

Engineering measures

Technical measures and appropriate working operations should be given priority over the use of personal protective equipment.

See section 7.1.

**Individual protection measures**
Protective clothing needs to be selected specifically for the workplace, depending on concentrations and quantities of the hazardous substances handled. The chemical resistance of the protective equipment should be enquired at the respective supplier.

*Eye/face protection*
Safety glasses

*Hand protection*

full contact:

| | |
|---|---|
| Glove material: | Nitrile rubber |
| Glove thickness: | 0,11 mm |
| Break through time: | > 480 min |

splash contact:

| | |
|---|---|
| Glove material: | Nitrile rubber |
| Glove thickness: | 0,11 mm |
| Break through time: | > 480 min |

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC Directive 89/686/EEC and the related standard EN374, for example KCL 741 Dermatril® L (full contact), KCL 741 Dermatril® L (splash contact).
The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.
This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet<(>,<)> supplied by us and for the designated use. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

*Other protective equipment*
protective clothing

*Respiratory protection*
required when dusts are generated.
Recommended Filter type: Filter P 3 (acc. to DIN 3181) for solid and liquid particles of toxic and very toxic substances
The entrepeneur has to ensure that maintenance, cleaning and testing of respiratory protective devices are carried out according to the instructions of the producer. These measures have to be properly documented.

**Environmental exposure controls**
Do not let product enter drains.

## SECTION 9. Physical and chemical properties

### 9.1 Information on basic physical and chemical properties

| | |
|---|---|
| Form | solid |
| Colour | orange |
| Odour | weak characteristic odour |
| Odour Threshold | No information available. |
| pH | ca. 6,5<br>at 5 g/l<br>20 °C |
| Melting point | > 300 °C |
| Boiling point | No information available. |
| Flash point | No information available. |
| Evaporation rate | No information available. |

| | |
|---|---|
| Flammability (solid, gas) | No information available. |
| Lower explosion limit | No information available. |
| Upper explosion limit | No information available. |
| Vapour pressure | No information available. |
| Relative vapour density | No information available. |
| Density | No information available. |
| Relative density | No information available. |
| Water solubility | ca.5 g/l<br>at 20 °C |
| Partition coefficient: n-octanol/water | log Pow: -0,66<br>(calculated)<br>(Lit.) Bioaccumulation is not expected. |
| Auto-ignition temperature | No information available. |
| Decomposition temperature | No information available. |
| Viscosity, dynamic | No information available. |
| Explosive properties | Not classified as explosive. |
| Oxidizing properties | none |

**9.2 Other data**

| | |
|---|---|
| Bulk density | ca.200 - 400 kg/m3 |

## SECTION 10. Stability and reactivity

### 10.1 Reactivity

The following applies in general to flammable organic substances and mixtures: in correspondingly fine distribution, when whirled up a dust explosion potential may generally be assumed.

### 10.2 Chemical stability

The product is chemically stable under standard ambient conditions (room temperature) .

### 10.3 Possibility of hazardous reactions

Violent reactions possible with:

Strong oxidizing agents

### 10.4 Conditions to avoid

no information available

### 10.5 Incompatible materials

no information available

### 10.6 Hazardous decomposition products

in the event of fire: See section 5.

## SECTION 11. Toxicological information

### 11.1 Information on toxicological effects

*Acute oral toxicity*

LD50 Rat: 60 mg/kg

(RTECS)

*Acute inhalation toxicity*

This information is not available.

*Acute dermal toxicity*

This information is not available.

*Skin irritation*

This information is not available.

*Eye irritation*

Possible damages: slight irritation

*Sensitisation*

This information is not available.

*Germ cell mutagenicity*

This information is not available.

*Carcinogenicity*

This information is not available.

*Reproductive toxicity*

This information is not available.

*Teratogenicity*

This information is not available.

*Specific target organ toxicity - single exposure*

This information is not available.

*Specific target organ toxicity - repeated exposure*

This information is not available.

*Aspiration hazard*

This information is not available.

### 11.2 Further information

After absorption:

We have no description of any symptoms of toxicity.

Other dangerous properties can not be excluded.

This substance should be handled with particular care.

## SECTION 12. Ecological information

### 12.1 Toxicity

No information available.

### 12.2 Persistence and degradability

No information available.

### 12.3 Bioaccumulative potential

*Partition coefficient: n-octanol/water*

log Pow: -0,66

(calculated)

(Lit.) Bioaccumulation is not expected.

**12.4 Mobility in soil**

No information available.

**12.5 Results of PBT and vPvB assessment**

PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted.

**12.6 Other adverse effects**

Discharge into the environment must be avoided.

## SECTION 13. Disposal considerations

*Waste treatment methods*

See www.retrologistik.com for processes regarding the return of chemicals and containers, or contact us there if you have further questions.

## SECTION 14. Transport information

**Land transport (ADR/RID)**

| | |
|---|---|
| **14.1 UN number** | UN 3143 |
| **14.2 Proper shipping name** | DYE, SOLID, TOXIC, N.O.S. (METHYL ORANGE) |
| **14.3 Class** | 6.1 |
| **14.4 Packing group** | III |
| **14.5 Environmentally hazardous** | -- |
| **14.6 Special precautions for user** | yes |
| Tunnel restriction code | E |

**Inland waterway transport (ADN)**

Not relevant

**Air transport (IATA)**

| | |
|---|---|
| **14.1 UN number** | UN 3143 |
| **14.2 Proper shipping name** | DYE, SOLID, TOXIC, N.O.S. (METHYL ORANGE) |
| **14.3 Class** | 6.1 |
| **14.4 Packing group** | III |
| **14.5 Environmentally hazardous** | -- |
| **14.6 Special precautions for user** | no |

**Sea transport (IMDG)**

| | |
|---|---|
| **14.1 UN number** | UN 3143 |
| **14.2 Proper shipping name** | DYE, SOLID, TOXIC, N.O.S. (METHYL ORANGE) |
| **14.3 Class** | 6.1 |
| **14.4 Packing group** | III |
| **14.5 Environmentally hazardous** | -- |
| **14.6 Special precautions for user** | yes |
| EmS | F-A S-A |

**14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code**

Not relevant

## SECTION 15. Regulatory information

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

*EU regulations*

| | |
|---|---|
| Major Accident Hazard | SEVESO III |
| Legislation | ACUTE TOXIC<br>H2<br>Quantity 1: 50 t<br>Quantity 2: 200 t |
| Occupational restrictions | Take note of Dir 94/33/EC on the protection of young people at work. Observe work restrictions regarding maternity protection in accordance to Dir 92/85/EEC or stricter national regulations where applicable. |

| | |
|---|---|
| Regulation (EC) No 1005/2009 on substances that deplete the ozone layer | not regulated |
| Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC | not regulated |
| Substances of very high concern (SVHC) | This product does not contain substances of very high concern according to Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH), Article 57 above the respective regulatory concentration limit of ≥ 0.1 % (w/w). |

*National legislation*
Storage class 6.1C

### 15.2 Chemical safety assessment

For this product a chemical safety assessment was not carried out.

## SECTION 16. Other information

**Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3.**

H301 Toxic if swallowed.

**Training advice**
Provide adequate information, instruction and training for operators.

**Labelling**
*Hazard pictograms*

*Signal word*

Danger

*Hazard statements*

H301 Toxic if swallowed.

*Precautionary statements*

Response

P308 + P310 IF exposed or concerned: immediately call a POISON CENTER or doctor/ physician.

Contains: methyl orange

**Key or legend to abbreviations and acronyms used in the safety data sheet**

Used abbreviations and acronyms can be looked up at www.wikipedia.org.

**Regional representation**

This information is given on the authorised Safety Data Sheet for your country.

---

*The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.*