وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي

جامعـة قاصـدي مربـاح ورقلـة

كليـة الرياضيات وعلـوم المـادة

قسـم الكيمياء

مذكـرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

فـي الكيمياء

التخصص: كيميـاء المحيط

من إعداد: نور اليقين قريشي، سهام خليف

بعنـوان

Etude de la structure cristalline de différents types d'argiles locales et son exploitation dans des procédés orientés

دراسة البنية البلورية لمختلف أنواع الطين المحلي واستغلاله في عمليات الإمتزاز الموجهة

نوقشت علنا يوم: 2022/05/26

أمام لجنة المناقشة

هادف دراجي	أستاذ محاضر –أ-	رئيسا
زروقي حياة	أستاذ محاضر –أ-	مناقشا
زنـخري لويـزة	أستاذ محاضر –أ-	مـقررا
بابا عمي نور الهدى	سنة ثالثة دكتوراه	مدعوا

السنة الجامعية: 2021 / 2022

الإهداء

اللهم اجعل هذا العمل خالصا لوجهك الكريم، أهدي ثمر

جهدي إلى فيض الحنان وينبوع المحبة وأحق الناس
أمي أمي أمي ناصحتي ومشجعتي والداعية لي
بالخير والنجاح أين ما حللت إلى من حصد الأشواك
عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى مدرستي الأولى في الحياة
إلى من أحمل اسمه بكل افتخار أبي العزيز أطال الله في عمرك
ومتعك بالصحة والعافية إلى من بهم أعتز وأفتخر إلى القلوب
الدافئة التي لم تزل تساندني إخوتي
إلى الأستاذة المحترمة زنخري لويزة

نور اليقين

الإهداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة إلى سيد
الخلق محمد صلى الله عليه وسلم
إلى من كلله الله بالوقا ر...
إلى من علمنا العطاء دون انتظا ر...
إلى الوالدين الكريمين حفظهم الله ورعاهم
إلى من بهم أكبر وعليهم اعتمد إلى إخوتي وأخواتي حفظهم الله
إلى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر ...
إلى من صاغو لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة إلى أساتذتنا في قسم
الكيميا ء.

سهام

كلمة شكر وتقدير

بعد إنجاز هذا العمل لا يسعني إلى إلا أن أحمد الله عز وجل الذي أمدني بالقوة والصبر على مواصلة هذا البحث إتمامه.

بقوله عز وجل:﴿ رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت على ولدي وأن أعما صالحا ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين ﴾

يسعدني أن أتقدم بجزيل الشكر وعظيم التقدير وخالص الثناء والعرفان للدكتورة زنخري لويزة لتفضلها بالإشراف على هذه المذكرة ولما بذلته من جهد وعلى كل النصائح والتوجيهات التي قدمتها لنا وكانت حافزا في إتمام هذا العمل.

كما لا يسعنا إلا أن نتوجه بالشكر المسبق للجنة المناقشة

كما نتوجه بجزيل الشكر للأستاذة مساعدة المؤطر باباعمي نور الهدى

ونتوجه بالشكر الجزيل إلى زملاء وزميلات دفعة كيمياء المحيط 2022/2021 لكل ما قدموه من عون ومساعدة طيلة سنوات الدراسة.

نور اليقين+ سهام

فهرس المحتويات

الإهداء	I
شكر وتقدير	II
قائمة المحتويات	III
قائمة الجداول	IV
قائمة الأشكال	V
قائمة الرموز	VI
مقدمة.....	1-2-3
الجانب النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الطين	
تمهيد.....6	
I-1- تعريف الطين.....	7
I-2- مصدر الطين.....	7
I-3- أنواع الطين مفاهيم.....	7
I-10 - أنواع الطين في الجزائر.....	8
I-5- ألوان الطين.....	9
I-6- تنشيط الطين(تعديل).....	10
I-7- طرق تعديل المعادن الطينية.....	10
I-8- الهيكلة البلورية للطين.....	12
I-9- تصنيف الأطيان.....	14
I-10 - مجالات استعمال الطين.....	16-19
I-11 - خصائص الطين.....	19-27
الفصل الثاني: عموميات حول الإمتزاز	
تمهيد.....	29
II-1- مفهوم الإمتزاز.....	30
II -2- أنواع الإمتزاز.....	31
II -3- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي.....	32
II -4- العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز.....	33
II -5- الإمتزاز في المحاليل.....	35

II-6- ايزوتارم الإمتزاز.....35
II -7- معادلة لانغمويير.....37
II -8- معادلة الإمتزاز لفراندليش.....37
II-9- آلية الإمتزاز.....42-38
II-10 - حركية الإمتزاز.....42
II-11- الدارسة الترموديناميكية للإمتزاز.....46
II-12 - أهمية الإمتزاز.....47
II - 13 - تطبيقات الامتزاز.....49-48
الجـانب التطبيقي
الفصل الثالث: دراسة المنشورات العلمية
تمهيد.....52
III-1إمتزاز الملوثات بواسطة الطين 52
III-2- النتائج.....61-59
الخاتمة 65-64

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
01	المساحة النوعية للمعادن الطينية	**21**
02	القيم المميزة لسعة التبادل الأيوني للمعادن الطينية	**26**
03	الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	**33**
04	المنشورات المستعملة في البحث	**53**
05	يوضحح الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء والسينية للأنواع الطينية	**54-55**
06	الصيغة الكيميائية المفصلة و المجملة لكل من المازات و الممتزات	**57-58**

قائمة الأشكال

رقم	عنوان الشكل	الصفحة
01	طبقة رباعي الوجوه تتكون من Si^{+4} تحيط به 4 أنيون O_2 في القمم	**12**
02	طبقة ثماني الوجوه تتكون من Al^{+3}	**13**
03	التمثيل التخطيطي للهيكل الطين من نوع T- O	**14**
04	التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T-O-T	**14**
05	التمثيل التخطيطي لهيكل نوع T-O-T-O	**15**
06	بنية ونسيج الطين	**19**
07	تغير النسبة السطح/الحجم بدلالة قطر الجسيمات	**20**
08	تأثير الانضغاط (مقاسة بالكثافة الظاهرية للطين الجاف) بدلالة نسب كل الأنواع المسامية	**22**
09	توضع الماء في الجسيمات الطينية	**23**
10	رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز	**30**
11	مخطط يوضح الإمتزاز الفيزيائي	**31**
12	مخطط يوضح الإمتزاز الكيميائي	**32**
13	لأنواع الرئيسية لايزوتارم الإمتزاز	**36**

قائمـــــة الرمـــوز

الاختصار	المدلول	الترجمة
MB	أزرق الميثيلين	Bleu de methylene
CEC	سعة الكاتيوني التبادل	Capacité d'Echange de Cations
T	وريقات رباعية الوجوه	Tétraédrique
O	وريقات ثمانية الوجوه	Octaédriques
q_e	سعة الإمتزاز عند التوازن (mg/g)	Quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre
K_f	ثاب تجريبي مرتبط بقدرة الربط للممتز من أجل الممتزات	Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat
K_L	ثابت اتزان لانغمويرL.mg $^{-1}$)	Constante de Langmuir
Ce	التركيز عند الاتزان(mg /g)	Concentration à l'équilibre de l'adsorbât
q_t	ثابت الإمتزاز عند اللحظة t (mg/g)	Quantité d'adsorbât par gramme
K1	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1})	Constantes de pseudo-premier ordre
K2	ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية (min^{-1})	Constante de pseudo-second ordre
ΔG°	التغير في الطاقة الحرة للتفاعل (KJ/mol)	Variation d'énergie libre
ΔH°	التغير في أنتالبي التفاعل (KJ/mol)	Variation de l'Enthalpie
ΔS°	التغير في أنتوربي التفاعل (KJ/mol)	Variation de l'Enthalpie
R	ثابت الغازات المثالية 8)،314 J /K.mol)	Constante des gaz parfaits
Ph	الأس الهيدروجيني	Potential Hydrogéne
K_{int}	ثابت الانتشار داخل الجسيم ($mg.g\text{-}1.min^{-1/2}$)	Constante de diffusion à l'intérieur de la particule
CR	الكونغو الأحمر	Rouge Congo
C_0	التركيز الابتدائي($mg.L^{-1}$)	initiale Concentration

مقدمة عـــــامة

مقدمة

تعاني بيئتنا في الوقت الحالي مشاكل كثيرة وعديدة ولعل أهم هذه المشاكل وأكثرها انتشارا هي مشكلة التلوث، التي ظهرت مع التطور الصناعي التكنولوجي، هذه المشكلة أرقت العالم وجعلتها محل اهتمام الدول والسعي لإيجاد حلول لها وينقسم التلوث إلى ثلاث أنواع تلوث الماء، تلوث التربة وتلوث الهواء.

عندما نقوم باستعراض سريع لخريطة العالم العربي يبين أن أكثر الدول العربية واقعة بالمناطق الشحيحة بالماء، وقد يكون هذا أحد أسباب التخلف الاقتصادي نظرا لأهمية المياه في تطوير الزراعة والصناعة على حد سواء، وتظهر أهمية المياه في الحياة البشرية بأشكال مختلفة تتناسب مع احتياجات الإنسان العصري لمياه الشرب النقية، وللتوسع المستمر في المرافق العامة المستهلكة لكميات كبيرة من المياه، كالمسابح والملاعب الرياضية وأماكن الترفيه والتسلية. ويصل المعدل العام لإستهلاك الفرد الأوروبي إلى أربعة آلاف متر مكعب سنويا من الماء، بينما معظم الدول العربية يقع إستهلاكها تحت عتبة الفاقة المائية (أقل من 1000 $م^3$ /سنويا للفرد) ومع زيادة إستهلاك المياه النقية، تزداد كمية المياه الملوثة المطروحة في المياه السطحية (أنهار، بحيرات، بحار) والقادمة من التجمعات السكانية أو الصناعية، وتتميز تلك المواد بحمولتها العالية من الملوثات العضوية والمعدنية، إضافة إلى بعض المواد السامة الناتجة عن العديد من الصناعات خاصة إذا علمنا أن معظم مصانع الدول النامية تطرح مياه صرفها دون معالجة، ونشير إلى أن 2.6 مليار إنسان في هذا العالم دون صرف صحي مناسب، ويموت كل ثانية طفل نتيجة لسوء الصرف الصحي[1].

فإزالة الملوثات من الماء أمر ضروري فهناك عدة طرق لإزالتها حيث يعتمد المبدأ الأساسي لهذه الطرق على خصائصها الفيزيائية والكيميائية والكهربائية والحرارية والبيولوجية وبعض الطرق منها الأكسدة، التناضح العكسي، التبادل الأيوني، التحليل الكهربائي، الإمتزاز. كل هذه الطرق ممتازة إلا أنها مكلفة باستثناء طريقة الإمتزاز[2]. حيث تعد عملية الإمتزاز الأكثر شيوعا بسبب سهولتها وبساطتها وهناك عدة مواد ممتزة فعالة في إزالة المواد الملوثة للماء مثل الأصباغ والمواد العضوية والكيميائية وأهم الممتزات هي الطين والكربون النشط. هذا ما جعلنا نسلط الضوء في هدا البحث على دراسة الطين كمادة مازة مزيلة لثلوث المياه.

تجد المعادن الطينية مكانة بارزة كممتزات منخفضة التكلفة على مدى العقود القليلة الماضية وذلك بسبب توافرها المحلي والقدرة على الخضوع للتعديل لتحسين مساحة السطح وقدرة الإمتزاز وهذا مقارنة بالكربون النشط رغم انه الأكثر شيوعا[3]، أظهرت العديد من الدراسات قدرة امتصاص الطين الخام للمواد العضوية واللاعضوية [4].

أجريت العديد من الدراسات حول إمكانية إزالة الملوثات أو أحد منهم من المياه العادمة باستخدام أحد أنواع المعادن الطينية، وعلى سبيل الذكر لا الحصر فقد تم استخدام طين البنتونيت كممتز لمعالجة المياه العادمة [6-5]، وكذلك لإمتزاز الفينول وصبغة حمراء المستخدمة في صناعة النسيج [7]، وكمادة ممتزة لأزرق الميثيلين في النفايات المائية [8]، كما أستعمل البنتونيت المعدل لتحسينه في إزالة الملوثات في المياه العادمة[9].

فماهي العلاقة بين دراسة البنية البلورية لمختلف أنواع الطين المحلي واستغلاله في عميات الامتزاز؟

كان الهدف من دراستنا هو التحقق من إمكانية إستغلال أنواع الطين المحلي في عمليات الإمتزاز ومعالجة المياه من الملوثات المختلفة كالأصباغ والمواد الكيميائية بطريقة تجريبية في مخابر جمعتنا. ولكن في ظل ظروف الوباء الذي منعنا من تطبيق الجانب النظري ومنعنا من دخول المخابر والقيام بدراسة علمية شاملة فقد اقتصرت مذكرتنا على الإستعانة بمذكرات سابقة لزملائنا بالإضافة إلى المنشورات العلمية من أجل إثراء هذا الموضوع وإبراز أهم النتائج العلمية في هذا المجال وإظهار أهميتها في عملية إزالة الملوثات من الأوساط السائلة.

انطلاقا مما سبق قمنا بتصميم عملنا على النحو التالي: تتضمن المذكرة جانب النظري والجانب التطبيقي.

❖ **الجانب النظري:**

الفصل الأول: عموميات حول مادة الطين

الفصل الثاني: عموميات حول الإمتزاز

❖ **الجانب التطبيقي:**

الفصل الثالث: دراسة المنشورات العلمية

الجانب النظري

الفصل الأول: عموميات حول الطين

I-1- تعريف الطين

I -2- مصدر الطين

I -3- أنواع الطين

I-4- أنواع الطين في الجزائر

I -5- ألوان الطين

I -6- تنشيط الطين (تعديـــــــل)

I -7- طرق تعديل المعادن الطينية

I -8- الهيكلة البلورية للطين

I -9- تصنيف الأطيان

I -10 - مجالات استعمال الطين

I- 11- خصائص المعادن الطينية

تمهيد

الأنشطة الصناعية تولد تلوثا كبيرا في الحياة اليومية، وبالتالي تساهم في تدهور البيئة ومن أنواع التلوث نجد تلوث المياه في صورة متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية أو المنظفات أو المبيدات أو التلوث الناتج عن المواد النفطية، وغيرها.

كما تتلوث مياه الأنهار بالأصبغة الناتجة من مصانع النسيج وغيرها. وبما أن مياه فضلات المجاري والفضلات الصناعية مصدر رئيسي من مصادر تلوث المياه أصبح من الضروري معالجتها وهناك عدة مواد يمكنها معالجة تلوث المياه لعل أهمها واقلها تكلفة هي مادة الطين الطبيعية.

I-1- تعريف الطين:

كلمة الطين تأتي من اللاتينية أرجيال (Argilla)، و تستمد هذه الكلمة من اللغة اليونانية و التي تعني أرجيلوز(argillos) يعرف الطين كمادة طبيعية ترابيــة بالغة الدقــة، تصبح لدنــة عند خلطها بالمـــاء و يعرف بأنه حجم الجسيمات الناتجة عن التحليل الميكانيكي للصخور الرسوبية، عند الجيولوجيين حجم الجسيمات هي الحبيبات الأقل من 4 ميكرومتر، و في دراسة التربة هي الجسيمات ذات قطر أقل أو يساوي 2 ميكرومتر [10]، يتميز الطين بقدرة إمتزاز عالية وهذا راجع إلى مساحة سطحه النوعي و قدرة التبادل الكاتيوني و تتفاوت على حسب نوع معدن الطين المشكل له، واستغلت خاصية الإمتزاز له في العديد من المجالات[11].

I -2- مصدر الطين:

المصدر الرئيسي للطين هو الصخور السيليكاتية المعرضة للفساد ولاسيما الصخور النارية الحمضية المفتقرة لفلزات الحديد، ويمكن للمواد الطينية الناتجة للفساد أن تنتقل لتتوضع في أماكن بعيدة عن الموقع الأصلي، وتصنف في توضعات رسوبية أو أن تتراكم في مكانها الأصلي، وتسمى عندئذ بتوضعات متبقية [12].

I -3- أنواع الطين:

تمتلك أنواع الطين المنتشرة بشكل واسع أهمية كبيرة في علم التعدين، إضافة إلى ذلك فإن المركبات اللاعضوية، بشكل عام هي المكون الرئيسي لمختلف أنواع الطمي، تحتوي كافة أنواع الطين على السيليكات وأغلبها يحتوي الألمنيوم والماء، فيزيائيا تتكون أنواع الطين من حبيبات دقيقة جدا لها بنية تشبه الصفائح، ويعرف الطين بأنه مجموعة من الخامات الثانوية منمنمة البلورات تتكون من سيليكات الألمنيوم المميهة تتمتع ببنية تشبه الصفائح. يتم تمييز أنواع الطين عن بعضها البعض بالصيغة الكيميائية العامة وبالبنية البلورية وبالخواص الفيزيائية والكيميائية.

أما الأصناف الرئيسية الثلاثة من أنواع الطين فهي التالية:

- مونتموريلونيت (Montmorillonite) ذات الصيغة الكيميائية المجملة $AL_2\ (OH)_2\ Si_4\ O_{10}$
- إيليت (Illite) ذات الصيغة الكيميائية المجملة $K\ AL_2\ Si_3\ O_{10}\ (OH)_2$
- كاولينيت (kaolinite) ذات الصيغة الكيميائية المجملة $AL_2\ Si_2\ O_5\ (OH)_4$

تحتوي العديد من أنواع الطين كميات من الصوديوم و البوتاسيوم والمغنيزيوم والكالسيوم والحديد، بالإضافة

إلى أثار من باقي المعادن [13].

I-4- أنواع الطين في الجزائر:

1. **في وادي سوف:** نجد ايليت (62%) و كاولينيت (27%) و كوارتز (11,1%) [14].
2. **في مغنية ومعسكر:** نجد بنتونايت [15].
3. **في حاسي مسعود جنوب الجزائر:** نجد كاولينيت (70%) و ايليت (30%) [16].
4. **في جيجل :** نجد كاولونيت و الايلايت[17].

I -5- ألوان الطين:

لا يتم التعرف على الطين من خلال لونها، يمكن أن يُعزى اللون إلى عدة أنواع من الطين، فاللون الأخضر على سبيل المثال موجود في المونتموريلونيت أو الإيليت أو حتى الكلوريت، الاختلاف في اللون الملاحظ يعتمد على تركيز أكسيد الحديد[18].

أ. **أخضر:** الطين الأخضر يحتوي على نسبة منخفضة من الحديد، وعادة ما تكون montmorillonites إيليت وسميكتايت[19].

ب. **أبيض:** هذا الصلصال لا تحتوي على أي مادة ملونة. غالبًا ما توجد الكاولين، ولكن أيضًا سمكتايت[20].

ت. **الوردي:** لم يتم العثور على هذه الصخور الطينية بشكل طبيعي كما هي، إنه مزيج من الطين الأحمر والطين الأبيض، الغرض من هذا الخليط هو زيادة تركيز العناصر النزرة في الطين الأبيض مع تقليل تركيز[21].

ث. **أحمر:** بشكل عام، هذه الطين غنية بأكسيد الحديد تعيد المعادن إلى حد كبير، فهي مثالية للاستخدام الخارجي للبشرة المتهيجة أو المتعبة أو الباهتة، حيث تعمل على تنعيمها وتنقيتها[22].

ج. **الأصفر:** هذه النتوءات الغنية بأكسيد الحديد والمغنيسيا تهدئ الكثير من الآلام (المفاصل والعضلات) وتنعيم الجلد. عند تطبيقه في الأقنعة ، فإن البشرة العادية والشعر تقدر ذلك بشكل خاص [23].

I -6- تنشيط الطين (تعديـــــــل):

تـؤثر الطبيعـة الكيميائيـة و هيكـل المسـام للمـواد الطينيـة بشـكل عـام علـى قـدرتها علـى الإمتـزاز، مـن أجـل زيـادة القـدرة علـى الإمتـزاز تـم إجـراء تعـديل فـي بنيـة المسـام للمـواد الطينيـة الكيميائيـة و كـذلك الفيزيائيـة، حيـث تـم اسـتخدام الأحماض غيـر العضـوية و القواعـد و الأملاح و المـواد الخافضـة للتـوتر السـطحي لتعـديل معـادن الطـين عبـر عوامـل مهمـة تتمثـل فـي شـحنة الطبقـة، قـدرة الإمتـزاز و التشـكيل و قدرة التبادل الكاتيوني[24].

I-7- طرق تعديل المعادن الطينية:

I-7-1- تعديل باستخدام المواد الخافضة لتوتر السطحي : المواد الخافضة لتوتر السطحي هـي مركبـات عضـوية لهـا خصـائص قطبيـة و غيـر قطبيـة، و هـي مجموعة كبيرة من المركبات النشطة السطحية مع عدد كبير من التطبيقات، يعتمد تصنيف المواد الخافضة لتوتر السطحي على تفككها في الماء: [25]

أ- **المواد الخافظة لتوتر السطحي الموجبة (الكاتيونيـة):** فـي أغلـب الأحيان مـا تكـون أمينـات ألكيـل خطية و مواد أمونيوم ألكيل إلى أن الأكثر شيوعا هي الأمونيوم الرباعية.

ب - **المواد الخافضة لتوتر السطحي الأنيونية:** تستخدم العديـد مـن المـواد الخافضـة لتـوتر السـطحي حاليـا لتعـديل مـواد الطـين مـن أجـل تحسـين الإمتـزاز مـن بـين هـذه المـواد سـلفونات ألكيبنـزين، الصـابون، كبريتـات لوريـل وغيرهـا. الغـرض الأساسي لهـذه الطريقـة هـو تحويـل جزيئـات المعـادن الطينيـة المحبة للماء في البداية إلى طين عضوي كاره للماء[24].

I-7-2 تعديل باستخدام البوليميرات:

هـو أحـد أكثـر الطـرق الفعالـة لقدرتـه علـى تعـديل خصـائص السـطح وهـذا بواسـطة مجموعـة مـن البوليميرات الوظيفية. هناك طريقتان لتعديل معادن الطين باستعمال البوليميرات هما:

أ. **اســتعمال الإمتــزاز الفيزيــائي:** هـذه الطريقـة الـتحكم فيهـا يكـون عـن طريـق معـايير الـديناميكا الحراريـة تكمـن فـي تحسـين الخـواص الفيزيائيـة والكيميائيـة السـطحية وتغييـر طبيعـة الأسطح المعدنيـة الطينيـة. ميـزة هـذا الإمتـزاز أن بنيـة المعـدن الطينـي لا تتغيـر وعيبـه الأساسي هـو إمكانية ضعف الجزيئات الممتزة ومعدن الطين.

ب. استعمال التطعيم الكيميائي (تطعيم البوليميرات الوظيفية على سطح المعادن الطينية): يعتبر مجال مهم لقدرته على تحسين التفاعل وهذا لإمكانية التحكم في خصائص الأسطح المعدنية وضبطها ويكون بطريقتين:

- **التطعيم بخطوة واحدة:** تكون بتكثيف كل من المجموعات التفاعلية للمادة الصلبة مع البوليميرات الوظيفية، حيث أن الإمتزاز الكيميائي لبداية السلاسل يعيق انتشار السلاسل التالية على السطح فهذه طريقة لا تعطي تموضع بوليميري عالي الكثافة:
- **التطعيم بخطوتين:** الغرض من هذه التقنية الحصول على كثافة أفضل للبوليمير على الطين، يتم ربط طبقة أحادية من جزيئات البلمرة (macromonomer)تساهميا بسطح صلب. بعد التنشيط، تنمو السلاسل من الواجهة حيث الحد الوحيد لانتشار هو انتشار المونومرات (monamers) في المحيط النشط [26].

I-7-3 تعديل باستخدام الأحماض:

التنشيط الحمضي هو معالجة كيميائية تستخدم تقليديا على الطين، عادة ما يتم استخدام حمض غير عضوي مثل حمض الهيدروكلوريك(HCl) و حمض الكبريتيك(H_2SO_4) و حمض النيتريك (HNO_3) ، الأكثر استعمال هو حامض الكبريتيك يعتمد تأثيره على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين اعتمادا كبيرا على ظروف المعالجة (تركيز الحمض، درجة الحرارة، وقت التلامس و ما إلى ذلك.

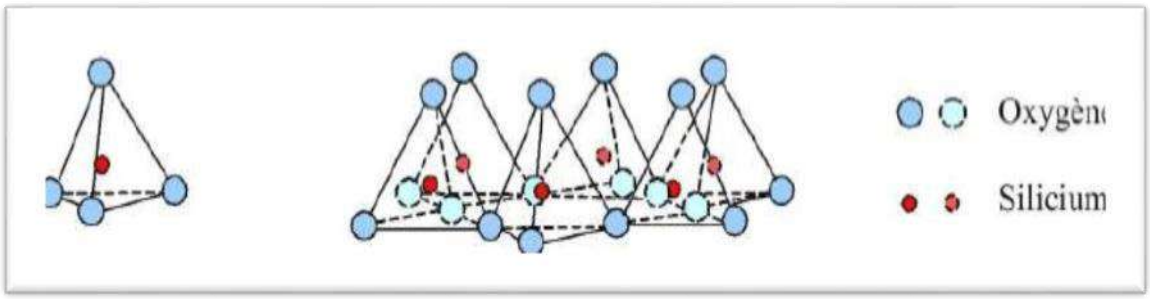
إن استخدام المحلول الحمضي المركز في درجات حرارة عالية نسبيا لفترات طويلة يؤدي إلى تدمير كبير للشبكة البلورية للطين مع تكوين كمية من السيليكا المتبلورة، يتم هجوم الحمض على الطين باعتماد آلية محددة حيث تبدأ بامتزاز حامض الكبريت على سطح المادة الصلبة ليتم تبادل الايونات Mg^{+2}, Fe^{+2} Al^{+3} بالبروتوناتH^+، ليتم انتشار البروتونات المتبادلة إلى المواقع النشطة لحدوث التفاعلات الكيميائية لتمتص بعدها المنتجات القابلة للذوبان في المرحلة السائلة[27].

I -8- الهيكلة البلورية للطين:

تتشكل بلورات الطين بواسطة تجمع صفائح ثنائية الأبعاد السيليكا رباعي السطوح المشبع بأكسيد المعادن اوكتاهيدرا بنسبة (1:1,1:2) وهكذا تتميز المجموعات المختلفة من المعادن الطينية بالترتيب طبقة التيتراهيدرا والاوكتاهيدرا.

أ. طبقة تيتراهيدرا Tétraédrique(رباعي الوجوه):

يتم تشكيل هذه الطبقة من خلال سلسة من تيتراهيدرا التي تحتلها قمم ذرات الأكسجين والوسط بواسطة ذرة السيلكون، كما يمكن أن تكون يشغلها أيضا ذرة ثلاثية التكافؤ Al^{+3}



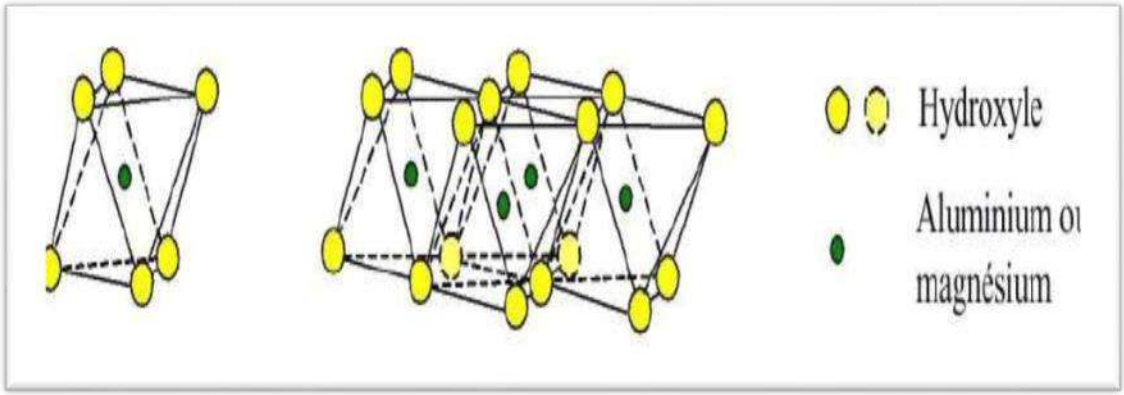
رباعي الوجوه / 2 رباعي الوجوه / 1[16]

الشكل (I-1): طبقة رباعي الوجوه تتكون من Si^{+4} تحيط به 4 أنيون O_2 في القمم

ب. طبقة Octaédrique (ثماني وجوه):

تتكون من سلسلة من عدة اوكتاهيدرات التي تحتلها قمم ذرات الأكسجين ومجموعات الهيدروكسيل وبالتالي تمنح هيكل سداسي مدمج يمكن أن تشغل المراكز من قبل ذرات مختلفة من التكافؤ ثلاثة (Mg , Fe) أو اثنين (Al ,Fe)

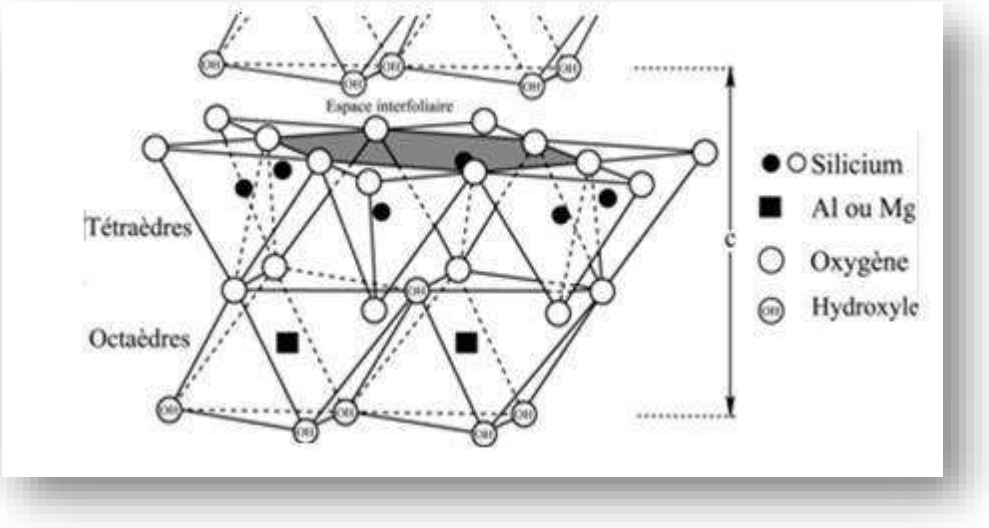
طبقة ثماني الوجوه / 2 ثماني الوجوه / 1



الشكل (I -2): طبقة ثماني الوجوه تتكون من Al^{+3}[16]

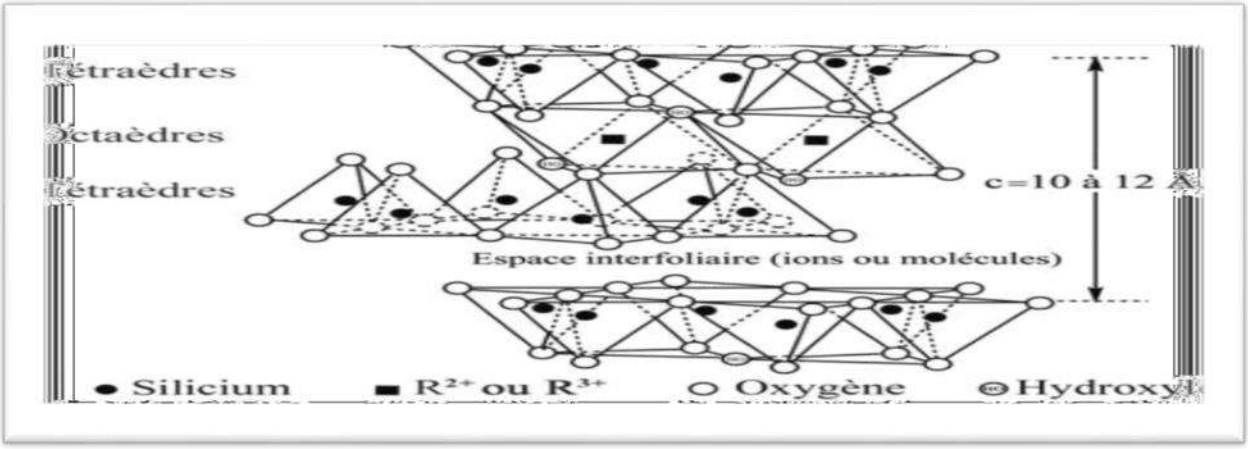
I -9- تصنيف الأطيان:

أ- الصنف (T-O): الصيغة الأساسية $Al_2O_3.2SiO_2 2H_2O$ و هو أفقر أنواع السيليكا المكونة من طبقتين في الأولى يتم ترتيب طبقة من ثماني السطوح Octaédrique من $Al(OH)_6$ تعلوها طبقة من رباعي السطوح SiO_4 المعادن من نوع **T-O (1:1)** لديها طبقة اوكتاهيدرا (ثماني أسطح) و طبقة تيتراهيدرا (رباعي أسطح) . تبلغ درجة الاتزان المميزة حوالي **A7.1** ° مساحة واجهة هذه الفئة من المعادن الطينية فارغة، وبالتالي يتم ضمان تماسك الطبقات الأولية بواسطة قوى فاندرفالس (ضعيفة) وروابط الهيدروجين



الشكل (I -3): التمثيل التخطيطي للهيكل الطين من نوع T- O **[16]**

ب -الصنف **(T_ O _T):** الصيغة الأساسية ($O_4SiO_2\ Al_2\ O_3\ 2H_2$) وهو أغنى أنواع السيليكا من الكاولينيت (Montmorillonite) هو جزء من ال Smectites المكونة من ثلاث أضعاف من طبقات : رباعي السطوح, ثماني السطوح رباعي السطوح (1:2) ذو سماكة A10° مع بدائل داخل طبقة ثماني السطوح حيث يتم استبدال Al^{+3} بواسطة Mg^{+2}[12].

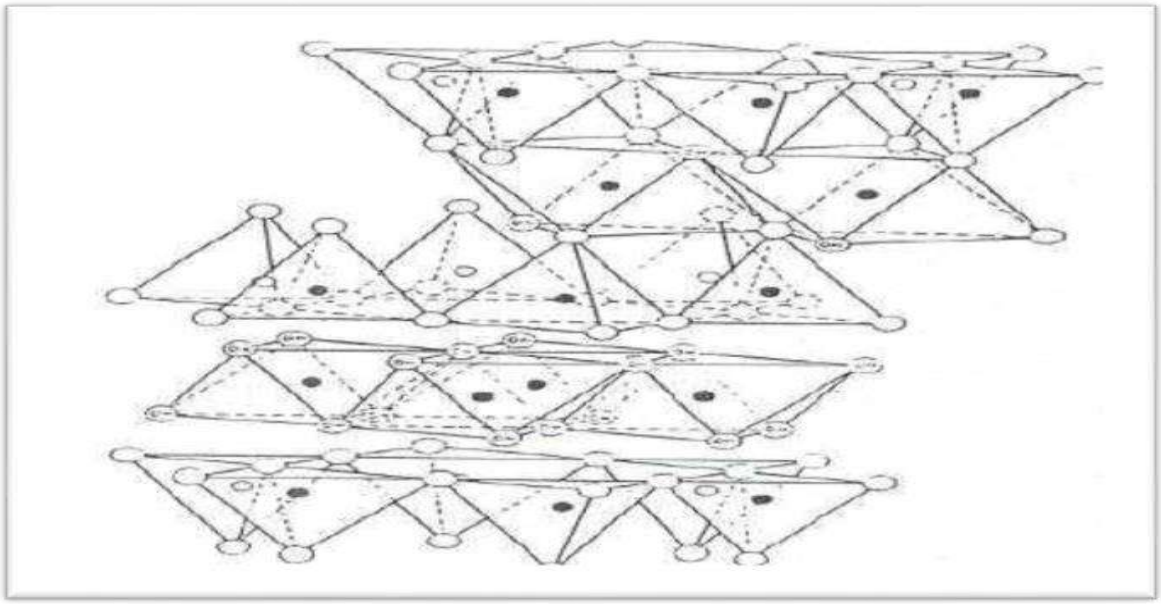


الشكل (I -4): التمثيل التخطيطي لهيكل طين نوع T-O-T[16]

ت ـ الصنف (T O- T- O): طبقة النوع 1:2:1 تتكون من تناوب طبقات T- O- T وطبقة الاوكتاهيدرا البينية حيث تساوي المسافة حوالي A14° تنتمي إلى عائلة الكلوريد لهذا النوع من المعادن تنقسم الكلوريد إلى طبقتين:

طبقة T- O- T يتم تعويض العجز في شحن صفائح T- O- T بواسطة الكاتيونات التي يتم وضعه

في تجاويف سداسية تحت طبقة الهيدروكسيد مما يؤدي إلى تغلل جزيئات الماء بين هذين النوعين من الطبقات بالتالي زيادة التكافؤ الأساسي [28].



الشكل (I -5): التمثيل التخطيطي لهيكل نوع T-O-T-O[16]

I -10 - مجالات استعمال الطين:

I-10-1 البناء والتشييد :

يستخدم الطين والطوب كمواد بناء خام، حيث يتكون الطوب من مواد أرضية بنسبة 100 ٪تشمل الطمي الصلصال والتربة الانتقائية ذات الحبيبات الدقيقة، يمكن أن تساهم المعادن الطينية في الصخور الكلسية الطبيعية أو في الصلصال أو الصخر الزيتي من الحجر الجيري في أن تساهم التربةSiO_2 Al_2O_3 وربما الحديد، المعادن القاعدية والقاعدية الترابية، اعتمادا على هوية المعادن الطينية المستخدمة في تصنيع الاسمنت البورتالندي، يعد الكاولينايت الأفضل والأكثر مناسبة لتصنيع الاسمنت البورتالندي الأبيض.

I-10- 2-ا لصناعة الزراعية :

تستعمل طين الفلوجوبايت، الإيليت والغالكونيت في الأسمدة كإضافات معدنية لتعزيز خصوبة التربة لإنتاج المحاصيل لاحتوائه نسب عالية من البوتاسيوم أيضا، يتم استخدام الطين كمادة مخففة

في الأسمدة الكيماوية لتوفير التركيز النسبي الأمثل للعناصر كما يدخل الصلصال المكون من المونتموريلونايت والكالونيت في إعداد المبيدات الحشرية كمادة مخففة لتحسين تشتت المادة السامة والاحتفاظ بالمبيدات من قبل النباتات.

I-10-3 الأعلاف الحيوانية:

يستخدم الفيرميكوليت والمونتموريلونيت كإضافات للأعلاف الحيوانية في الأغذية الموجهة للدواجن والماشية والحيوانات الأخرى.

I-10-4 صناعة النسيج والورق:

يتم استخدام الطين لملئ وتحجيم ودعم المنسوجات من مختلف الأنواع، الكاولينيت ذات الحبيبات الدقيقة جدا 2-5 ميكرون هي أفضل حشو للمنسوجات والأوراق.

I-10-5 الصناعة الدوائية:

أستخدم الطين وخاصة الكاولين لعدة قرون حيث استخدمه أجدادنا كمرطب لشعر، ودخل في الآونة الأخيرة بعد اكتشاف خصائصه مثل النعومة، التشتت، التبلور، الاستحلاب، الإمتزاز، وما إلى ذلك المستحضرات الصيدلانية حيث استخدم في الأدوية الممتزة في الأمعاء وغيرها من التطبيقات المفيدة علاجيا. يدخل الطين مثل مونتموريلنيت والكاولينيت وغيره في إعداد المعاجين، المراهم وكمرطب للجسم وفي مستحضرات التجميل.

I-10-6- صناعة السيراميك:

يعتبر الطين (الصلصال) كمادة خام حيث تدخل في تصنيع العديد من المنتجات الخزفية أهمها:

- ✓ مواد البناء الخزفية (الطوب، البلاط، أنابيب الحجري المحلية، الأدوات الصحية والتركيبات لمياه الصرف الصحي)
- ✓ لسيراميك المحلي (الأواني المنزلية، المزهريات، والأسنان التركيبية، على سبيل المثال أسنان اصطناعية وما إلى ذلك) .
- ✓ السيراميك الكيميائي والتقني (هندسة كيميائية، في بعض الأجهزة، معدات المستشفيات والبلاط المقاوم للأحماض والمصارف..) .
- ✓ المختبرات المتخصصة والهندسية السيراميك (فوهات الطائرات النفاثة، بوتقة، مدقة، محركات الصواريخ شمعات الاشتعال) .
- ✓ السيراميك في الصناعة الكهربائية (العوازل الكهربائية، فرش المحركات...) .

I-10-7 النفايات الذرية (المشعة) :

يستخدم الطين في التخلص من النفايات المشعة (النووية) عالية الامتصاص عن طريق امتصاص الايونات ومن ثم تثبيتها ضد الارتشاح عن طريق التكلس لدرجة حرارة تزيد على °10000 Cوالتي ستكون كافية لتصليب الطين وبالتالي لربط المواد المشعة في حالة غير قابلة للذوبان، حيث يتم تحويل النفايات السائلة إلى شكل صلب يمكن دفنه دون خوف من تسربها إلى البيئة أو المياه الجوفية .

I-10-8 صناعة النفط :

تستخدم البنتونيت، والهاوليسيت والكاولينيت كمحفزات في التكسير الحراري للبترول الثقيل، كما تستخدم طين البنتونيت كمادة مساعدة أثناء الحفر استخراج النفط والغاز الصناعي بالإضافة إلى ذلك يدخل كل من البنتونيت والكالولنيت في تقوية وتدعيم منتجات المطاط ويستخدم طين الكاولينايت على نطاق واسع لإنتاج راتنجات البوليستر المقواة وغيرها من البلاستيك المقوى.

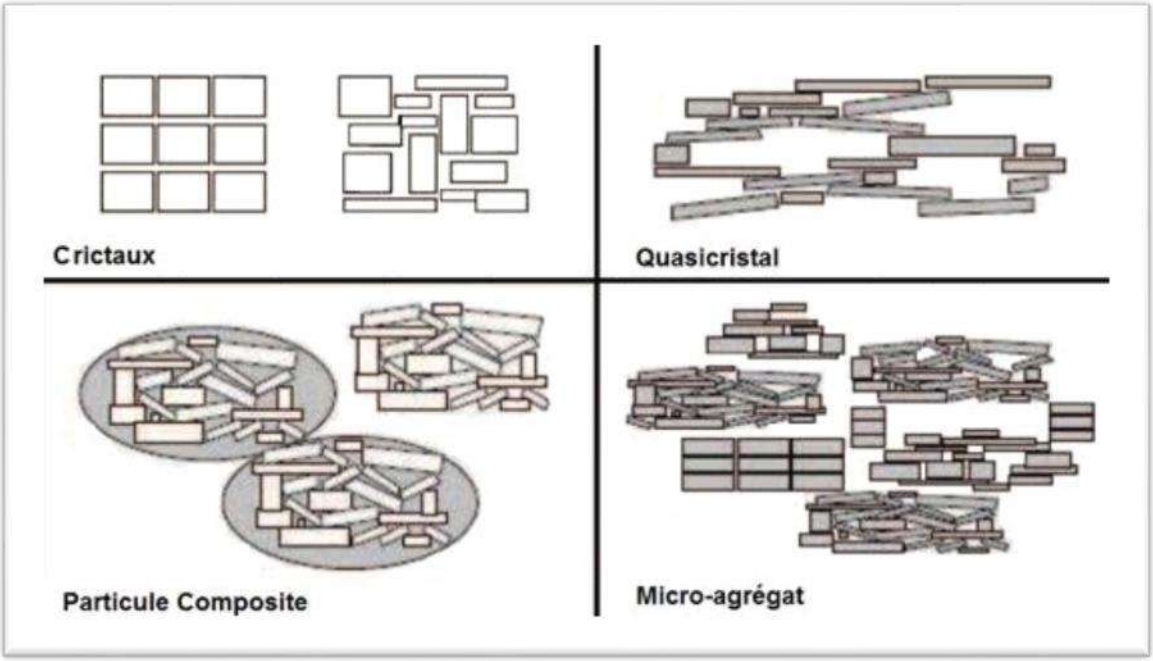
I-10-9- إنتاج الطلاء:

أنواع مختلفة من الطين الكاولين يستخدم في تصنيع الدهانات لتحسين قدرتها على التحمل، وتشكيل سطح فيلم يمتلك خصائص لامعة أو مسطحة.

I-10-10- في مجال البيئة :يدخل الطين بمختلف أنواعه و حسب قدرته على الإمتزاز في مجال البيئة حيث يستخدم في تنقية مياه الشرب لتحسينها، كما يدخل في معالجة المياه المستعملة للتقليل من الملوثات العضوية [29].

I- 11- خصائص المعادن الطينية:

الطين يملك خصائص جد مهمة في التطبيقات الصناعية المتعددة نذكر منها: كبر السطح النوعي، سعة الإماهة، شحنات السطح، السلوك الغرواني وسعة التبادل الكاتيوني خصائص السطح الطيني ترتبط كثيرا ببنية ونسيج البلورات الفردية (معادن الطين) تتعلق عموما بتكوين شبه البلورات، الجسيمات أو التجمعات على حسب عدد الارتباطات وتنظيمها. كما في الشكل 1.1 1 التنظيم المرتب أو غير المرتب للبلورات الطينية أو الجسيمات أو التجمعات يؤدي بنا إلى إمكانية الوصول لمواقع السطح الفعالة.

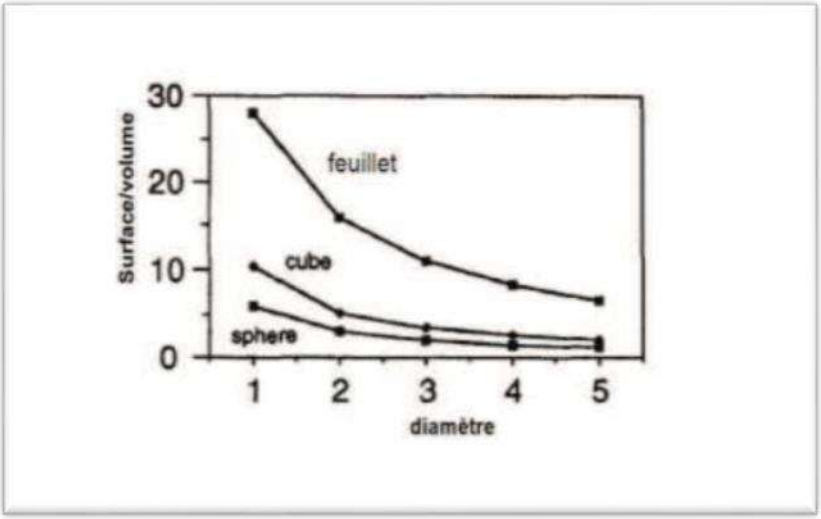


الشكل (I -6): بنية ونسيج الطين [30]

I -1-11- السطح النوعي:

السطح النوعي (SS)، يسمى كذلك المساحة الكتلية فهي تمثل المساحة الكلية لكل وحدة كتلية ويعبر عنها عموما بوحدة m^2/g الطين يعرف منذ القرن التاسع عشر كمعادن صغيرة الحجم التي لا يكشف عنها بالمجهر الضوئي (**optique**) تملك في الغالب خصائص مشتركة، حجمها الدقيق يكسبها سطح كبير بالنسبة لحجم الجسيمات[31].

الشكل (I -7): تغير النسبة السطح/الحجم بدلالة قطر الجسيمات[32]



تتزايد المساحة النسبية بتناقص القطر، مساحة الطين أكبر من مساحة المعادن التي تملك نفس الحجم ذات

شكل مختلف. خصائص الطين محدد أساسا بالسطح الداخلي والخارجي، فالمساحة الكلية تتضمن السطح

الخارجي (بين الجسيمات الطينية) والسطح الداخلي (متعلق بالفراغ بين الوريقات) [32].

المعادن الطينية	المساحة النوعية (m^2)	المراجع
سميكتي	200-800	[34-33]
فيرمي كليت	500-700	[35]
كلورية	90	[34-33]
كأولوني	5-50	[35-33]
اليت	80-200	[35-33]

جدول رقم (01): يوضح المساحة النوعية للمعادن الطينية

I -2-11- المسامية :

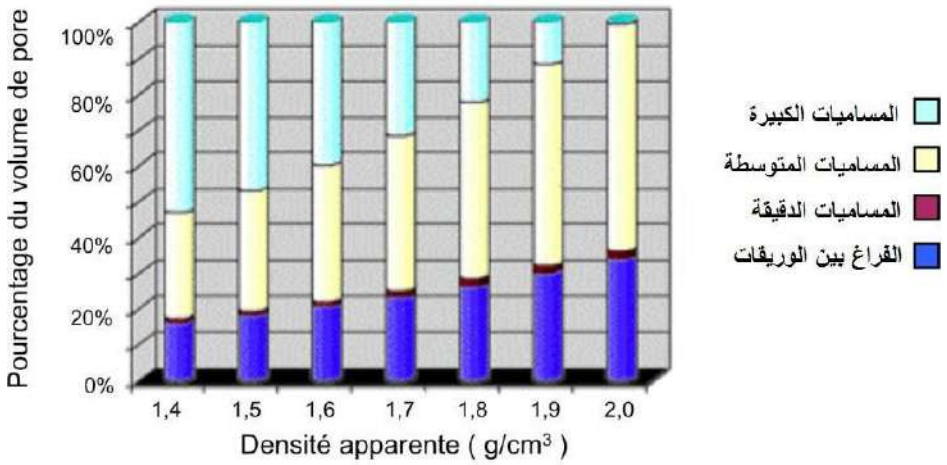
المسامية (هي الحجم غير المشغول في الوريقات) حيث ترتب بدلالة حجمها، ويصنف الطين المضغوط

حسب (ANDR2005)

- ✓ الفراغ بين الوريقات أو نانو مسامية (dint~1nm.)
- ✓ "ميكرو بور ((¢~2-10nm ترتبط بالمسامية بين الجسيمات.
- ✓ "ميزوبور (¢~10-50nm) ترتبط بالمسامية بين الجسيمات وبين الحبيبات .
- ✓ المسامية الكبيرة (¢ > 50nm، عادة بضع µm) ترتبط بالمسامية بين الحبيبات.

النوعين الأخيرين قابلين للقياس بمقياس المسامية الزئبقي أو إمتزاز الماء أو الآزوت. إمتزاز الماء أو الآزوت الوحيدان اللذان يسمحان بتحديد مسامية نانو وميكروب ور. هذه التقنيات تسمح أيضا بقياس المساحة النوعية للطين والتي تعلق بطبيعة الوريقات فالكاولينيت الذي يتشكل من وريقات كبيرة يملك مساحة نوعية قدرها 20 m^2/g في حين أن المونتموريلونيت له مساحة نوعية من الرتبة 800 m^2/g [36]

نسب كل نوع من المسامية تتغير على حسب طريقة التجفيف ومعدل الانضغاط، فضغط الطين يقاس بالكثافة الجاف. أي كتلة صلب لكل وحدة حجم. تأثيرها على نسب كل نوع من المسام فمن أجل البنتونيت MX80 موضحة في الشكل التالي[37].



الشكل (I-8): تأثير الانضغاط (مقاسة بالكثافة الظاهرية للطين الجاف) بدلالة نسب كل الأنواع المسامية [37].

انخفاض المسامية الكلية غالبا ما يحدث نتيجة لانخفاض مسامية ميكروبورء والذي يؤدي إلى ارتفاع نسب الميزوبور والماكروبور في حالة العينات المشبعة بالماء، في حين الضغط يستطيع أن يغير في حالة الإماهة بين الوريقات[38].

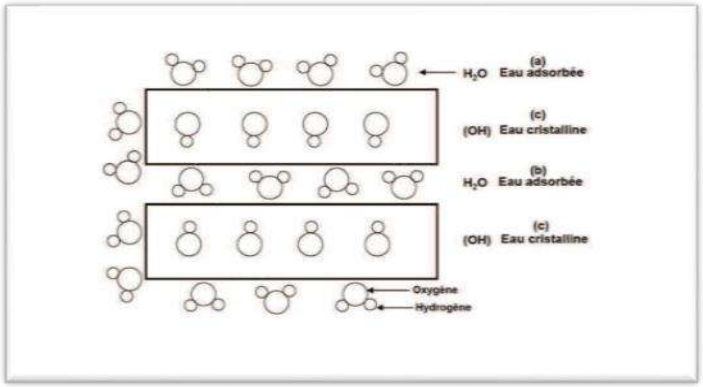
I -11-3-الإماهة :

درجة الإماهة تتغير من عائلة معادن طينية إلى أخرى [39] فبعض المعادن الطينية لها قدرة على احتواء جزيئات ماء في بنيتها كما هو مبين في الشكل التالي هذا الماء يغير من بُعد الوريقة بواسطة الانتفاخ. هذا الطين يسمى بالطين المنتفخ (**Argile gonflantes**). السمكتيتات والفيرميكيلات والمعادن الداخلة في تكوين الوريقات من طبيعة سمكتيت أو الفيرميكيليت، لها القدرة على التمدد. اندماج الماء عكوس عند الضغط

الجوي ويتعلق بالحرارة وضغط البخار. كلما كان الهواء رطبا كلما استطاع الطين أن يدمج جزيئات الماء بحسب الإماهة، طبقة الماء تملك سمك 0.25nm أو0.52nm تتطور في وسط المعادن المنتفخة، هذه الإماهة تؤدي إلى زيادة الحجم ليصل إلى 95% بالرغم من أن الطين الليفي يحتوي على الماء الممتز لكن

لا يملك خاصية الانتفاخ. ففي مناخ له فصول متباينة، وجود السمكتيتات يؤدي إلى هدم التربة ففي الشتاء السمكتيتات تتضخم وفي الصيف تجف مؤدية إلى تشكل تشققات عريضة. توضع الماء في الجسيمات الطينية

الشكل (I – 9): توضع الماء في الجسيمات الطينية [40]



(a) جزيئات الماء الممتزة على سطح جسيمات الطين

(b) جزيئات الماء المرتبطة بالكاتيونات في الفراغ بين الوريقات

(c) ماء بلوري على شكل هيدروكسيل الذي بواسطة نزع هيدروكسيله ليشكل جزيئات ماء

I -4-11- سعة التبادل الكاتيوني :

أ- أصل سعة التبادل الكاتيوني(CEC):

سعة التبادل الكاتيوني في الطين ناتجة عن ظاهرتين أساسيتين:

✓ **وجود المستبدلات المتماثلة (CECالداخلي) :**

بالنسبة للمونتموريلونيت الآلية الأساسية للتبادل الأكثر شيوعا هي استبدال Al^{+2} ب Mg^{+2} في طبقة ثماني الوجوه، فمن اجل هذا الطين المسافة بين المواقع السالبة المتواجدة على مستوى طبقة ثماني الوجوه والكاتيون القابل للاستبدال المتواجد على سطح الوريقات لها قوى تجاذب ضعيفة. استبدال Si ب Al

في طبقة رباعي الوجوه هي أيضا ممكنة الحدوث.

✓ **ظواهر الحافة (CECالخارجي):**

على حواف الوريقات، تكافؤ كل من السيلسيوم و الأكسيجين في طبقة رباعي الوجوه من ناحية الألمنيوم والأكسيجين في طبقة ثماني الوجوه من ناحية أخرى غير مشبعة ، ولتعويض هذا التكافؤ، تتفكك جزيئات الماء فتظهر مجموعات سيلانول (Si -OH) أو اليمينول (Al -OH) التي تستطيع اكتساب أو تحرير بروتونات حسب ال ph، هذه الأخيرة يمكن أن تستبدل بكاتيونات أخرى، فعدد وطبيعة شحنة حافة الوريقة ترتبط مباشرة بال ph، حيث أثبت لانجمير1916 أن شحنات حافة الوريقات تعطي أهمية أكثر دلالة عندما ينخفض حجم الجسيمات؛ هذه الظواهر تشرح تقريبا 20% من السعة الكلية للتبادل في السمكتيت[41].

ب- **طرق قياس (CEC):**

التحديد ال(CEC) يصطدم بمشكلتين أساسيتين: phالوسط أثناء القياس ، اختيار الكاتيون المستعمل

1) المشكلة المتعلقة ب ph المعلق، لها 3 إمكانيات ، كل واحدة تملك سلبيات:

✓ يمكن أن يكون لل ph قيمة ثابتة، عموما ph=7، عند نقص أو زيادة ال ph نحتاج

إلى إضافة حمض أو أساس للمعلق. الكاتيون المختار كشاهد يدخل في سباق كبير أو قليل التدافع

مع كاتيون الحمض أو القاعدة (عموما يكونH^+ أو Na^+). الخطأ في إحداث نقص في كمية الكاتيون الشاهد الثابت يؤدي إلى خطأ في تقدير قيمة CEC

✓ ال ph مثبتة عند قيمة نوعية متعلقة بنقطة انعدام الشحنة أو نقطة التعادل الكهربائي.

✓ القياس يتحقق عند ph غير ثابت، هذا الأخير يتعلق بالمحلول والطين المستعملين (خاصية

التأثير الواقي متواجدة في كل عائلات الطين).

سلبيات هذه الطريقة: ال ph المقاس يمكن أن يكون مختلف عن ال ph المستخدم في الأوساط الطبيعية وعن ال Ph المستخدم في التجارب اللاحقة

2) المشكلة الثانية أثناء قياس :CEC في اختيار الكاتيون الشاهد. الدراسة السريعة للمراجع تبين بأن هذا الاختيار واسع جدا لعدد كبير من الكاتيونات المقترحة لخدمة الهدف. هذه الكاتيونات المستعملة في شكلها غير المعقد مثل الكالسيوم، الصوديوم، المغنيزيوم، الباريوم، الأمونيوم .I[42] على هيئة أملاح لأحماض عضوية مثل أسيتات الأمونيوم. [43] أو بشكل معقدات عضوية مثل: ثيويوريا الفضة؛ هكسامين الكوبالت [44] أيضا اثيلين ثنائي أمين النحاس أو الكيل أمونيوم [45]، قيمة CEC تستطيع أن تتغير بطريقة معبرة جدا لنفس العينة مع مختلف الكاتيونات الشاهدة [46].

أصبحت ال CEC مقدار ضروري رغم المشاكل المختلفة لتحديدها تجريبيا. سعة التبادل الأيوني يعبر عنها بال mEg/100g من المعادن عند ال ph=7، الكاتيونات القابلة للتبادل والأكثر استخداما:

Na^{+}،K^{+}،H^{+}،Mg^{2+}،Ca^{2+} : اما الايونات NO_3^{-} ، Po_4^{3-} ، Cl^{-} ، S^{2-}

جدول رقم (02): القيم المميزة لسعة التبادل الأيوني للمعادن الطينية[47]

نوع الطين	سعة تبادل الكاتيونات (100g/mEg)	سعة تبادل الانيونات (100g/mEg)
الكاولينيت	15-3	**13-7**
الهالوسيت 2H2O	10-5	-
مونترنويوليت	150-80	**31-21**
اليت	40-10	-
فيرميكوليت	150-100	**4**
كلوريت	40-10	-
سيبيوليت-اتابليوجيت	30-20	-

الفصل الثاني: عموميات حول الإمتزاز

تمهيد

II-1- مفهوم الإمتزاز

II -2-أنواع الإمتزاز

II -3-الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي

II -4-العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز

II -5-الإمتزاز في المحاليل

II-6- ايزوتارم الإمتزاز

II -7-معادلة لانغمويير

II -8-معادلة الإمتزاز لفراندليش

II-9- آلية الإمتزاز

II-10 -حركية الإمتزاز

II-11- الدارسة الترموديناميكية للإمتزاز

II-12 -أهمية الإمتزاز

II-13- تطبيقات الإمتزاز

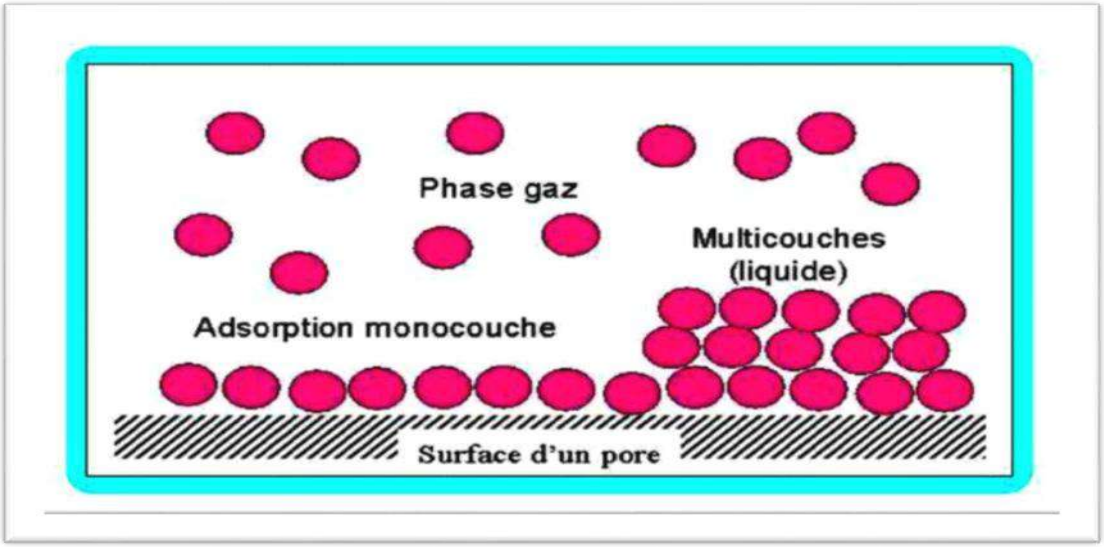
تمهيد

تعد عملية الإمتزاز ضمن أهم الطرق لمعالجة المياه الملوثة طريقة الإمتزاز أعطت نتائج جيدة في عملية تنقية المياه، فالإمتزاز يعمل على القضاء عن المركبات السامة وفصل المركبات الكيميائية والعضوية والمعادن الثقيلة والأصباغ وغيرها عن الماء حيث يشمل الإمتزاز عملية فصل صلب عن سائل وفصل سائل عن سائل مما يجعلها طريقة جيدة ومضمونة في معالجة المياه خصوصا أن الماء من أهم العناصر التي تضمن بقاء الحياة على وجه الأرض للإنسان والكائنات الحية الأخرى وقد تطرقنا في هذا الفصل في كل ما يخص هذه الظاهرة

II-1- مفهوم الإمتزاز:

يعتمد الإمتزاز في معالجة المياه على خاصية بعض المواد (الممتزات) لتثبيت المواد المذابة على سطحها) الغاز، الايونات المعدنية، الجزيئات عضوي، وما إلى ذلك) الممتزات الصناعية الأكثر شيوعا هي: الكربون المنشط، الزيوليت، هالم السيليكا، الطين المنشط وتنشيط الألو مينا[44].

ويعرف أيضا على أنه ظاهرة فيزي وكيميائية تحدث عموما لمواد سائلة أو غازية تكون في احتكاك مع المادة الصلبة حيث تجذب المواد الممتزة من طرف الذرات السطحية للمادة الصلبة (الماز)[45] التجاذب بين المادة الممتزة والمادة المازة تسمح بتقديم نوعين للامتزاز.



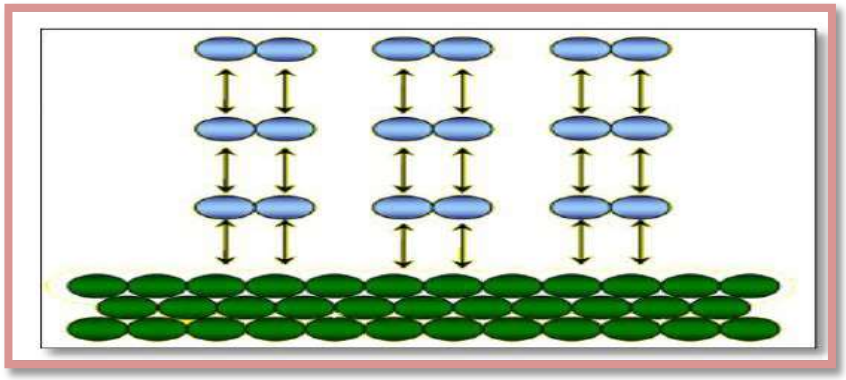
الشكل(II-1): رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز [46]

II -2-أنواع الإمتزاز:

يتم تصنيف الإمتزاز بالاعتماد على نوع وطبقية القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب [47] سواء كانت هذه القوى روابط ضعيفة مثل فاندرفالفس أو قوية مثل كالروابط الكيميائية فضلا عن طبيعة النشاط الالكتروني للسطح، وعليه يمكن تصنيفه إلى نوعين: [48]

✓ **الإمتزاز الفيزيائي:**

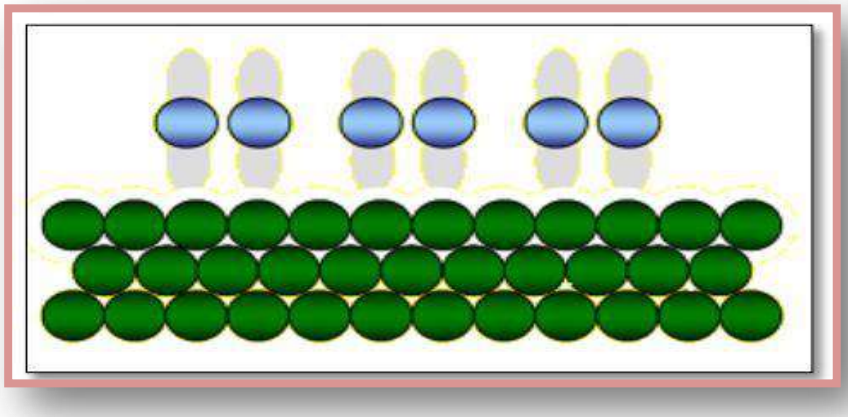
يعرف الإمتزاز الفيزيائي بالإمتزاز الطبيعي أو (vanderwaals)[49] وهو عبارة عن قوى تجتذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته[50].



الشكل (II-2): مخطط يوضح الإمتزاز الفيزيائي [51]

✓ **الإمتزاز الكيميائي:**

يعرف بالإمتزاز النشط ويحدث على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا[52]، وينتج عن قوى الربط الكيميائي (أكبر من قوى فالندرفالس) يمكن أن تكون روابط تساهمية أيونية [53].



الشكل(II-3): مخطط يوضح الإمتزاز الكيميائي[48]

II -3-الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي:

- ✓ قيمة حرارة الإمتزاز الكيميائي أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائي.
- ✓ الإمتزاز الفيزيائي يميل إلى الحدوث في درجة حرارة تقرب أو تقل درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب عكس الكيميائي الذي يحدث في درجات حرارة عالية على درجة غليان المادة الممتزة.
- ✓ الإمتزاز الكيميائي يحتاج إلى طاقة تنشيط بينما الفيزيائي لا يحتاج لذلك.
- ✓ الإمتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية عكس الفيزيائي لا يمتلكها.
- ✓ يتكون في الإمتزاز الكيميائي طبقة وحيدة من المادة الممتزة على السطح ألماز عكس الإمتزاز الفيزيائي قد يتعدى الطبقة الواحدة عند ضغط ودرجه حرارة مناسبين.
- ✓ الإمتزاز الكيميائي يتكون من روابط كيميائية أما الفيزيائي قوى تجاذب من نوع فالندرفالس.
- ✓ سرعة الإمتزاز للإمتزاز الكيميائي بطيئة بينما في الفيزيائي سريعة[54].

جدول رقم(03): الفرق بين امتزاز الفيزيائي والكيميائي [55]

الخصائص	الفيزيائي	الكيميائي
نوع الروابط	روابط فاندلفالس	**روابط كيميائية**
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	**مرتفعة مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة**
الحركية	سريع	**بطيء جدا**
حرارة الإمتزاز	اقل من 10 Kcal/mol	**أكثر من 10 Kcal/mol**
الطاقة المطبقة	ضعيفة	**مرتفعة جدا**
عدد الطبقات المتشكلة	تكون عدة طبقات على السطح	**تكون طبقة واحدة على السطح**
خصوصية	عملية انتقائية	**عملية غير انتقائية**

الإمتزاز	ضعيف	صعب

II -4-العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز : ظاهرة الإمتزاز تتأثر بالعديد من العوامل

II-4-1- طبيعة الماز :قدرة الإمتزاز تكون في علاقة طردية مع السطح النوعي للمادة المازة، حركية التفاعل تتأثر بحجم المسامات شكلها وتوزيعها [56].

II-4-2- تأثير الممتز:

للحصول على إمتزاز جيد يجب تحقيق ألفة بين الصلب والمذاب بصفة عامة، المواد الصلبة القطبية تمتز بالأفضلية الأجسام القطبية الأخرى، والعكس، الصلب غير القطبي يمتز بالأفضلية المركبات غير القطبية[57].

II-4-3- أبعاد المسامات :

بُعد المسامات جد مهم أثناء إمتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية، وذلك لان أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد الجسيمات الغاز.

II-4-4-السطح النوعي:

حركة الإمتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات وهي أساسية من أجل استعمال الماز، هذا السطح الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر للإمتزاز. السطح الكلي للإمتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة[57].

II-4-5- تأثير درجة الحرارة:

عمليات الإمتزاز غير المعقد من التفاعلات الكيميائية الناشرة دوما للحرارة، عندها ترتفع درجة الحرارة تصبح ظاهرة الإمتزاز مهيمنة. على العكس من أجل إمتزاز نشط بلوغ حالة توازن الإمتزاز يكون بطيء ومنه فزيادة درجة الحرارة تساعد على الإمتزاز[57].

II-4-6- تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) :

درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الإمتزاز وفي معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة للـpH ، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على إمتزاز المواد الحمضية[58].

II -5-الإمتزاز في المحاليل :

إن عملية الإمتزاز في نظام (صلب-سائل) تتضمن تماس سطحي بين الطورين الصلب والسائل مع بعضها إذ أن الطور السائل إما أن يكون نقيا أو أن يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه، حيث أن العملية المعاكسة للإمتزاز هي الإمتزاز (**Desorption**) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز وعودتها إلى الطور المنتشر فيه، ويحدث الإمتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز والممتز. أما عملية تغلغل الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى الامتصاص (**Absorption**)، وفي بعض الأحيان يحدث الإمتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه (**Sorption**) [59].

II-6- ايزوتارم الإمتزاز :

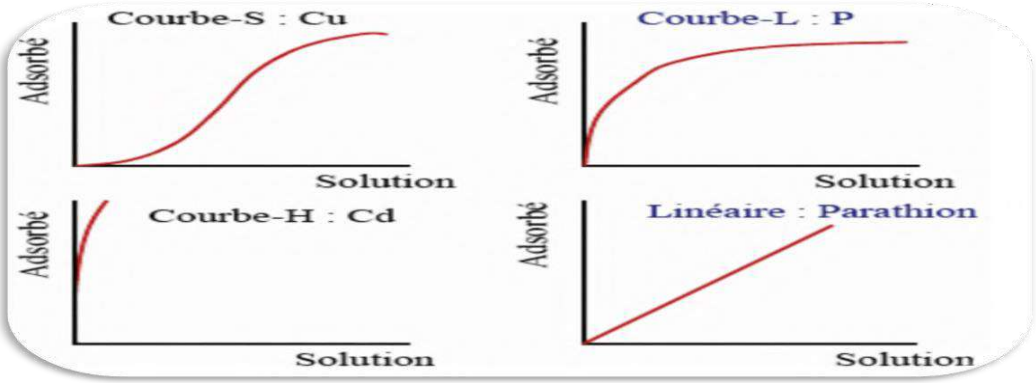
لا تتصرف كل أنظمة ماز/ ممتز بنفس الطريقة غالبا ما يتم التعامل مع ظاهرة الإمتزاز حسب سلوكها المتساوي درجة الحرارة حيث تصف منحنيات الإيزوتارم العلاقة القائمة عند توازن الإمتزاز بين كمية المادة الممتزة وتركيز المذاب في مذيب معين عند درجة حرارة ثابتة[60].

هناك عدة أنواع من ايزوتارم الإمتزاز حسب Sposito (1984،) حيث صنفها إلى أربعة مجموعات رئيسية

- ✓ **النوع** S: إيزوتارم إمتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول وهو عبارة عن تقعر للأعلى، وذلك لتواجد ألفة نسبية بين الماز والمادة الممتزة بواسطة قوى فاندرفالس، وهذا الأخير يتم عند التراكيز المنخفضة.
- ✓ النوع **L**: إيزوتارم إمتزاز ذو ميل متزايد لتركيز المادة المدروسة بدلالة المحلول، وهو عبارة عن تقعر للأسفل الذي يدل على انخفاض في عدد المواقع الحرة الإمتزاز أي وجود ألفة عالية نسبيا في الطور الصلب للمادة الممتزة، أي التشبع التدريجي للماز.
- ✓ **النوع** H: بدايته جزء من النوع L، لكن لا يبدأ من الصفر. تحدث هذه الظاهرة عندما تكون التفاعلات بين الماز وسطح المادة الممتزة الصلبة قوية جدا.

✓ **النوع C**(الخطي): إيزوتارم إمتزاز ذو ميل ثابت للمادة المدروسة بدلالة المحلول، وهذا ناتج عن التقسيم الثابت للمادة بين المنطقة البينية والخارجية، أو أن عدد مواقع الماز [61] لا تزال ثابتة أثناء الإمتزاز أي أن هذه المواقع يتم إنشاؤها أثناء الإمتزاز.

يتم توضيح شكل كل نوع من أنواع الإمتزاز في الشكل التالي:



الشكل (II-4): الأنواع الرئيسية لايزوتارم الامتزاز[62]

II -7-معادلة لانغمویر:

هذا النموذج أقترح سنة 1918 استنادا للفرضيات التالية:

جزيئات السطح تكون متجانسة طاقويا، كل موقع نشط يمتز جزيئة واحدة، لكل موقع فعال جزيئة واحدة، المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها، الإمتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز.

معادلة لانغمویر تكتب كما يلي:

$$Qe = \frac{qm\ KL\ Ce}{1} + KL\ Ce$$

QM : الكمية العظمى للإمتزاز بوحدة(Mg / g) .

KL : ثابت اتزان لانغمویر (Mg / L) .

Ce :(التركيز النهائي للممتز في المحلول (mg/L)[63] .

II -8-معادلة الإمتزاز لفراندليش:

هذا النموذج اقترح سنة 1924م. يشير إلى سطح غير متجانس أين المواقع النشطة متكافئة طاقويا، إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للإمتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة، تعطى المعادلة لهذا النموذج كما يلي:

$$Qe=k_f c_e^{\,n}$$

Qe: كمية المادة الممتزة.

Ce: التركيز عند الاتزان.

K.n: ثوابت فراندليش العددية.

بأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$n \ln C_e/\mathrm{Ln}\ q_e=\ln K_f +1$$

II-9- آلية الإمتزاز :

II-9-1- دراسة الإمتزاز:

ايزوثيرمات الإمتزاز عندما يعاني غاز ما إمتزازا على سطح في حرارة معينة فإنه يحدث في الغالب اتزان بين كمية الغاز التي عانت الإمتزاز على السطح والكمية التي بقيت في الحالة الغازية يتضح من هذا أن كمية الإمتزاز في درجة حرارة ثابتة تصبح في حالة اتزان مع ضغط الاتزان للغاز الذي لم يعان الإمتزاز. وعند تزايد الإمتزاز يتحقق جديد في نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للإمتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقي بحالة حرة. فهناك إذن ضغوط اتزان مختلفة ماظرة لكميات الإمتزاز المتعاقبة على ذلك السطح في درجة حرارة معينة. يستدل من هذا أن كمية الإمتزاز تعتمد على ضغط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة وان مثل هذه العلاقة تسمى بالايزوثيرم والمشكلة تكمن في صعوبة قياس ضغط الاتزان في حالات كثيرة كتلك التي تتعلق بالإمتزاز الكيميائي الذي يحدث بشدة حيث يصبح ضغط التوازن منخفضا جدا إضافة إلى التفكك الذي قد يصاحب الإمتزاز الكيميائي لا سيما في درجات الحرارة العالية

ويفيد الايزوثيرم في استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة الإمتزاز. ويفيد اعتماد الايزوثيرم على درجة الحرارة في الحصول على الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الإمتزاز[64].

الإمتزاز الكيميائي يحدث عادة على السطح وأنه يجري في درجة حرارية معينة لحين اكتمال تغطية السطح بالمادة الممتزة على فرض أن التفاعل على السطح لا يشمل على عملية الاندماج ((Incorporation أما في حالة الإمتزاز الطبيعي فقد يستمر الإمتزاز لحين تكون طبقة بسمك عدة جزيئات. وهناك نقطة أخرى تخص حركية الدقائق الممتزة فقد تكون الدقيقة الممتزة حرة في الحركة على السطح أو تكون مقيدة بموقع الإمتزاز من النوع الأول أي عندما تكون جزيئاته الممتزة حرة الحركة على السطح فإنه يسلك على السطح سلوك غاز له القدرة على الحركة ضمن بعدين وتقرر حالة الدقائق الممتزة على سطح نوع الايزوثيرم الذي يمكن الحصول عليه عند الإمتزاز. والإمتزاز المحدد بطبقة جزيئية واحدة على السطح له أهمية خاصة حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة في التغطية المنخفضة للسطح. أي أنه عندما يكون جزء صغير على السطح فقط مغطى بالمادة فإن الدقائق تكون ممتزة على مواقع مبعثرة ومتباعدة عن بعضها البعض بحيث يستبعد أن تتأثر الدقائق ببعضها.

II-9-2طرق قياس الإمتزاز:

1. **الطريقة الحجمية:** وتعتمد هذه على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة لامتزاز أو من تزايد ضغط الغاز عقب الإمتزاز من السطح المغطى بالغاز الممتز أو من تغير الضغط في أنظمة الانسياب (FlowSystèmes)
2. **الطريقة الفيزيائية**: ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الإمتزاز مع كمية الإمتزاز الذي يتم عليه. ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيل الكهربائي وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التمغنط ويتم معرفة كمية الإمتزاز بالسماح من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى في الجهاز والوصول إلى سطح الإمتزاز. ويتم التعرف على مقدار الإمتزاز بدلالة تغير الضغط والحجوم التي يتمدد خلالها ولابد من التأكد من أن الغاز لا يعاني إمتزاز أو امتصاصا على جدران جهاز الإمتزاز. وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فانه لابد عندئذ معرفة تأثير الانسياب الجزيئي الحراري.
3. **الطريقة الوزنية:** يجري فيها قياس التغير في وزن السطح عقب الابتزاز باستعمال أجهزة تفريغ

II-9-3طاقات الإمتزاز (Energies of Adsorption):

هناك قوى متعددة مسؤولة عن التفاعل والإرتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التي تجمع ذرتين أو جزيئتين معا والاختلاف الرئيسي في الحالتين هو أن ذرة السطح ليست حرة لكونها موجودة ضمن الهيكل البلوري للسطح فهي مرتبطة بالذرات المحيطة بها ولذا فإنه لا تفقد هذه الارتباطات عند اتصالها بالذرة أو الجزيئية الممتزة وهذه القوى كما يلي:

1. قوى التشتت:(Dispersion Forces)

التي تنشا في كثافة السحب الالكترونية للذرتين المرتبطتين معا وما تنتج عنها من تغيرات الشحنة والتي تؤدي إلى إحداث رنين ينتج من تجاذب الذرتين معا

2. قوى التداخل (Overlapوالتنافر (Repulsion):

وتظهر هذه القوى عندما تقترب ذرتان من بعضهما حتى تتداخل مداراتها وتتكون رابطة بين الذرتين وتنشا قوى التنافر بين الذرتين المترابطتين في حالة تناقص المسافة أكثر من الحد الذي بلغتها الرابطة المتكونة .إن نوعي القوى المذكورتين أعلاه مسئولتان عن الترابط بين الدقائق الممتزة والسطح الماز إذا كانت الدقائق أو السطح غير قطبية**.Non -polar** أما إذا تميزت بالقطبية فإن قوى أخرى بجانب تلك المذكورة أنفا ستظهر في تأثير الترابط وهذه القوى الإضافية هي:

أ-تفاعلات الثنائيات القطبية (Dipole Interaction):

وتظهر هذه القوى إضافة إلى القوى السابقة عند إمتزاز دقيقة قطبية على سطح غير قطبي أو سطح قطبي وكذلك عند إمتزاز دقيقة غير قطبية على سطح قطبي. فالسطح القطبي يحدث عزما كهربائيا في الجزيئية غير القطبية التي تعاني الإمتزاز على السطح.

ب-القوى الناتجة عن تفاعل الذرات أو الجزيئات الممتزة نفسها:

وتظهر هذه القوى عند ازدياد تغطية السطح بالدقائق الممتزة حيث تتجاوز الدقائق ويزداد اقتراب بعضها إلى البعض الأخر.

II-9-4- سعة الإمتزاز Adsorption Capacity:

تعرف سعة الإمتزاز على أنها كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة أو(حجم) من المادة المازة وتعتمد سعة الإمتزاز على تركيز المادة الممتزة في الطور السائل ودرجة الحرارة وظروف أخرى مثل الدالة الحامضية وتقدر سعة الإمتزاز عادة عند درجة حرارة ثابتة وتراكيز مختلفة من المادة الممتزة، وترسم البيانات العملية للإمتزاز على شكل إيزوثيرم (كمية المادة الممتزة مقابل التركيز عند درجة حرارة ثابتة).ويمكن التعبير عن سعة الإمتزاز بوساطة وسائل أخرى كاليزوستير(Isothere) أو عالقة تماثل الضغط (Isobars) والتي يمكن الحصول عليها من رسم كمية المادة الممتزة كدالة لدرجة الحرارة مقابل تراكيز أو ضغوط جزيئية معلومة أو بوساطة طرائق أخرى [65].

وبصورة عامة تزداد سعة إمتزاز المادة المازة مع زيادة مساحتها السطحية [66].

إن المساحة السطحية هي مصطلح نسبي يعبر عن مقدار تغطية سطح المادة المازة بوساطة المادة الممتزة المعلومة الكثافة والأبعاد الجزئية. والقيم المحصل عليها تعطي إشارة إلى سعة الإمتزاز على الرغم من أنها لا تمثل المقياس المثالي لاختيار المادة المازة [67].

II-9-5-ثوابت توازن الإمتزاز:

خلال عملية الإمتزاز يؤدي توازن الحالة الديناميكية إلى توزع المادة المذابة ما بين الحالة الصلبة والسائلة، عادة ما يتم التعبير عن التوازن من حيث:

- التركيز إذا كانت المادة الممتزة سائل، أو الضغط الجزئي إذا كانت المادة الممتزة غاز.
- تحميل المذاب على السطح الماز: والذي يعبر عنه بالكتلة أو بعدد المولات أو حجم المادة الممتزة على وحدة الحجم أو وحدة المساحة للمادة المازة.
- لا توجد نظرية تساعد في تحديد كيفية انتشار المادة الممتزة في المادة المازة كالنظرية التي تشرح التوزع مابين الحالة البخارية –السائلة والسائلة –السائلة المتوازنة، لهذا فإنه من الضروري تحديد بيانات التوازنات التجريبية للمذاب الجزئي أو الخليط المذاب أو المذيبان وعينة من المادة الصلبة الممتزة الفعلية. إذا أخذت البيانات عبر مجموعة من تراكيز السائل بدرجة حرارة ثابتة فإن الحمل المذاب على السطح الماز بمختلف التراكيز أو بمختلف قيم الضغط الجزئي فإن كل حالة تعطي إيزوثيرم إمتزاز مختلف[68].

II-10 -حركية الإمتزاز:

هنالك عده نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب[69].

1-10-II - النموذج **الحركي لشبه الرتبة الأولى (Lagergren)**:

في حالة التفاعل شبه الرتبة الأولى، سرعة الإمتزاز تتناسب طرديا مع (qt -qe)وبالتالي يمكن وصفها بالعلاقة التالية:

$$= \boldsymbol{K1}\ (\boldsymbol{qe} - \boldsymbol{qt}\ )\frac{\mathbf{dq}}{\mathbf{dt}}$$

حيث :

K1 :ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الاولى (min^{-1}).

Qt : **سعة** الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (Mg.g-1) .

Qe: سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (Mg.g-1) .

نكامل العلاقة من أجل شروط محددة:0 =qtعند 0 =t و $q_t=q_t$ عند t=t تصبح:

$$\mathbf{Ln\ (qe - q_{t)} = ln\ q_e - K_1 t}$$

بعض الكتاب اقترحوا تحديد ثابت السرعة لإجمالي انطلاقا من المعادلة التالية:

$$\mathbf{ln}[1-\frac{(\boldsymbol{C0} - \mathbf{Ct})}{(\boldsymbol{C0} - \mathbf{Ce})}\ ] = \ -\boldsymbol{K_0 t}$$

C_0 : التركيز الابتدائي (Mg.L-1) .

C_e :التركيز? عند التوازن(Mg.L-1) .

Ct : التركيز عند اللحظة:t ($mg.L^{-1}$) t, الزمن (min).

K_0: ثابت السرعة الإجمالي.((min^{-1})).

II -10-2- نموذج الحركي شبه الرتبة الثانية:

سرعة تفاعل الرتبة الثالثة متعلقة بالكمية الممتزة على سطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن .

حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة

$$2\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)$$

حيث:

K_2 :ثابت سرعة الإمتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية ($G.mg^{-1}.min^{-1}$) .

Qt : سعة الإمتزاز عند اللحظة T .

Qe : سعة الإمتزاز عند التوازن.

تكامل العلاقة من أجل شروط محددة: $q_t=0$ عند $t=0$ و $q_t=q_t$ عند $t=t$ تصبح:

$$= K\frac{1}{(qe - qt)}$$

$$2t+\frac{1}{qe}4$$

II-3-10- نموذج التشتت داخل الجسيمات:

بصفة عامة هناك أربع خطوات في عملية الإمتزاز للمواد الصلبة المسامية وهي كما يلي:

- نقل المذاب من المحلول نحو طبقة محدودة محيطة بالجسيمات.
- نقل المذاب من طبقة محدودة نحو سطح الماز.
- نقل المذاب إلى مواقع المواز: نشره في الميكرو والماكرو وبولا .
- التفاعلات بين جزيئات المذاب ومواقع السطح النشطة: الإمتزاز، التعقيد والترسيب.

أ. معامل الانتشار:

يتم تحديد معامل الانتشار داخل الجسم عن طريق نموذج (**Weber** وMorris). وهي تنشأ تجريبيا عندما يتم التحكم في الإمتزاز عن طريق الانتشار داخل الجسيمات، يتناسب جزء المذاب الممتز طرديا مع الجدر التربيعي للزمن، خلال المرحلة الأولية من الحركية لا تزال كمية الإمتزاز أقل من 20 %من السعة القصوى. ويمثل نموذج الانتشار داخل الجسيم بالمعادلة التالية:

$$qt = K_{int}.\sqrt{t} + X_t$$

Qt: الكمية الممتزة عند اللحظةt (Mg.g-1) .

X_i: هي قيمة سمك الطبقة الحدية.

T: الزمن (min).

ب.نموذج الوفيش(Elovich):

معادلة الوفيش تصنف أساسا الإمتزاز الكيميائي على الممتزات غير المتجانسة جدا هذا النموذج يعبر عليه بالمعادلة التالية:

$$= \alpha e^{-\beta qt}\frac{dp}{dt}$$

نكامل العلاقة من أجل شروط محددة qt=0عند t=0و qt =qt عند t =t و t<<αβ

فتصبح:

$$Qt = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln (\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$$

حيث α: معدل معامل الإمتزاز الابتدائي ($mg.\ g^{-1}.\ Min^{-1}$)

B :ثابت متعلق بالسطح الخارجي وبطاقة تنشيط الإمتزاز الكيميائي ($g.\ mg^{-1}$)

II-11- الدارسة الترموديناميكية للامتزاز:

تعكس الدارسة الديناميكية الحرارية جدوى وطبيعة تلقائية عملية الإمتزاز. وتشمل الدارسة الترموديناميكية (الطاقة الحرة (ΔG°)، والتغير في الأنتالبي (ΔH°) والاختلاف في الأنتروبي(ΔS°)) والتي يمكن أن تكون مقدرة من ثوابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة، ولتقدير الاختلاف في الطاقة الحرة للتفاعل يتم إعطاء الإمتزاز بواسطة:

$$\Delta G° = -RT.Lnk_c$$

حيث:

$\Delta G°$: الاختلاف في الطاقة الحرة ($KJ .mol^{-1}$)

T :درجة الحرارة المطلقة (K)

K_c : ثابت التوزيع (L/g)

يمكن حساب قيم $\Delta H°$ و $\Delta S°$ من المعادل ة Hoff van't على النحو التالي :

$$\mathbf{LnkC} = \frac{\Delta H}{RT}$$

$$+ \frac{\Delta S}{R}$$

II-12 -أهمية الإمتزاز:

على الرغم من أن الإمتزاز يعد من التقنيات القديمة فإنه يمتلك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامه، فهو يستخدم في صناعات البترول والأصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا، وتكفي الإشارة إلى أنه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الإمتزاز. وتستخدم عملية الإمتزاز لإنجاز العديد من عمليات الفصل خاصة تلك التي يتعذر إنجازها أو أن إنجازها يكون غير عملي وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم شيوعا هي عملية معالجة وتنقية ً ذات الأساس الغشائي. وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية إمتزاز المياه، خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي، وذلك لإزالة أي أثر للمواد فضلًا عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن الملوثات ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع، التلوث .

وقد توسعت عمليات تطبيق الإمتزاز في الآونة الأخيرة في هذا المجـال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة ً المتزايدة إليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعا.

وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الأمر بدوره على إنجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الإمتزاز

وللأغراض المختلفة وعلى مدى فترة طويلة من الزمن حاول العديد من الباحثين بناء مفهوم وتصور واضحين حول الميكانيكية التي تحصل بها عملية الإمتزاز، وفي الحقيقة قاد هذا التطور إلى تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عمليات الإمتزاز للاستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية.

وأخيرا أصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية ذات العلاقة بالإمتزاز باستخدام التحليل العددي وقد مّكن تطور البرمجيات وتوفر الحاسبات المتطورة إلى تحديد ودراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز مباشرة دون الخوض في مجالات مضللة [70].

II-13- تطبيقات الإمتزاز:

II-13-one- تطبيقات الإمتزاز في الطور السائل: التطبيقات في الوسط السائل تنقسم إلى مجالين لفصل المركبات الكيميائية نذكر منها [56]:

- **مجال معالجة المحاليل الممددة:** يجب أن نميز بين إزالة الأملاح التي تعتبر شوائب، وهو مجال تصفية المذيبات عن طريق الإمتزاز أو استرداد المواد المذابة وهذا هو مجال الاستخلاص عن طريق الإمتزاز، لهذا تعددت التطبيقات الصناعية أهمها معالجة المياه مثل تنقية المنتجات البترولية والمواد الدهنية الحيوانية [57] منها والنباتية .
- **تجزئة الخلائط السائلة:** هناك عدد قليل من العمليات الصناعية تسمح بتجزئة نطاق واسع عن طريق الإمتزاز انطلاقا من خلائط مهمة اقتصاديا مثل المنتجات البترولية، إلا أن طرق التحليل الأخرى مثل الكروماتوغرافيا السائلة عند ضغط مرتفع احتلت المرتبة الأولى في كفاءتها وأدائها [71]

II -13-2- تطبيقات في الطور الغازي

أهم التطبيقات في الطور الغازي تتعلق بالتجفيف وتصفية الهواء[72]

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث: دراسة المنشورات العلمية

تمهيد

III-1إمتزاز الملوثات بواسطة الطين -

III-2- النتائج

تمهيد

في هذا الفصل تطرقنا إلى إجراء دراسات سابقة في هذا الموضوع. فبعد الاطلاع وقع اختيارنا على ثلاث منشورات علمية كما سوف نبينه أسفله. فقمنا بدراسة هذه المنشورات العلمية حيث تمكنا من إستخراج كل ملوثات المياه التي تعتبر كممتزات واستخراج أنواع الطين التي تم استعمالها باعتبارها مواد مازة في كل منشور من المنشورات التي اخترناها للدراسة. ثم قمنا بتحديد البنية الجزيئية للمازات والممتزات حيث تبين أنها ذات كفاءة عالية لإزالة المواد الملوثة ولكن قد تتأثر ببعض الشروط مثل pHودرجة الحرارة والتعديلات.

كما قمنا بذكر بعض الدراسات السابقة التي أكدت لنا أن مادة الطين مادة فعالة لإزالة الملوثات ويجب الاهتمام بها باعتبارها مادة متوفرة وغير مكلفة.

III-1-إمتزاز الملوثات بواسطة الطين:

الطين يمتز الملوثات من الأوساط المائية حيث أن الأصناف المائية التي ثبت أنها امتزها الطين هي الأصباغ مثل الكونغو الأحمر CR والميثيل الأزرق وبروميد الميثيل [77] والنيتروجين والفوسور[78] والفينول[79].

حيث أن لمادة الطين عدة مميزات وخصائص تساهم في عملية الإمتزاز مثل المسامية ومساحة السطح النوعي والإماهة كل هذه الخصائص تجعل منها مادة جيدة لإزالة الملوثات وإلتقاط الشوائب التي تجعل الماء غير صالح للإستعمال اليومي والشرب كما أن لمادة الطين عدة أنواع تساهم في عملية الإزالة لعل أهمها الكاولينيت والإليت والبنتونيت الذي يدخل تقريبا في إزال جميع أنواع الملوثات الموجودة في المياه. المرجع

III-2 المواد والأدوات المستعملة:

قمنا باختيار منشورات علمية تصب في موضوع مذكرتنا وهي :

الجدول 04 : المنشورات المستعملة في البحث

رقم المنشور		عنوان الجريدة	المؤلفون
1	Adsorption of dyes using different types of clay .	CROSS MARK	I.Adeoye and O.Solomon bello
02	Experimental Study of the	SAGE	T. Fan, M. Wang , X. Wang , Y.
	Adsorption of Nitrogen and Phosphorus by Natural Clay Minerals		Chen, S. Wang, H. Zhan , X. Chen, A. Lu and S. Zha.
03	.Adsorption of phenol on natura clay	Appl water sci	M. Djebbar , F. Djafri , M. Bouchekara and A. Djafr

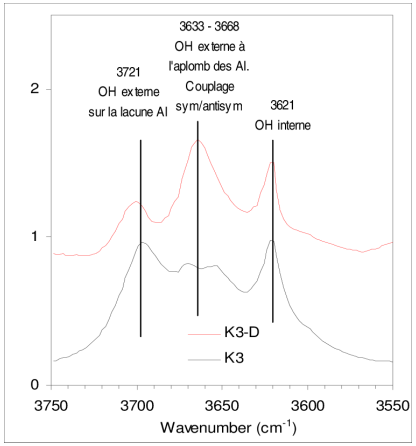
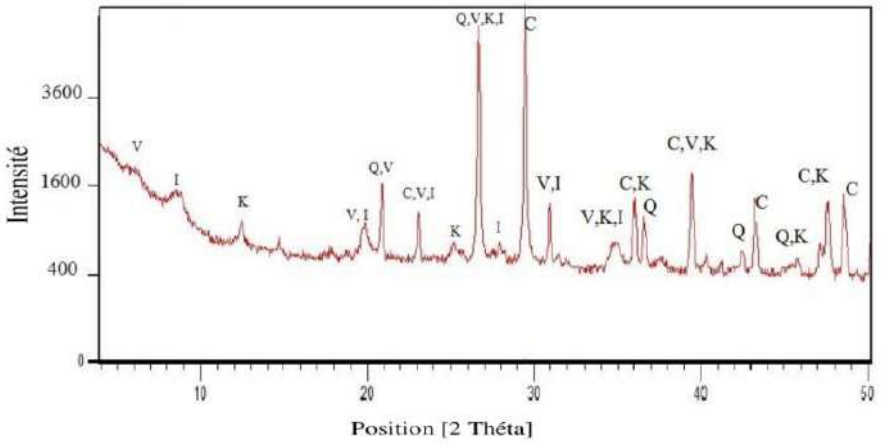
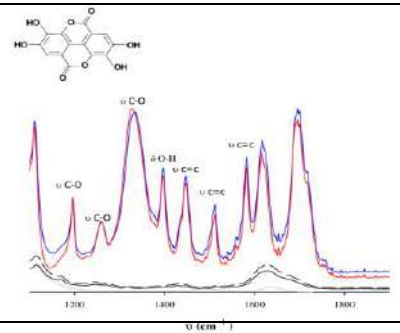
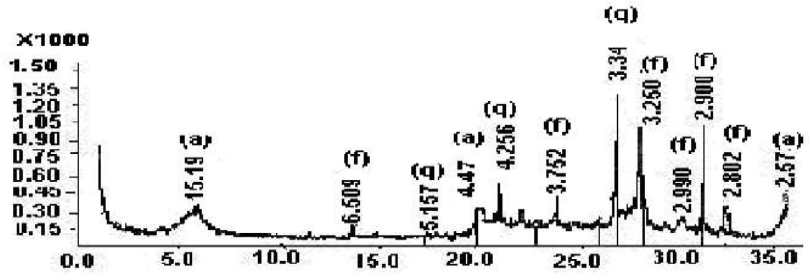
يتضح من الجدول أن مادة الطين بالرغم من أنها مادة طبيعية إلا أنها لها ميزة خاصة تتمثل في إزالة جميع الملوثات من الماء، حيث أنها لها القدرة على إزالة كل أنواع الملوثات كيميائية منها (الفوسفور,النيتروجين) أو عضوية (الفينول) أو أصباغ و ملونات (بروميد الميثيل ,الكونغو الأحمر,الميثيل الأزرق) حيث أننا إستنتجنا من هذه المنشورات العلمية أن مادة الطين ذو كفاءة عالية في إزالة الملوثات لذلك يجب النظر بجدية في استغلال هذه المادة والعمل بها في الحفاظ على الثروة المائية بإعتبارها أهم الثروات على وجه الكرة الارضية.

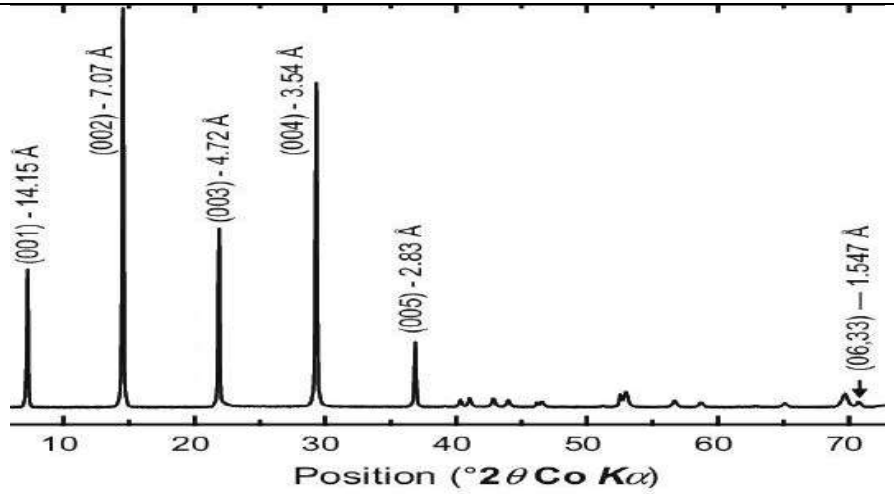
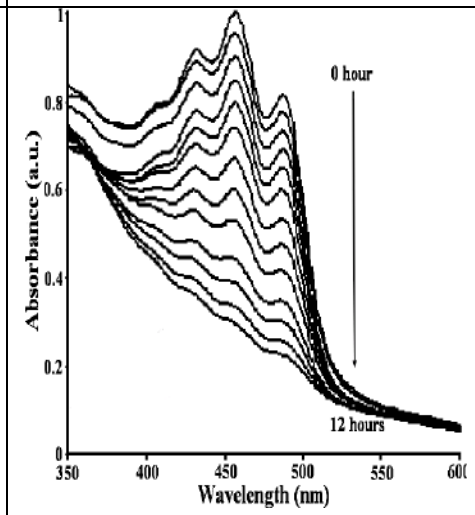
III-3 طريقة العمل

بعد قراءة المنشورات العلمية قمنا بتصميم الجدول. بغرض استخلاص المعلومات اللازمة.

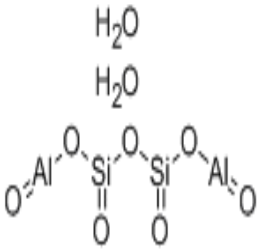
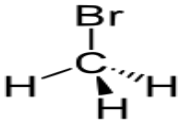
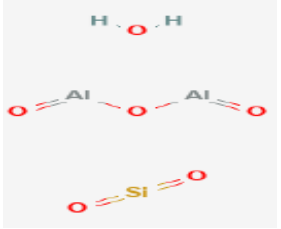
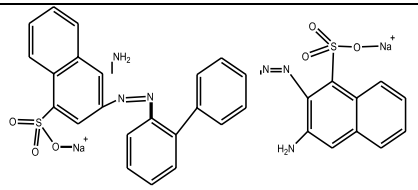
المنشور	المواد	الأدوات
1	- الطين (البانتونايت)	- Ph متر
	- فينول - الأنيلين - النيترويثان - ثنائي إيثيل كيتون - حمض الإيثوكسي الخليك - حمض الماليك - هيروكسيد الصوديوم Nacl	- فرن كهربائي - مقياس الحرارة (thermometer) - جهاز الرج والتسخين -
2	- كاولينيت - زيولايت - أتابولجيت - بنتونيت	- Ph متر جهاز طرد مركزي - مقياس الطيف الضوئي المولبيدات
3	- طين مونترمونيوليت - ماء مقطر - محلول أملاح الصوديوم للبيكربونات(1M) وسيترات (0.3 M)وكلوريد (2M) (0,5 M)HCL - $2H_2O$ - هيدروكسيد الصوديوم NaOH (1M	Ph متر جهاز طرد مركزي مسخن مطيافية الأشعة تحت الحمراء مطيافية حيود الأشعة السينية

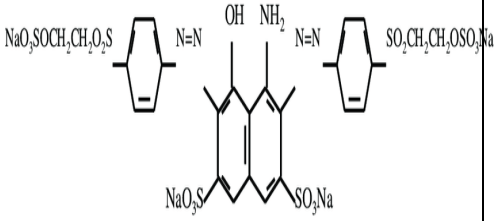
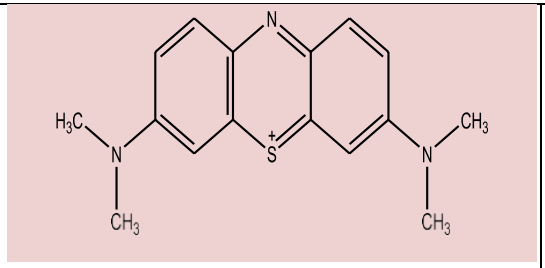
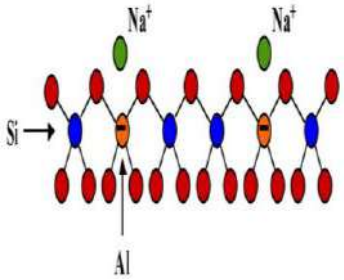
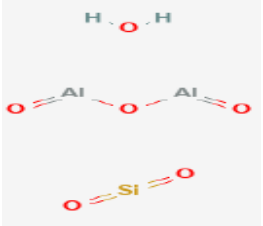
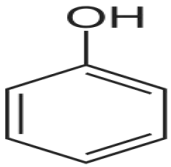
الجدول رقم (05): يوضح الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء والسينية للأنواع الطينية

المازر	نوع المعدن	نوع الطبقة	IR	DRX
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	T-O		
Smectites	Montmorillonite Saponte Beidellite Nontronite	T-O-T		

			Illite	Illites
			Sepiolite ecume de mer	Sepiolit
		O-T-O-T	Chlorite	Chlorites

الجدول رقم(06): الصيغة الكيميائية والبنية الجزيئية لكل من المازات و الممتزات

	المازات			الممتز			
	التسمية	الصيغة الكيميائية للماز	الرسم	التسمية		الرسم	
1	كاولينيت	$H_2Al_2Si_2O_8H_2O$ or $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ or $Al_2H_4O_9Si_2$		بروميد الميثيل	CH_3Br		77
2	البنتونيت	$Al_2H_2O_6Si$		الكونغو الاحمر ميثيلينازرق فوسفور ونيتروجين	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S$		77 78

3		$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$		ميثيلين ازرق	$C_{16}H_{18}ClN_3$		77
4	زيوليت	$Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot X$ H_2O		فوسفور نيتروجين	P	 	78
5	البنتونيت	$Al_2H_2O_6Si$		فينول 58	hydroxyle – OH		79

III-2- النتائج:

III-2-1- من المنشور العلمي الأول بعنوان: إمتزاز الأصباغ باستخدام أنواع مختلفة من الطين

- ✓ كانت كفاءة إزالة صبغة الميثيل الأزرق MB55.48%عند PH=3وبلغت نسبة 91.65 % عند ph=10أي كلما زاد PH زاد إمتزاز الصبغة.
- ✓ أما بالنسبة لصبغة الكونغو الأحمر CRفقد تم استخدام بنتونايت معدل بالتفعيل الحراري (TA) وأخر بالتنشيط الحمضي (AA)وأخر ذو تفاعل حمضي وحراري مشترك (ATA)حيث كان

معدلات الإمتزاز جد عالية وبلغت65% .96 و 92.75% و33%. 93-على التوالي أما بالنسبة لدرجة الحرارة فان الإمتزاز يحدث عند درجة حرارة منخفضة. يؤثر ph على إمتزاز بروميد الميثيل حيث كلما تناقص ph نقص إمتزاز بروميد الميثيل كما تؤثر سرعة التحريك كذلك حيث زيادة معدل الخلط من 750 دورة الى 1000 دورة في الدقيقة تنخفض نسبة الإزالة من% 93.3 إلى% 91.1

III-2-2- من المنشور العلمي الثاني بعنوان: دراسة تجريبية لامتصاص النيتروجين و الفوسفور من معادن الطين الطبيعي:

- ✓ تصل عينة معدن الطين الطبيعي عالي النقاوة إلى أكثر من 95%وهو مايمكن أن يساهم بشكل كبير في تكثيف النيتروجين والفوسفور.
- ✓ التشكل السطحي يلعب دور مهم في عملية امتصاص النيتروجين.
- ✓ كلما كانت phمنخفضة كان هناك زيادة في إزالة النيتروجين والفوسفور.
- ✓ مع زيادة درجة الحرارة يتم امتصاص الأتابولوجيت للفوسفور.
- ✓ في جميع الدراسات التي تمت دراستها كان امتصاص سعة النيتروجين هي بنتونايت (كاولينيت) زيوليت أتابولجيت، وقدرة امتصاص الفوسفور هي الزيوليت ، الاتابولجيت ، الكاولينيت ، البنتونيت.

وعلى وجه الخصوص هذه أربعة معادن طينية طبيعية لها تأثيرات امتصاص أفضل على الفوسفور منه على النيتروجين وهي أكثر ملائمة لمعالجة المياه العادمة المحتوية على الفوسفور.

III-2-3- من المنشور العلمي الثالث بعنوان: إمتزاز الفينول على الطين الطبيعي:

- ✓ الطين المنشط أكثر إزالة للفينول من الطين الطبيعي.
- ✓ كلما نقصت الحرارة زاد امتصاص الفينول بالنسبة لكل من الطين الطبيعي والمنشط.

- ✓ تتأثر عملية إزالة الفينول ب ph حيث كلما زاد أو نقص phعن 4 تنقص عملية الإزالة فتبلغ عند هذا الرقم 100%.

III-2-4- دراسات سابقة:

- ✓ استخدم البانتونايت المنشط في دارسة إمتزاز أيونات النحاس والنيكل من المحاليل المائية باستخدام شروط تجريبية مختلفة، وقد تضمنت الدارسة تأثير كل من التركيز والدالة الحامضية ودرجة الحرارة (°م 25-45) ويزداد مع إزدياد الدالة الحامضية للمحلول من (5-3). [80]
- ✓ أشار (Francisco et al.,2001) أن التنشيط الحمضي بواسطة H أو HCL لطين SO42 السميكتايت من بعض الولايات لدول البرازيل، وبينت الدراسة أن التنشيط اظهر كفاءة كبيرة في إزالة الزيوت النباتية كفول الصويا، بذرة القطن، عباد الشمس. [81]
- ✓ لقد بين دراسة قام بها (Kooli 2005) عن كفاءة إزالة الأصباغ من نوع (blue-41)، في محاليل مائية باستعمال طين الكاولونيت بالسعودية المنشط بحمض الكبريت عند تركيز 5,0 تفوق 85%. [82]
- ✓ بينت الاوراق البحثية أن طين البانتونايت المأخوذ من (ولاية معسكر ومغنية) غرب الجزائر أن له قدرة هائلة على إزالة المعادن الثقيلة لكل من أيون الزنك والرصاص والنحاس والنيكل في محلول مائي، من خلال تعزيز قدرته بالتنشيط الكيميائي بحمض كلور الماء (HCl). ودراسة جل خواص الإمتزاز، الترموديناميكي والتحريك.

خلاصة عامة

خلاصة

من هذه التجارب الثلاثة لاستغلال المواد الطبيعية ذات المصدر الصخري الهش المتمثلة في الطين في إزالة بعض الملوثات من المياه، حيث أن مادة الطين هي مادة اكتشفت منذ العصور القديمة جدا نظرا لأهميتها واستخداماتها العديدة حيث كان الإنسان البدائي يستعملها في صناعة الأواني الفخارية المختلفة الألوان حسب درجة الحرق حيث تم تطوير هذه المادة في الحضارة الفرعونية قديما بمصر واخترع المصري القديم الخزانة الفخار والجرار و القلل و الأزيار و البراني و الأبرمة و الفازات و الأكواب الفخارية والتماثيل التي وضعت مع الميت في مصر القديمة، كما أنهم قاموا بصناعة الأنتيكات والحلي الفخارية من مادة الصلصال، كما كان الناس قديما يقومون بالطهي في الأفران المصنوعة من الطين، بلإضافة إلى أنه كان يستخدم الطين في تصفية وتنقية المياه من الملوثات والتربة قديما حيث أنه كان يتم خلط المياه الملوثة مع الطين وتركه حتى يهدأ وبالتالي تترسب الشوائب أسفلا مع الطين ويبقى الماء النقي فوقا .

ومع تطور العلم والتكنولوجيا قام الكيميائيون بدراسة عملية معالجة المياه بواسطة الطين حيث دخلوا في دراسة مجهرية معمقة لمكونات الطين وبنيته ثم تطورت هذه الدراسة إلى البحث في التعرف على الهيكل البلوري لمادة الطين فوجود المسامات والذرات والسطح النوعي لهذه المادة، كل هذه الخصائص جعلت مادة الطين ذو كفاءة عالية في التقاط الملوثات لذلك يجب النظر إليها جديا حتى نتحصل على مياه نقية التي باعتبارها أهم عنصر في البيئة ومعالجتها ضرورة حتمية على كل فرد في المجتمع.

الأفاق المستقبلية

- ✓ إجراء دراسة لنوع واحد من الأطيان مع ملوثات مختلفة لإبراز كفاءة إزالة هذا النوع مع ملوثات مختلفة.
- ✓ إجراء دراسة لمادة ملوثة واحدة مع عدة أنواع طينية لتبيان أي الأنواع أكثر كفاءة في إزالة هذه المادة الملوثة
- ✓ تنشيط الطين المحلي والعمل به في عمليات الإمتزاز.

المراجع

قائمة المراجع

أولا: باللغة العربية:

[1] د.نصر الحايك، مدخل الى علم المياه (تلوث، معالجة، تحليل)، من منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، الجمهورية العربية السورية،2017

[11] سراوي مبروك، استخدام الطين المحلي من منطقة تقرت في تنقية مياه الصرف الصحي اداء التنقية والظروف المثلى، اطروحة لنيل شهادة الدكتوراء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2020

[12] بالخرفي نجوى – بوليفة بسمة، نمذجة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية، مذكرة لنيل شهادة الماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2019

[13] صديق حسان يسرى نائل، كيمياء البيئة، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية , 2010

[25] العمودي منيرة -الغول مروة فعالية المركبات النانوية القائمة من المعادن الطينية لإزالة المعادن الثقيلة من محاليلها ال مائية2020

[44] عطية جمال.ازالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي من منطقة الوادي بواسطة المعادن الطينية. اطروحة لنيل دكتوراء.كيمياء تحليلية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة

[50] بوحادة صفاء وبن دادي عفاف. امتزاز صبغة أزرق المثيلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الإيليت – كاولنيت والسيليلوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة، مذكرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020.

[58] أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل(2004): كيمياء الحفز والسطوح الطبعة الأولى -القاهرة-صفحات 122.121.119

[59] حقيق نورة وقدوري وحيدة.ازالة الاصبغة الكاتيونية والانيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي. مذكرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021.

[60] كمرشو عباس. استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية دراسة مقارنة. أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط. ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2017.

[61] ناصري ابتسام، حمادة إيمان امتزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإيليت بطريقة الدفعات والعمود: الوادي مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي،2019.

[62] عطية جمال. إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية. أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية. ورقلة: جامعة قاصدي مرباح،2018.

[63] الزهراء إسماعيل حسن، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، بحث مقدم إلى مجلس كلية العلوم، قسم الكيمياء، العراق، 4107.

[64] العابد إبراهيم، معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة تقرت بواسطة نباتات منقية محلية، أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2015.

[65] إ.ميسي، م.قدودة، إمتزاز الأصبغة العضوية من المحلول المائي باستعمال الطين المحلي والمنشط، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص كيمياء عضوية، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2020.

[66] نور الهدى شنوف، نعيمة بوهريرة. دراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية باستعمال طين اليليت بطريقتي العمود والدفعات: الوادي، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة,2019

[67] هناء بن الزاوي -كوثر بن طبة دراسة استقصائية حول إزالة المعادن الثقيلة من الأوساط المائية مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي .2021،

[72] بن عشورة اشراق – حميتي كريمة محاولة ازالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي2019.

[74] زهراء اسماعيل حسن 4012، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز، كلية العلوم قسم علوم. 54 – 51 – 50 – 29 – 22-20 ص. القادسية جامعة، الكي.

ثانيا: باللغة الفرنسية

[2] Meroufel Bahia, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles kaolin, racines de calotropisprocera et noyaux de dattes, These de doctorat, universite de Lorraine, 2015, p83.107.

[3] Murray, H.H. Current industrial applications of clays. Clay Sci, 2006, 12.

[4] Kurniawan, H. Sutiono, Y.H. Ju, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, A. Yudha, S. Ismadji, Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: application for methylene blue removal from aqueous effluent, Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 184–193.

[5] Preeti sagar nayak, b. k. singh , Instrumental characterization of clay by XRF XRD and FTIR , Indian Academy of Sciences , Sci , Vol. 30, No. 3, pp. 235–238 , (2007)

[6]S. El Kasmi, M. Zriouil, M. Ahmamou, N. Barka, Physico-chemical and mineralogical characteriz of clays collected from Akrach region in Morocco, J. Mater. Environ. Sci.V 7.

[7] A. H. Dewan , S. Mustafi , M. Ahsan , M. S. Ullah , Investigation on physical properties of patia clay (Chittagong) Bangladesh , Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 49(4),pp 255-26 (2014)

[8] A. Qlihaa , S. Dhimni , F. Melrhaka , N. Hajjaji , A. Srhiri , Caractérisation physicochimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay] , J . Mater. Environ. SciV 7 (5) , pp 1741-1750 ,(2016)

[9] S.K. Jou, N.A.N.N. Malek, Characterization and antibacterial activity of chlorhexidine loaded silver-kaolinite, Applied Clay Science 127–128, pp 1–9, (2016).

[10] R E. Grim Clay mineralogy, McGraw-Hill, New York, 384 pp, (1953)

[14] [P. Villiers, 2008, page 16]

]15] A. Risky , R.Hamidréza, KH.Mohamed, A.Slimene .Influence of the Clay Content and Type of Algerian Sandstone Rock Samples on Water–Oil Relative Permeabilities

[16] B.Abdlmalk, B.Rekia, B.Yousef, H.Fredéric, F.Nathalie.Characteristics and firing behaviour of the under-Numidian clay deposits from the Jijel region (northeast Algeria): potential use in the ceramics industry

[17] A.Djamel, Z.Ammar, K .Abasse, A.Salem .Physicochemical Characterization of Local clay from El-Oued Region, Southeastern of Algeri

[18] A.Mohammed, D. Farid, B.Samir. (2013) Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. Desalin Water Treat 51(22–24):4447–4458

[19] F.Hernot these pourDiplôme d'État de Docteur en Pharmacie L'ARGILE, SON UTILISATION a L'OFFICINE 2016

[20]] D. Megabit ‹H. Belkacemi ‹octobre 2003 [

[21] N. Cousin, 2013, page 31

[23] P. Ségalen, 1969, pages 225-236

[24] S. Ismadji, F. E. Soetaredjo, ET A. Ayucitra, Clay materials for environmental remediation: Springer, 2015.

[26] P. Liu, "Polymer modified clay minerals: A review," Applied Clay Science, vol. 38, pp. 64-76, 2007.

[27] [27] S. B. Neji, M. Trabelsi, et M .H. Frikha, "Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile," Journal de la Société Chimique de Tunisie, vol. 11, pp. 191- 203, 2009

[28] M.Thomas and P.Robert, J.Agr.Food Chem, 13,334,1965

[29] S. O. Obaje, J. I. Omada, U. A. Dambatta, Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review International Journal of Science and Technology, Volume 3, pp 264-270 (2013).

[30] F. Elsass, Minéralogie des argiles de sols: structure, réactivité, mémoire en vue l'obtention d'habilitation à diriger les recherches, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2005, p.137.

[31] P. H., Nadeau, Clay particle engineering: A potential new technology with diverse applications, Applied Clay Sc., 1987, 2(1), pp. 83-93.

[32] B. Veldt, Composition and mineralogy of clay minerals, Origin and mineralogy of clays, 1995, pp.8-42

[33] B.F. Jones, C.J. Bowser, the Mineralogy and Related Chemistry of Lake Sediments, Lakes Chemistry Geology Physics, Springer-Verilog, 1978, pp.179- 235

[34] L. D. Beaver, W.H. Gardner, W.R. Gardner, Soil Physics, John Wiley and Sons, 4 th edition, 1972, 498 pp..

[35] R. E. White, Principles and Practice of Soil Science, Blackwell Scientific Ltd., 4th edition, 2006, pp.20-25.

[36] F. Villiéras, Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals, Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, 104, pp.573-623

[37] Référentiel de comportement de radionucléides et des toxiques chimique d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme, Tomes 2 : Chapitres 1 ANDRA, Châtenay-Malabry, 2005, pp. 62.

[38] I. C. Bourg, G. Sposito and A. C. M. Bourg, Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite, Clay and Clay Miner., 2006, 54(3), pp.363-374.

[39] P. H., Nadeau, Clay particle engineering: A potential new technology with diverse applications, Applied Clay Sc., 1987, 2(1), pp. 83-93

[40] R. Glaeser, Complexes organo-argileux ET rôle des actions échangeables. These de doctorat d'état, Université Paris VI, 1953.

[41] [41] S. Caller, S. Henan & M. Rautureau, Minéralogie des argiles, Paris, Masson, 2 ème édition, 1982

[42] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solid sand liquids, part I. solids, J. Am. Chem Soc , 1916, 38(11), pp. 2221-2295

[43] E ,Ravina, Gurovich, Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations, Soil Sci. Soc. of Amer. J., 1977, 41(2), pp. 319-322

[45] W. H. Hendershot & M. Duquette, A Simple Barium Chloride Method for Determining Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations, Soil Sci. Soc. of Amer. J., 1986, 50(3), pp. 605-608

[46] A. L. Senkayi, J. B. Dixon, L. R. Hossner and L. A. Kippenberger, Layer Charge Evaluation of Expandable Soil Clays by an Alkylammonium Method, Soil Sci. Soc. of Amer. J., 1985, 49(4), pp. 1054-1060

[47] M. C. Amacher, R. E. Henderson, M. D. Breithaupt, C. L. Seale & J.M. La Bauve, Unbuffered and buffered salt method for exhangeablecations and

effective Cation. Exchange Capacity. Soil Sci. Soc. of Amer. J., 1990, 54, pp.1036-1042

[48] S, Soumia. "Influence de la température et le pH sur la répartition des métaux lourds dans les eaux usées de la ville de Biskra «Chaâbet Roba»."Mémoire master LMD en sciences de la nature ET de la vie, Université Mohamed Khider de Biskra .2019-2020.

[49] C, Karima. Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques. Thèse doctorat LMD en chimie. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algerie. 2017.

[51] T, Smail Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution; mémoire de magister, Université Mentouri Constantine; Département de chimie (2009).

[52] S, Guergazi. D, Amimeur. S, Achour. (Mars 2013). Élimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif ET sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN1112-3680, nº13, pp.125-

[53] E, Mechrafi .Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat (2002).

[54] P.W, Atkins. Physical chemistry, 5Th Edition, Oxford University press, Oxford, 25-30. (1994).

[55] M, Djabba. Argile de Magnai: purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie. (2014).

[56] S.U, Khan. Fundamental aspects of pollution control and environmental science, Elsevier. New York. (1980).

[57] N, Joachim Krou. Etude expérimentale ET modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. (2010).

[68] S. Kneel Kent, "Adsorbent selection', Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, pp. 1–23, (2003).

[69] K.A. Awed, "Study of the effect of structural modifications on the production of activated carbon from heavy crude oil residues by chemical treatment", Ph.D. Thesis, Mosul University. , (2003).

[70] R.N. Smith, D.A. Young and R.A. Smith, “Infrared study of carbon oxygen surface complex”, Trans–Faraday Soc., 62, 2280, (1966).

[71] A. Wheeler and P. H. Emmett, “Catalysis”, Vol. 11, Chap. 2, New York, (1955).

[73] C.-L. Huang, Y.J. Wang, Y.C. Fan, C.L. Hung, Y.C. Liu, The effect of geometric factor of carbon Nano fillers on the electrical conductivity and electromagnetic interference shielding properties of poly (trim ethylene terephthalate) composites: a comparative study, Journal of Materials Science, 52 (5),2016, p2560-2580.

[75] Chit tour. C, physic chimique des surfaces, 2-eme edition, Tome 2, 2004 p 461.

[76] Huber. M, & Outer. J, (), Modeless de haute symmetry pour lettuce structural des composes adsorption, Surface Science, 1975, 47(2), p 605-621.

[77] I.Adeoye and O.Solomon bello.Adsorption of dyes using different types of clay

[78] T. Fan, M. Wang , X. Wang , Y. Chen, S. Wang, H. Zhan , X. Chen, A. Lu and S. Zha. Experimental Study of the Adsorption of Nitrogen and Phosphorus by Natural Clay Minerals.

[79] M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara and A. Djafr .Adsorption of phenol on natural clay

[80] F. Banat, S. Alesha., L. Abu–Amitabh, (2003). Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metal-ions from aqueous solution. Abstracts from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1, pp.

[81] Francisco, R., Valenzuela Diaz and Persia de Souza Santos. 2001. Studies on the Acid Activation of Brazilian Semiotic Clays, Quim. Nova, Vol. 24, No. 3, .345-353

[82] Kola, F., Liu ,Y., Al-Faze, R ., Al Suhaimi, A., 2015, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, Applied Clay Science, 116–117, pp. 23–30

الملخص

المـــــــــلخص

الهدف من هذا العمل هودراسة البنية البلورية لمختلف أنواع الطين المحلي واستغلاله في عمليات الإمتزازالموجهة باعتبارالطين مادة طبيعية أكثروفرة وذات تكلفة منخفضة لإزالة الملوثات من الماء.

وكبداية قمنا باختيارمنشورات علمية تهتم بدراسة إمتزاز الطين للملوثات وهناك أنواع من منشورات منها مايهتم بإزالة الأصباغ مثلا الكونغو الأحمر والميثلين الأزرق وأخرى تهتم بإزالة المواد الكيميائية كالفوسفور والنيتروجين ومنها ماتهتم بإزالة المواد العضوية كالفينول وغيرها حيث قمنا بتحديد كل نوع ملوث مايقابله من نوع طيني مازحيث لاحظنا أن البنتونيت هو من أكثرأنواع الطين المازة للملوثات مقارنة بالأنواع الأخرى كما أن عمليةالإمتزازقد تتأثر بعوامل كثيرة منها درجة الحرارة والحموضة وغيرها فمثلا إزالة MBعند ph=3بلغت 55.48% بينما عند ph=10فوصلت إلى.% 65.91

الكلمات المفتاحية :الطين المحلي ,الإمتزاز, البنية البلورية, الملوثات,الماء.

Summary

The aim of this work is to study the crystalline structure of different types of local clay and its exploitation in directed adsorption processes, considering clay as a more natural and low-cost material to remove pollutants from water.
As a start, we selected scientific publications concerned with studying the adsorption of pollutants from clay, and there are types of publications, including those concerned with the removal of dyes, such as Congo red and methylene blue, and others concerned with the removal of chemicals such as phosphorous and nitrogen, including those concerned with the removal of organic substances such as phenol and others, where we identified each type of pollutant. Opposite him of a kind of mud maz. Where we noticed that bentonite is one of the most types of clay that absorbs pollutants compared to other types, and the adsorption process may be affected by many factors, including temperature, acidity, and others. For example, the removal of MB at ph = 3 amounted to 55.48%, while at ph = 10, it reached 65.91%.

key words : local clay, adsorption, crystal structure, pollutants,water.