



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي



كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من اعداد الطلبة:

1- مباركي سيف الدين

2- بوصبيح العايش ليلي

3- حميداتو بلقيس

الموضوع

دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين الطبيعي واستخدامه كمادة مازة
للملوثات المعدنية

نوقشت في: 2025/05/27

أمام لجنة المناقشة:

جامعة الوادي.

رئيس

د. تجاني محمد العيد

جامعة الوادي.

مناقش

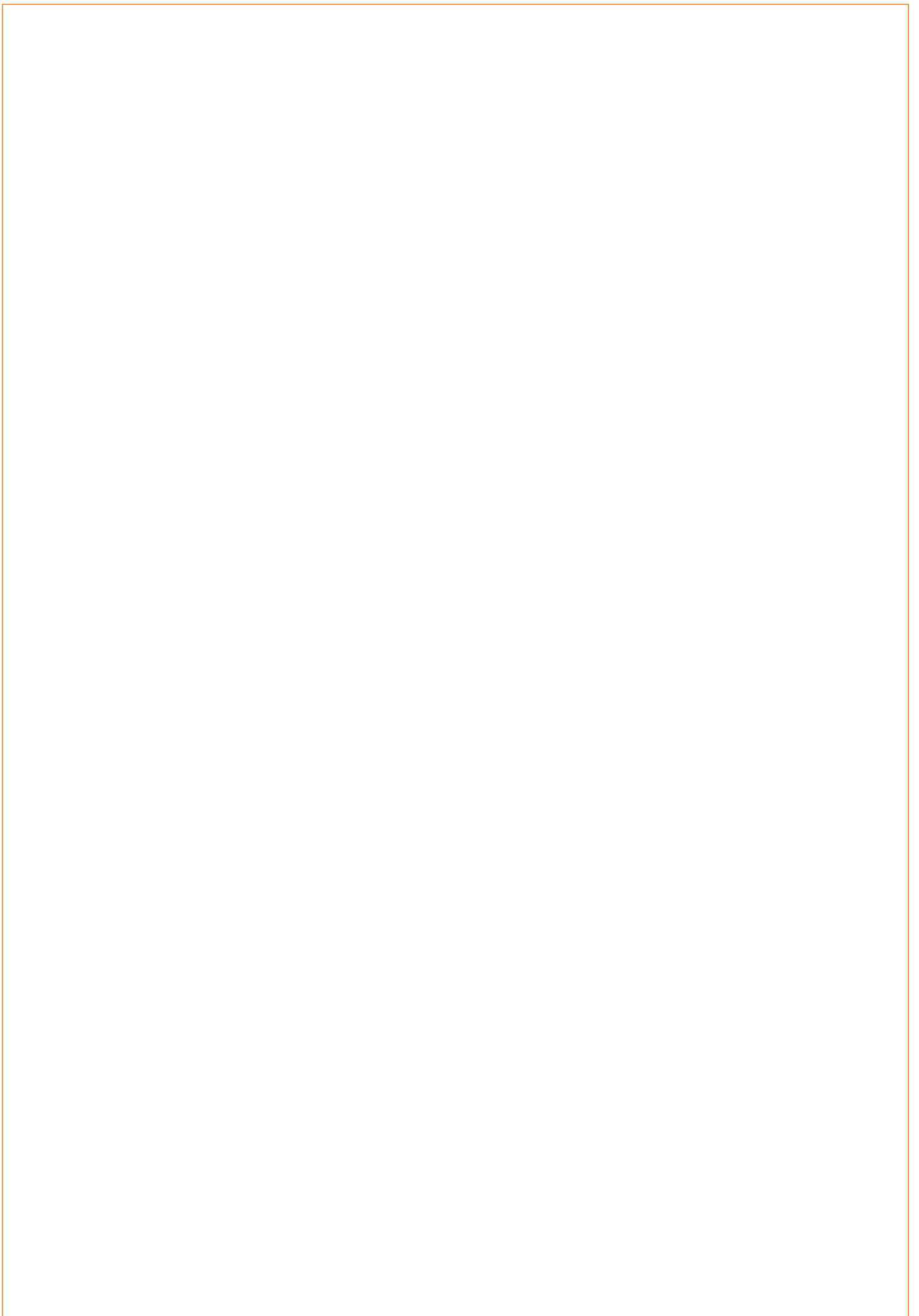
د. بوهريه عبد العزيز

جامعة الوادي.

مشرف

د. رواحنه نور الدين

الموسم الجامعي: 2025/2024



الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة الطين الطبيعي المحلي في إزالة أيونات النحاس (Cu^{2+}) من المياه، باستخدام تقنية الامتزاز كحل بيئي واقتصادي لمعالجة التلوث الصناعي.

اعتمدت الدراسة على تحليل خصائص الطين الفيزيائية والكيميائية، مع توضيح آلية الامتزاز والعوامل المؤثرة فيها مثل الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة، وتركيز الملوث.

تم جمع الطين من منطقة مشونش (بسكرة)، ومعالجته مخبرياً، ثم تحليل مكوناته باستخدام تقنيتي FTIR وDRX. بعد ذلك، أُجريت تجارب لقياس فعالية الامتزاز في ظروف مختلفة.

أظهرت النتائج أن الطين يمتلك قدرة جيدة على الامتزاز بفضل مساميته العالية، خاصة عند $pH = 5.5$ ودرجة حرارة $25^{\circ}C$ كما بينت البيانات توافقاً مع النماذج النظرية، مما يعزز إمكانية استخدام الطين كمادة ماصة فعالة ومنخفضة التكلفة.

وتوصي الدراسة باستغلال الموارد المحلية في معالجة التلوث وتوسيع استخدام الطين في تطبيقات بيئية مماثلة.

Résumé

Cette étude vise à évaluer l'efficacité de l'argile naturelle locale pour l'élimination des ions cuivre (Cu^{2+}) des eaux polluées, en utilisant le procédé d'adsorption comme solution écologique et économique au problème de la pollution industrielle.

Le travail repose sur l'analyse des propriétés physiques et chimiques de l'argile, tout en expliquant le mécanisme d'adsorption et les facteurs qui l'influencent tels que le pH, la température et la concentration du polluant.

Des échantillons d'argile ont été prélevés de la région de M'chouneche (Biskra), puis traités en laboratoire et analysés par FTIR et XRD. Des expériences ont ensuite été menées pour évaluer la capacité d'adsorption dans différentes conditions.

Les résultats ont montré que l'argile possède une bonne capacité d'adsorption grâce à sa porosité élevée, notamment à $\text{pH} = 5,5$ et à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Les données obtenues sont en accord avec les modèles théoriques, confirmant ainsi la performance de l'argile comme adsorbant naturel à faible coût.

L'étude recommande de valoriser les ressources locales pour le traitement de la pollution et d'élargir l'utilisation de l'argile dans des applications environnementales similaires.

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم،

أولا الحمد لله والشكر لله الذي وفقني إلى هذا...

من غرسا في روعي أول بذور الطموح، إلى من كانا سندي في كل لحظة،
ونبراس دربي في كل خطوة في الحياة إلى من لا تكفي الكلمات لردّ الجميل
لهما.

إلى أمي الجميلة، نبع الحنان والسعادة، وإلى أبي الغالي، قدوتي ومصدر
عزيمتي وقوتي. أهدي هذا العمل لكما بكل فخر وامتنان.

إلى إخوتي الأحباء: أشرف، معتصم بالله، فاطمة الزهراء، وتقي الدين، أنتم
البهجة التي ترافقني، والسند الذي لا يميل.

إلى أصدقائي الأوفياء: عبدالله، عبد السلام، وصهيب، شكراً لرفقتكم الصادقة،
وذكرياتكم التي ستظل خالدة في قلبي.

إلى من يحتل زاوية دافئة في قلبي... إلى زملائي في هذا المشوار العلمي،
كان لدعمكم ومشاركتكم الأثر الكبير في تخفيف عناء الطريق.

إلى أقربائي الأعمام الذين كانوا دوماً مصدر تشجيع وفخر وإلى أساتذتي
الكرام وكل من مدّ لي يد العلم والنصح.

أهدي هذا الجهد المتواضع عربون تقدير ووفاء لكم جميعاً.

سيف الدين

إهداء

إلى من كان لهم الفضل بعد الله في كل خطوةٍ قطعتها،

لمن رحل جسده عني، وبقيت روحه تسكن قلبي، إلى من علّمني القوة بالصبر، والإيمان في كل لحظة ضعف، إلى من زرع في نفسي حب العلم، وترك بصمته في كل خطوة من طريقي،

إليك يا أبي، أهدي ثمرة جهدي وتعب السنين، فأنت الحاضر في كل نجاح، والمُلمه في كل إنجاز. رحمك الله بقدر ما أحبك، و جزاك عني خير الجزاء.

إلى الجسر الصاعد بي إلى الجنة إلى اليد التي أزلت عن طريقي العقبات و من ظلت دعواتها تحمل اسمي ليل نهار ، غاليتي أُمي الحبيبة

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم ، إلى مصدر قوتي و أرضي الصلبة إخوتي و أخواتي

إلى ما إن ضاقت بي الدنيا وسعت بخطاهم إلى من رافقني بالقلب قبل الدرب أصحابي و أحبتي

ها أنا اليوم أطوي صفحة من التعب ، سجلت في تاريخي فخرا لا ينسى لم أعد أتسأل عن ملامح الوصول فقد رأيتها في عيني تلاشت غيوم التعب و ابتسم الأفق بعد عتمت الانتظار

ليلي



إهداء

إلى من كللها الله بالهبة والوقار، إلى من كانت الحزن الدافئ والدعاء الصادق، إلى من حملت همّي وسهرت على راحتِي، وكانت لي العون والسند في كل مراحل حياتي إلى أمي الحبيبة.

وإلى روح من غاب عن ناظري ولم يغب عن قلبي،

إلى والدي الغالي، رحمه الله،

أسأل الله أن يجعل هذا العمل نورًا لقبرك وصدقةً جاريةً تصل إليك ما حييت .

وإلى إخوتي الأعزاء

دعمي وسندي، وشركائي في الفرح و الكفاح

إلى أخوالي الأعزاء

إلى من كانوا دومًا سندي وعزوتي بعد الله و بعد ابي رحمه الله

فلولا دعاؤكم، ومساندكم لي ، وقلوبكم الرحيمة ما كان لهاذا الإنجاز أن يرى النور

وإلى من نصحني وأرشدني،

إلى أساتذتي الكرام الذين لم يبخلوا بعلمهم وتوجيههم،

إلى أحبتي الذين ساندوني بكلمة طيبة ودعاء صادق.

لكم جميعًا أهدي ثمرة جهدي و تخرجي و تعب سنوات دراستي عربون شكر و امتنان.



بسم الله الرحمن الرحيم

(وَقَالَ رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي
بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ)

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تتحقق الغايات، والصلاة والسلام على أشرف الخلق، سيدنا
محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

إن إعداد هذا العمل هو ثمرة رحلة علمية دامت سنوات سعيها خلالها إلى اكتساب المعرفة، راجين من الله
أن يجعل هذا الجهد خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به كل طالب علم.

نتقدم بجزيل الشكر والامتنان لكل من وقف معنا خلال مشوارنا الأكاديمي،

ولا سيما الأستاذ المشرف نور الدين رواحنه ، على التوجيه والدعم والصبر،

والشكر لكل الأساتذة الذين لم يبخلوا بعلمهم لنا، لكم منا أطيب التقدير جميعاً، ودمتم مصدر إلهامٍ وفخر لنا.

الفهرس

1	المقدمة
	الفصل الأول :عموميات حول الطين
5	التمهيد
6	1-1- نشأة و تكوين الطين
6	1-2- تعريف الطين
6	1-3- بنية الطين
8	1-4- أنواع المعادن الطينية
10	1-5- أنواع الطين
11	1-6- المعادن الرئيسية المرتبطة بالطين
12	1-7- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين
13	الكاتيونات المعادلة و قدرة التبادل الكاتيوني
15	1-8- مجالات استخدام الطين
	الفصل الثاني :الإمتزاز
20	11-1 - الخلفية التاريخية
20	11-2- تعريف الإمتزاز
21	11-3- أنواع الإمتزاز

22	4-II - الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي
23	5-II - العوامل المؤثرة على الإمتزاز
25	6-II - آلية الإمتزاز
27	7-II - الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز
28	8-II - أهمية الامتزاز
29	الخاتمة
	الفصل الثالث: تحضير و تحليل العينات
33	1-III - تحضير الطين الأيوني
33	2-III - التحضير والمعالجة الأولية للطين الطبيعي
34	3-III - طريقة التحضير
37	4-III - امتزاز الملوثات المعدنية
38	5-III - دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز
	الفصل الرابع
41	1-IV - التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF)
42	2-IV - حيود الأشعة السينية (DRX)
45	3-IV - دراسة قدرة الطين على امتصاص الملوثات المعدنية
49	4-IV - الأنواع الرئيسية للايزوتارم الامتزاز
54	الخاتمة

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
7	التركيب النسبي للعناصر في القشرة الأرضية	1-I
10	أنواع المعادن الطينية ومساحتها السطحية والسعة التبادلية	2-I
23	خصائص الامتزاز الفيزيائي و الكيميائي	1-II
42	تحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في سطح الطين	1-IV
44	مواقع و زوايا الذروات لمختلف المعادن في الطين	2-IV
49	مقارنة ثوابت نماذج الحركية (درجة الاولى، درجة الثانية)	3-IV
52	مقارنة ثوابت نماذج الامتزاز (فراندليش، لانغمير)	4-IV

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
8	بنية الطين من نوع T-O	1-I
9	بنية الطين من نوع T-O-T	2-I
9	بنية الطين من نوع T-O-T-O	3-I
13	خصائص الغروانية	4-I
20	رسم توضيحي للإمتزاز	1-II
21	الامتزاز الفيزيائي	2-II
22	الامتزاز الكيميائي	3-II
41	منحنى طيف FTIR للطين الخام و النقي	1-IV
43	منحنى حيود الأشعة السينية للطين الخام و النقي	2-IV
45	منحنى تأثير الأس الهيدروجيني على الامتصاص	3-IV
46	منحنى تأثير التركيز الابتدائي على الامتصاص	4-IV
47	منحنى تأثير الزمن على الامتصاص	5-IV
49	منحنى نماذج حركية الإمتزاز (درجة الأولى و درجة الثانية)	6-IV
51	منحنى نموذج لانغمير	7-IV
52	منحنى نموذج فرنديش	8-IV

قائمة المختصرات

الرمز	المدلول
Cu^{2+}	أيونات النحاس الثنائية
Ph	الأس الهيدروجيني
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
XRD	حيود الأشعة السينية
CEC	السعة التبادلية الكاتيونية
Qe	كمية المادة الممتزة عند التوازن
KI	ثابت اتزان لانغمير
Ce	التركيز عند التوازن
Qt	ثابت الإمتزاز عند اللحظة t
K2	ثابت السرعة لحركية للرتبة الأولى
R^2	معامل التحديد
CH_3COONa	أسيتات الصوديوم
CH_3COOH	حمض الأسيتيك
NaCl	كلوريد الصوديوم
HCl	حمض الهيدروكلوريك
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
$\Delta G^\circ, \Delta H, \Delta s$	التغير في الطاقة الحرة، الإنثالبي، الإنتروپيا
Kf	ثاب تجريبي مرتبط بقدرة الربط للممتز من أجل الممتزات
θ, λ	طول الموجة وزاوية الحيود في XRD

قائمة المعادلات

الصفحة	عنوان المعادلة	الرقم
27	علاقة التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل	1
27	معادلة فان هوف (Van't Hoff)	2
35	معادلة تكوين حمض الاسيتيك	3
35	معادلة هندرسون-هاسلبالغ Henderson-Hasselbalch	4
43	معادلة براج	5
47	معادلة نموذج الرتبة الأولى (Lagergren)	6
47	الشكل التكاملي للمعادلة 8 للشروط الحدودية	7
48	نموذج الدرجة الثانية	8
48	المعادلة الخطية لنموذج الدرجة الثانية	9
48	الشكل العام لنموذج Langmuir	10
50	الصيغة الخطية لنموذج Langmuir	11
50	معامل التوازن	12
50	علاقة Hall	13
51	نموذج Frandlich	14
52	الصيغة الخطية لنموذج Freundlich	15

مقدمة

المقدمة:

تزايدت خلال العقود الأخيرة المخاوف البيئية المرتبطة بتلوث المياه، والتربة، والهواء، نتيجة النشاطات الصناعية، الزراعية والحضرية المتزايدة. ويُعد التلوث بالمركبات العضوية و المعادن الثقيلة من بين أخطر أشكال التلوث، نظرًا لما تشكله هذه المواد من تهديد مباشر على صحة الإنسان والكائنات الحية، إضافة إلى تأثيرها السلبي على النظم البيئية. بناءً على ذلك، أصبح من الضروري البحث عن حلول فعّالة واقتصادية لمعالجة هذه الملوثات والحد من أثارها.

في هذا الإطار، تُعد إزالة الملوثات من الأمور الأساسية والضرورية، إذ توجد العديد من الطرق المعتمدة لتحقيق ذلك. حيث تعتمد هذه الأساليب على الخصائص الفيزيائية، الكيميائية، الكهربائية، الحرارية، والبيولوجية للملوثات. ومن بين أبرز هذه الطرق: الأكسدة، التناضح العكسي، التبادل الأيوني، التحليل الكهربائي، والامتزاز. وعلى الرغم من فعالية جميع هذه الطرق، إلا أن معظمها يتطلب تكاليف عالية، باستثناء طريقة الامتزاز التي تُعتبر سهلة الاستخدام وأكثر اقتصادية. [1]

يُعتبر الطين الطبيعي من بين المواد المازة الواعدة التي لاقَت اهتمامًا متزايدًا، نظرًا لخواصه الفيزيائية والكيميائية، والذي يتميز بتركيبته البلورية، ومساميته العالية، ومساحته السطحية الكبيرة، بالإضافة إلى قدرته على التبادل الأيوني، مما يجعله مادة ماصة فعّالة للعديد من الملوثات العضوية والمعدنية مثل المركبات الهيدروكربونية، والأصبغ الصناعية المعادن الثقيلة. تختلف خواص الطين حسب مصدره الجيولوجي ومكوناته المعدنية، مما يجعل من الضروري دراسة وتحليل خصائصه الفيزيائية والكيميائية بدقة لتحديد كفاءته كوسيلة للمعالجة البيئية.

انطلاقًا من كل ما سبق، تهدف هذه الدراسة إلى تحليل الخواص الفيزيائية والكيميائية للطين الطبيعي المحلي (منطقة بسكرة)، وتقييم قدرته على امتصاص ملوثات معدنية مختارة (أيونات النحاس الثنائية)، وذلك في سبيل اقتراح حلول بيئية فعّالة وأقل تكلفة. كما تركز هذه الدراسة على فهم آلية الامتزاز والعوامل المؤثرة عليها، مما يساهم في تعميق المعرفة العلمية حول التطبيقات البيئية للطين الطبيعي

ولتحقيق أهداف هذه الدراسة، تم تقسيم المذكرة إلى مجموعة من الفصول، حيث يتناول الفصل الأول الجوانب النظرية للتلوث البيئي وطرق المعالجة، بينما يستعرض الفصل الثاني مفاهيم الامتزاز وخصائص الطين

الطبيعي، أما الفصل الثالث فيُخصص لعرض المواد والتقنيات المستخدمة، ويعرض الفصل الرابع نتائج التجارب ومناقشتها، لتُختتم المذكرة بخاتمة تتضمن أهم الاستنتاجات والتوصيات.

الجانب النظري

الفصل الأول: عموميات حول الطين

تمهيد

- 1-1- نشأة وتكوين الطين
- 1-2- تعريف الطين
- 1-3- بنية الطين
- 1-4- أنواع المعادن الطينية
- 1-5- أنواع الطين
- 1-6- المعادن الرئيسية المرتبطة بالطين
- 1-7- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين
- 1-8- مجالات استخدام الطين

تمهيد

يُعد الطين من أقدم المواد الطبيعية التي استخدمها الإنسان منذ العصور الأولى، حيث شكّل مادة أساسية في العديد من الأنشطة الحياتية، مثل البناء، والفخار، والتجميل، والعلاج. ويتميز الطين بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة، مثل ليونته في الحالة الرطبة، وقدرته على التماسك عند الجفاف أو الحرق، مما جعله مادة متعددة الاستخدامات في مختلف الحضارات والثقافات.

يتكون الطين أساسًا من جزيئات دقيقة ناتجة عن تحلل الصخور السيليكاتية، ويختلف في نوعه وتركيبه باختلاف الظروف الجيولوجية والمناخية التي نشأ فيها. وتندرج أنواع الطين ضمن تصنيفات متعددة، مثل الطين الكاولين، وطين البنتونيت، وطين الإيلايت، وغيرها، ولكل نوع منها خصائص محددة تؤهله لاستخدامات معينة في الصناعات أو الزراعة أو الطب.

وتبرز أهمية الطين أيضًا في مجالات علمية واقتصادية متعددة، فهو يدخل في صناعة الخزف، والإسمنت، ومواد العزل، ومستحضرات التجميل، كما يُستخدم في تقنيات معالجة المياه والبيئة. ومن هنا، يُعد الطين مادةً طبيعيةً تستحق الدراسة لما لها من دور محوري في التطور الحضاري والاقتصادي للإنسان.

1-1- نشأة وتكوين الطين:

ينتج الطين عن تحلل وتفكك أنواع مختلفة من الصخور، رغم تنوعها الكبير، وقد أظهرت الدراسات المتقدمة أن تكوّن الطين يقتصر على الصخور الغنية بالألومينو-سيليكات [2] يتشكل الطين نتيجة عمليات تفكك وتحلل الصخور، حيث يتمثل التحلل الفيزيائي في تأثير التغيرات الحرارية التي تؤدي إلى تكسيدها، بينما ينتج التحلل الكيميائي عن تفاعل الصخور مع الماء، مما يؤدي إلى تفتيتها إلى جسيمات دقيقة للغاية. وتختلف خصائص الطين تبعاً للظروف البيئية التي رافقت هذه العمليات ودرجة تطورها. [3].

اكتُشف البنتونيت لأول مرة عام 1888 في منطقة روش-غريك بالقرب من فورت بينتون بولاية وايومنغ، الولايات المتحدة الأمريكية. وقد أُطلق عليه هذا الاسم من قبل كنيغيت، الذي قدم دراسة مفصلة حوله [4]. يتكون البنتونيت بشكل أساسي من معدن المونتموريلونيت، وهو اسم اقترحه كل من دوموروسالفته عام 1847 [5].

1-2- تعريف الطين :

الطين هو مادة خام استخدمت منذ وقت طويل في الأنشطة المختلفة للحياة البشرية [6]. حيث يعود أصل مصطلح "الطين" إلى الكلمة اليونانية "أرغيلو"، التي اشتُقت من "أرجوس"، والتي تعني "الأبيض"، ويُعتقد أن هذه التسمية جاءت نتيجة للون المادة التي استخدمها القدماء في صناعة الفخار [7]. يُصنّف الطين كصخرة رسوبية تتألف أساساً من معادن محددة، غالباً من سيليكات الألمنيوم المميّهة بدرجات متفاوتة. وتتميز جزيئاته بصغر حجمها، حيث لا يتجاوز قطرها 2 ميكرومتر ($2\mu\text{m}$)، مما يجعله يتكون من وحدات بلورية نقية تشكل الطور المعدني الأساسي له [8].

1-3- بنية الطين:

تُصنّف المعادن الطينية على أنها مواد بلورية تتشكل نتيجة التحولات الكيميائية التي تطرأ على بعض المعادن الأصلية في الصخور. من الناحية التركيبية، تنتمي هذه المعادن إلى مجموعة الفيلوسيليكات (phyllosilicates) الغنية بالألمنيوم، حيث تتكون صفائحها من طبقات ثمانية السطوح $\text{Al}(\text{OH})_6$ وطبقات رباعية السطوح SiO_4 ، مترابطة عبر ذرات الأكسجين (O) ومجموعات الهيدروكسيل (OH) المشتركة. وتعتمد المسافة الفاصلة بين الصفائح المتجاورة، والتي تُعرف بالمسافة البينية (d)، على طبيعة الروابط داخل الشبكة البلورية، كما أن استبدال بعض الذرات داخل هذه الصفائح يُعد ظاهرة شائعة [9].

وبالنظر إلى أن أكثر من 99% من القشرة الأرضية يتكون من ثمانية عناصر رئيسية (الجدول). [10]

1-1- جدول يمثل التركيب النسبي للعناصر في القشرة الأرضية

العنصر	متوسط القشرة (جم/كجم)	نصف القطر الأيوني (نانومتر)	الحجم (%)
O ²⁻	466.0	0.140	89.84
Si ⁴⁺	27.2	0.039	2.37
Al ³⁺	81.3	0.051	1.24
Fe ²⁺	50.0	0.074	0.79
Mg ²⁺	20.9	0.066	0.60
Ca ²⁺	36.3	0.099	1.39
Na ⁺	28.3	0.097	1.84
K ⁺	25.9	0.133	1.84

تتميز المعادن الطينية ببنيتها الغروية الدقيقة جدًا، حيث تكون البلورات صغيرة الحجم، وغالبًا ما تعاني من عدم الانتظام البلوي، مما يقلل من درجة التبلور. بالإضافة إلى ذلك، قد يحدث اختلال في الشحنات الكهربائية داخل الشبكة، ويتم تعويض هذا الخلل من خلال امتصاص الكاتيونات ضمن المسافات البينية بين الصفائح، وهي الخاصية المعروفة بقدرة التبادل الكاتيوني للطين. [9]

كما يمكن تصنيف الطين إلى:

1-3-1 الطبقة رباعية السطوح:

ترتبط الوحدات رباعية السطوح معًا لتكوين طبقة مستوية تُعرف باسم "الطبقة رباعية السطوح" (الشكل 1.4). تتألف هذه الطبقة من ثلاث طبقات متتالية من الأيونات مرتبة وفق التسلسل: O²⁻، Si⁴⁺، O²⁻. ينتج عن هذا التنظيم بنية سداسية مسطحة، تتميز بوجود تجويف خالي من الأيونات يُعرف بـ"التجويف السداسي"، والذي يلعب دورًا جوهريًا في تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للطين. [11]

1-3-2 الطبقة ثمانية السطوح:

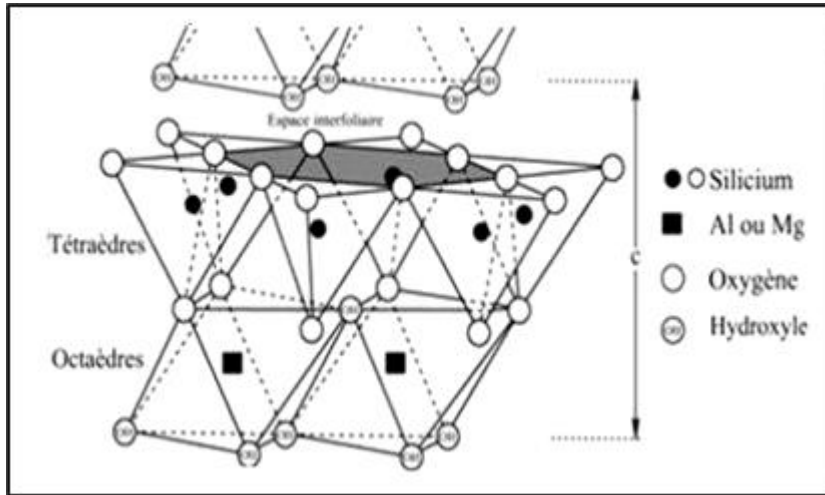
على غرار الطبقة رباعية السطوح، ترتبط الوحدات ثمانية السطوح معًا لتشكيل ما يُعرف بـ"الطبقة ثمانية السطوح" (الشكل 1.6). وتتألف هذه الطبقة من ثلاث طبقات متراكبة من الأيونات، حيث تتكون من (O^{-2} أو OH^{-}) في الطبقتين الخارجية، بينما تحتوي الطبقة الوسطى على أيونات (Al^{+3} أو Mg^{+2})، مما يساهم في استقرار البنية البلورية وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية للمادة. [11]

1-4- أنواع المعادن الطينية:

يُصنّف الطين وفقًا لبنية طبقاته إلى عدة أنواع رئيسية:

1-4-1 معادن من النوع (TO):

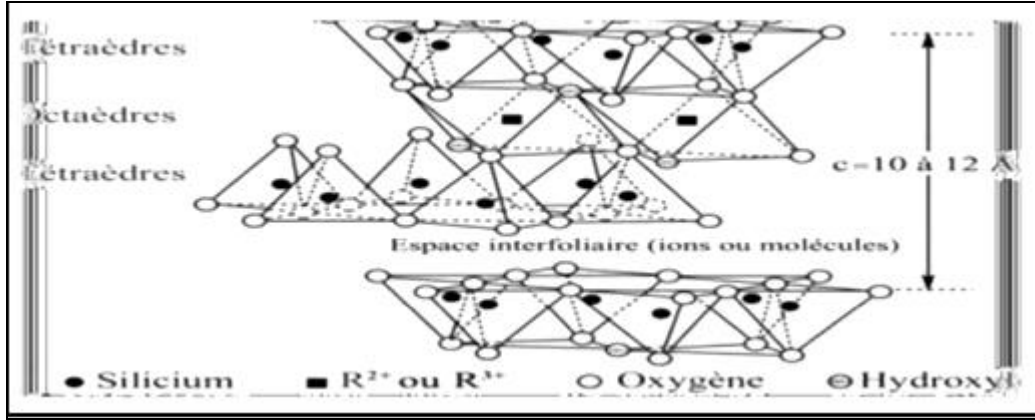
تمتلك هذه المعادن بلورات دقيقة بسمك يقارب 7 Å، حيث تتكون كل وحدة طبقية من طبقة رباعية الأوجه (تترايدريكية) ملاصقة لطبقة ثمانية الأوجه (أوكتاهدريكية).



الشكل 1-1: مخطط يمثل هيكله الطين من نوع T-O. [12]

1-4-2 معادن من النوع (TOT 2:1):

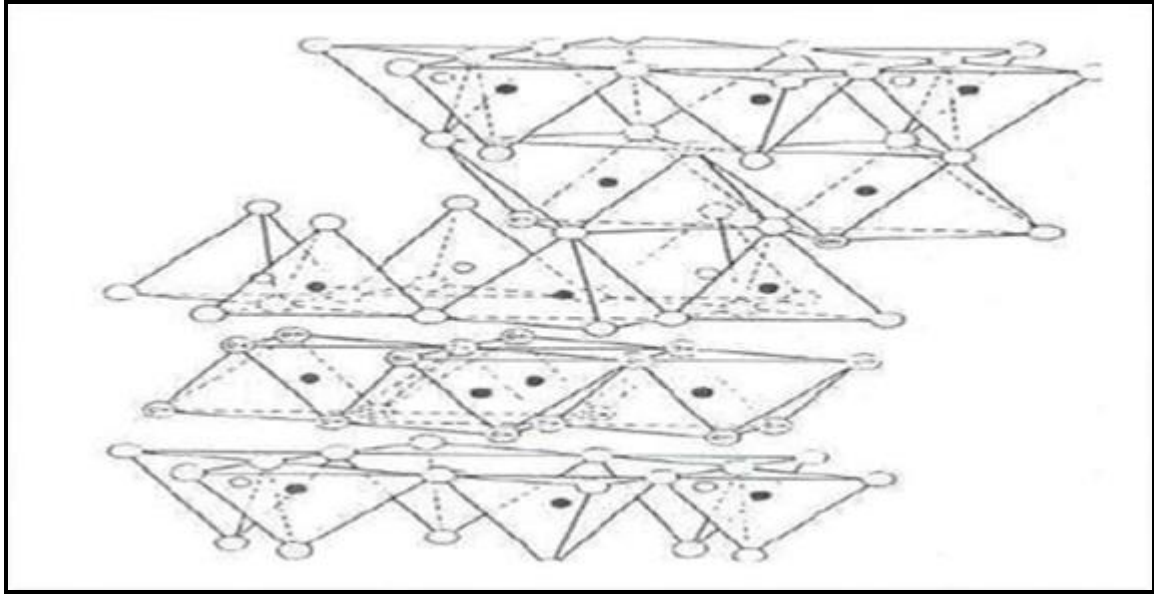
يتميز هذا النوع ببنية يبلغ سمكها حوالي 10 Å، حيث تحيط طبقتان رباعيتا الأوجه بطبقة أوكتاهدريكية مركزية.



الشكل 1-2: مخطط يمثل هيكله الطين من نوع T-O-T. [12]

1-4-3 معادن من النوع TOTO: تتشكل هذه المعادن نتيجة اندماج طبقتين ثمانية الأوجه مع طبقتين

رباعية الأوجه، مما يمنحها مسافة ببنية نموذجية تبلغ حوالي 14 Å. [13]



الشكل 1-3: مخطط يمثل هيكله الطين من نوع T-O-T-O. [12]

1-4-4 معادن الطين متداخلة الطبقات: تتميز ببنية ذات سمك متغير، وهي ناتجة عن مزج منتظم أو

غير منتظم بين أنواع الطين المذكورة أعلاه، مما يمنحها خصائص فيزيائية وكيميائية متباينة. [14]

1-5- أنواع الطين:

تُعد الأنواع المختلفة من الطين ذات أهمية كبيرة في مجال التعدين، حيث تتكون في معظمها من مركبات غير عضوية. وتُشكّل السيليكات المكون الأساسي لجميع أنواع الطمي، بينما تحتوي غالبية أنواع الطين على الألمنيوم والماء. من الناحية الفيزيائية، تتميز هذه المواد بجسيمات دقيقة جدًا ذات بنية صفائحية. يُعرّف الطين بأنه مجموعة من الخامات الثانوية ذات البلورات النانوية، والتي تتألف أساسًا من سيليكات الألمنيوم المميّهة. ويمكن التمييز بين أنواعه وفقًا لتركيبها الكيميائي، وبنيتها البلورية، وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

وتنقسم الأنواع الرئيسية للطين إلى ثلاثة أصناف أساسية، تتميز بصيغها الكيميائية كما يلي:

– مونتموريلونيت (Montmorillonite): $AL_2(OH)_2Si_4O_{10}$

– إيليت (Illite): $KAL_2Si_3O_{10}(OH)_2$

– كاولينيت (Kaolinite): $AL_2Si_2O_5(OH)_4$

كما تحتوي العديد من أنواع الطين على عناصر مثل الصوديوم، البوتاسيوم، المغنيسيوم، والكالسيوم، بالإضافة إلى آثار من معادن أخرى [15].

الجدول 1-2- أنواع المعادن الطينية و مساحته السطحية والسعة التبادلية [16]

المعدن (Minéral)	المساحة السطحية الداخلية (Surface interne) (m ² /g)	المساحة السطحية الخارجية (Surface externe) (m ² /g)	المساحة السطحية الكلية (Surface totale) (m ² /g)	السعة التبادلية الكاتيونية (CEC) (مكافئ/100غ) (méq/100g)
الكاولينيت (Kaolinite)	0	10-30	10-30	5-15
الإيليت (Illite)	20 - 55	80-120	100-175	10-40

السمكتيت (Smectites)	600 - 700	80	700 - 800	80-150
الفيرميكليت (Vermiculite)	700	40 - 70	760	100- 150
الكلوريت (Chlorite)	-	100- 175	100-175	10-40

1-6- المعادن الرئيسية المرتبطة بالطين:

1-6-1- الكربونات :

تتواجد الكربونات في التربة بشكل رئيسي على هيئة كالكسيت ($CaCO_3$) أو دولوميت $CaMg(CO_3)_2$ ، وهي تلعب دورًا جوهريًا في توازن خصائص التربة الكيميائية، إذ تتحكم عملية ذوبانها جزئيًا في درجة الحموضة (pH)، حيث يؤدي تركيزها المرتفع إلى زيادة قلوية التربة، مما يساهم في تحسين عمليات التثبيت المختلفة.

بالإضافة إلى ذلك، توفر أسطح الكربونات مواقع نشطة لحدوث امتزاز الأيونات المعدنية، والذي يمكن أن يحدث عبر عدة آليات، منها: [17]

1-6-2- الترسيب:

هو عملية تتحول فيها المادة من طور مذاب (في محلول) إلى طور صلب. يحدث هذا عندما تتجاوز تركيزات الأيونات في المحلول حد الإشباع، فتصبح غير قادرة على البقاء مذابة. عندها تبدأ البلورات بالنمو لتشكيل جسيمات صلبة (راسب).

1-6-3- الامتزاز:

هو عملية فيزيائية أو كيميائية يتم فيها تجاذب الأيونات أو الجزيئات من المحلول (الطور السائل) إلى سطح مادة صلبة دون أن تدخل إلى داخل المادة. يعني أن الأيونات لا تترسب أو تتفاعل لتكوين راسب، بل تلتصق بسطح المادة الصلبة (مثل الفحم النشط، أو سطح المعادن).

1-6-4 - الإمتزاز:

حيث تتغلغل الأيونات المعدنية إلى داخل البنية الصلبة للمعادن الكربوناطية. على عكس الامتزاز السطحي التقليدي، فإن هذه العملية لا تقتصر على تراكم الأيونات على السطح، بل تمتد لتشمل اندماج الكاتيونات المعدنية داخل البنية البلورية للكربونات، مما يؤثر على خصائصها الكيميائية والفيزيائية. [18]

1-6-5 - السيليكا:

السيليكا من أكثر المعادن انتشارًا في البيئة الطبيعية، حيث تتواجد إما في شكلها البلوري، مثل الكوارتز Quartz والكريستوباليت Cristobalite، أو في شكلها غير المتبلور. ورغم تعدد أشكالها، فإنها تظهر غالبًا ككوارتز ضمن مكونات الطين. وتتميز جزيئات السيليكا بحجم أكبر بكثير من جزيئات الطين. إذ يتراوح قطر الحبيبة بين 20 و60 ميكرومتر، مما يمنحها تأثيرًا واضحًا على تعزيز مقاومة التربة من الناحية الميكانيكية.

عند تعرضها للرطوبة، تتشكل مجموعات الهيدروكسيل على سطح السيليكا، مما يتيح لها امتصاص الكاتيونات المعدنية من خلال الامتزاز الفيزيائي والكيميائي. ومع ذلك، فإن السيليكا البلورية تمتلك سطحًا أقل تفاعلية مقارنةً بمواد أخرى موجودة في التربة، مثل الطين وأكاسيد الحديد والمنغنيز غير المتبلورة، الأمر الذي يقلل من قدرتها على احتجاز الكاتيونات المعدنية. [17]

1-7-7 - الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين

1-7-1 - القدرة على الامتصاص والامتزاز:

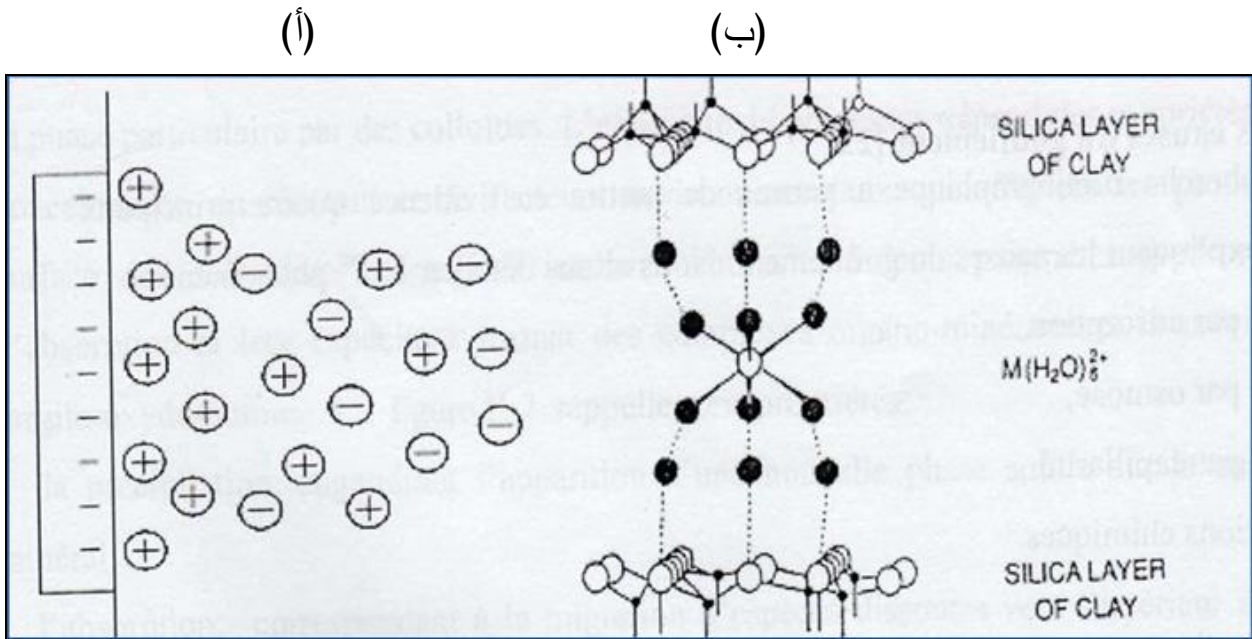
تختلف أنواع الطين في خصائصها المتعلقة بامتزاز الجزيئات وامتصاص السوائل، ويرتبط ذلك بشكل وثيق بنوعية البنية البلورية التي تمتلكها. فالطين ذو البنية الليفية، والتي تتكون من ألياف دقيقة مرتبة بشكل خيطي، يتميز بمسامية عالية ومساحة سطح كبيرة، مما يمنحه قدرة فائقة على امتصاص السوائل، حيث يمكنه احتجاز كميات تعادل نحو 40% من وزنه الجاف، أما الطين ذو البنية الطبقية، فيتكون من صفائح مكدسة فوق بعضها، مما يجعله أكثر كفاءة في عملية الامتزاز، إذ يوفر سطحًا واسعًا يسمح بالتقاط واحتجاز الجزيئات والمواد المختلفة بفعالية. [19]

1-7-2- خاصية الانتفاخ:

أظهرت دراسة الخصائص المعدنية لبعض أنواع الطين التي تتميز بروابط ضعيفة بين الطبقات حيث يمكنها امتصاص جزيئات الماء داخل بنيتها، مثل المونتموريلونيت وبعض أصناف الكلوريت. عندما يتغلغل الماء خلال البنية الداخلية لهذه الأنواع من الطين، فإنه يتوزع في طبقات دقيقة مكونة انتفاخًا داخليًا وتباعدا بين الطبقات، والذي يمكن أن يكون معتبرا رغم صغر نطاقه الجزيئي. في المقابل، هناك أنواع أخرى من الطين مثل (لكاولينيت) يكون فيها الانتفاخ بين الجسيمات فقط، حيث يتجمع الماء حول الجسيمات دون التغلغل إلى داخلها. بشكل عام، يظل الانتفاخ بين الجسيمات محدودًا مقارنة بالانتفاخ الداخلي، لكنه يؤثر على جميع أنواع الطين بدرجات متفاوتة. [20]

1-7-3- الخصائص الغروانية:

تُعتبر الخصائص الغروانية من العوامل المهمة في عمليات تنقية الطين، نظرًا بوجود شحنات سالبة على سطح جزيئات الطين. وتتمثل هذه الخاصية في تكوّن طبقة مزدوجة من الأيونات القابلة للذوبان في الماء، ذات شحنات معاكسة، تحيط بكل حبة من حبيبات الطين، كما هو موضح في الشكل [21]



الشكل 4- (أ): الطبقة المزدوجة غوي-تشابمان (ب): انتقال العناصر الغروية [21]

1-7-4 الكاتيونات المعادلة وقدرة التبادل الكاتيوني

أ- دور الكاتيونات المعادلة:

تؤثر التفاعلات بين الأيونات و سطح السميكيتات بشكل مباشر على قدرة التبادل الكاتيوني، حيث تعمل بعض الأيونات على معادلة الشحنة الدائمة للطين. [22]
تصنف الكاتيونات المعادلة إلى فئتين رئيسيتين:

كاتيونات تعزز التشتت العالي للطين القابل للترطيب مثل المونتموريلونيت، وتشمل: Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Ag^+ كاتيونات تحدّ من قدرة الطين على الترطيب إلى عدد محدود من الطبقات المائية (2-4 طبقات)، ومنها:
 Ba^{2+} ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Cs^+

هناك علاقة مباشرة بين انتفاخ الطين وترطيب الكاتيونات، حيث يمكن ترتيب الكاتيونات حسب تناقص طاقتها الترطيبية على النحو التالي:



الكاتيونات Li^+ و Na^+ تؤدي إلى أعلى تشتت، بينما Ca^{2+} و Cs^+ تقيّد عملية الترطيب.

الكاتيون K^+ يمتلك خصائص متغيرة، حيث يمكن أن يتصرف أحياناً مثل Na^+ وأحياناً مثل Ca^{2+} وجود بعض المعادن أو الكاتيونات ذات القطر الأيوني الكبير قد يؤثر سلباً على قدرة الطين على الانتفاخ بين الطبقات. [23]

ب - السعة التبادلية الكاتيونية (CEC)

تتميّز المواد الطينية بقدرتها على تثبيت الكاتيونات الموجودة في المحاليل المحيطة بها بطريقة قابلة للعكس (قابلة للتبادل).

السعة التبادلية الكاتيونية (CEC) تُعبّر عن عدد الشحنات السالبة القادرة على تثبيت الكاتيونات بهذه الطريقة. وتُعبّر عنها بوحدة السنتيمول لكل كيلوغرام، والتي تُترجم في نظام الوحدات الدولي إلى ميلي مكافئ لكل 100 غرام من المادة (meq/100g).

لا يمكن حدوث تبادل الكاتيونات إلا إذا كانت هذه الكاتيونات مثبتة بواسطة روابط ضعيفة على الأسطح الخارجية أو الداخلية (منطقة ما بين الصفائح) لبلورات الطين [21].

ج-المساحة السطحية:

المساحة السطحية هي إحدى الخصائص الأساسية للطين، حيث تحدد مدى قدرة السطح على الامتزاز واحتجاز الملوثات.

من بين الطرق الشائعة لقياس هذه الخاصية، طريقة (BET (Brunauer, Emmet and Teller التي تعتمد على قياس كمية غاز غير قطبي (N_2, Ar) يمتز على سطح المادة.

تعتمد هذه الطريقة على نظرية الامتزاز متعدد الطبقات وفقاً لنظرية لانغمير، حيث يتم استخدام الازوت كغاز معياري، ويتم إجراء القياسات عند -196 درجة مئوية. [24]

تتكون المساحة السطحية الكلية من مجموع المساحة الداخلية والخارجية لجسيمات الطين.

تختلف القيم المقاسة للمساحة السطحية باختلاف نوع الطين، وهي موضحة في الجدول (1-2-)

1-8- مجالات استخدام الطين:

1- البناء والتشييد:

يُعدّ كل من الطين والطوب من المواد الأساسية المستخدمة في قطاع البناء، إذ يتكوّن الطوب بشكل كامل تقريباً من مواد أرضية طبيعية، تشمل الطمي، الصلصال، والتربة الانتقائية ذات الحبيبات الدقيقة، وتُسهّم المعادن الطينية الموجودة في الصخور الجيرية الطبيعية، أو في أنواع محددة من الصلصال والصخور الطينية الجيرية كالصخر الزيتي، في تركيب التربة الغنية بالعناصر المعدنية. وتختلف خصائص هذه التربة تبعاً لنوع المعادن الطينية، التي قد تحتوي على عناصر قاعدية أو أرضية نادرة. وفي سياق صناعة الأسمنت البورتلاندي، يُعتبر معدن الكاولينايت الأنسب والأكثر كفاءة لإنتاج الأسمنت الأبيض، وذلك بفضل خصائصه الفيزيائية والكيميائية الملائمة لعمليات التصنيع.

2- الصناعة الزراعية:

يتم استخدام طين الفلوجوبايت، الإيليت، والغالكونيت كإضافات معدنية في الأسمدة لتحسين خصوبة التربة وزيادة إنتاج المحاصيل الغنية بالبوتاسيوم. كما يتم استخدام الطين كمادة مخففة في الأسمدة الكيميائية لضبط التركيز الأمثل للعناصر المغذية. إضافة إلى ذلك، يُستخدم الصلصال المكون من المونتموريلونايت والكاولين في تصنيع المبيدات الحشرية كعامل لتحسين توزيع المادة السامة وضمان امتصاص النباتات للمبيد.

الأعلاف الحيوانية:

يُضاف الفيرميكوليت والمونتموريلونايت إلى الأعلاف الحيوانية، خاصة تلك الموجهة للدواجن والماشية والحيوانات الأخرى.

3- صناعة النسيج والورق:

يستخدم الطين في صناعة النسيج كحشو وتحجيم ودعم للأقمشة من مختلف الأنواع. يعتبر الكاولينيت، ذو الحبيبات الدقيقة جداً (5-2 ميكرون)، من أفضل المواد لملء المنسوجات والأوراق.

4- الصناعة الدوائية:

استخدم الطين، خاصة الكاولين، منذ القدم في العديد من العلاجات التقليدية مثل ترطيب الشعر، وقد تم اكتشاف خصائصه مثل النعومة، التشتت، التبلور، والامتصاص. يدخل الطين في صناعة الأدوية الممتازة في الأمعاء وبعض التطبيقات العلاجية الأخرى، كما يستخدم المونتموريلونايت والكاولين في تصنيع المعاجين والمرامح وكمربطات للجسم.

5- صناعة السيراميك:

يعد الطين (الصلصال) مادة أساسية في تصنيع العديد من المنتجات الخزفية مثل:

- مواد البناء الخزفية (الطوب، الأنابيب، التركيبات الصحية).

- السيراميك المحلي (الأواني المنزلية والمزهريات).

- السيراميك الكيميائي والتقني (أدوات المستشفيات وأجهزة التحمل للأحماض).

- السيراميك في الصناعة الكهربائية (العوازل الكهربائية وفرش المحركات).

- السيراميك في تطبيقات متخصصة مثل فوهات الطائرات النفاثة.

6- النفايات الذرية (المشعة):

يستخدم الطين في معالجة النفايات المشعة، حيث يعمل على امتصاص الأيونات وتثبيتها ضد التسرب باستخدام التكلس عند درجات حرارة تفوق 1000°C ، مما يجعل الطين قادراً على ربط المواد المشعة في شكل غير قابل للذوبان.

7- صناعة النفط:

يستخدم البنتونيت، الهاوليسيت، والكاولين كمادة مساعدة في التكسير الحراري للبترول الثقيل، ويستخدم طين البنتونيت في عمليات حفر النفط والغاز. كما يُعزز البنتونيت والكاولين في صناعة المطاط والمواد البلاستيكية المقواة مثل راتنج البوليستر.

8- إنتاج الطلاء:

يتم استخدام أنواع مختلفة من طين الكاولين في صناعة الدهانات، حيث يعزز قدرة الدهانات على التحمل ويساهم في تكوين سطح فيلم ذو خصائص مميزة سواء من حيث اللمعان أو الملمس المسطح.

9- في مجال البيئة:

يعتبر الطين من المواد الفعالة في مواجهة مشكلات التلوث البيئي، ويزداد استخدامه في هذا المجال بشكل ملحوظ. من أبرز تطبيقاته [25، 26]:

- استخدامه في معالجة التربة الملوثة، حيث يسهم في امتصاص النظائر المشعة مثل اليورانيوم²³⁷، خاصة بعد حادثة تشيرنوبيل.

- دوره في التفاعل مع المبيدات الحشرية والعناصر المعدنية الموجودة في التربة.

- استخدامه كحاجز فعال لمنع تسرب المواد في مواقع دفن النفايات. [27]

الفصل الثاني: الإمتزاز

تمهيد

- 1- الخلفية التاريخية
- 2- تعريف الإمتزاز
- 3- أنواع الامتزاز
- 4- الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي
- 5- العوامل المؤثرة على الامتزاز
- 6- آلية الامتزاز
- 7- الدراسة التارموديناميكية للإمتزاز
- 8- أهمية الإمتزاز

تمهيد

يُعد الامتزاز من الظواهر الفيزيائية والكيميائية الهامة التي تلعب دورًا أساسيًا في العديد من العمليات الطبيعية والصناعية. ويُعرف الامتزاز بأنه العملية التي يتم فيها تراكم جزيئات مادة معينة (غاز أو سائل) على سطح مادة صلبة أو سائلة دون أن تخرقها، ويحدث ذلك نتيجة لقوى تجاذب بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة المازة.

وتكمن أهمية الامتزاز في تنوع تطبيقاته، فهو يُستخدم على نطاق واسع في مجالات تنقية المياه والهواء، والصناعات الكيماوية، والتخلص من الملوثات، وإنتاج الطاقة، وصناعة الأدوية. كما يُعد أساسًا لتقنيات متقدمة مثل الكروماتوغرافيا والتحفيز السطحي.

وتتأثر عملية الامتزاز بعدة عوامل، منها طبيعة سطح المادة المازة، ودرجة الحرارة، وضغط الغاز أو تركيز السائل، إضافة إلى نوع المادة الممتزة. وتنقسم هذه الظاهرة إلى نوعين رئيسيين: الامتزاز الفيزيائي، الذي يحدث بفعل قوى فان دير فالس، والامتزاز الكيميائي، الذي يعتمد على تكوين روابط كيميائية بين السطح الماز والمادة الممتزة.

إن دراسة الامتزاز وفهم آلياته تمثل مفتاحًا لتطوير حلول فعالة في مجالات البيئة والصناعة، مما يجعله موضوعًا ذا أهمية متزايدة في الأبحاث العلمية الحديثة.

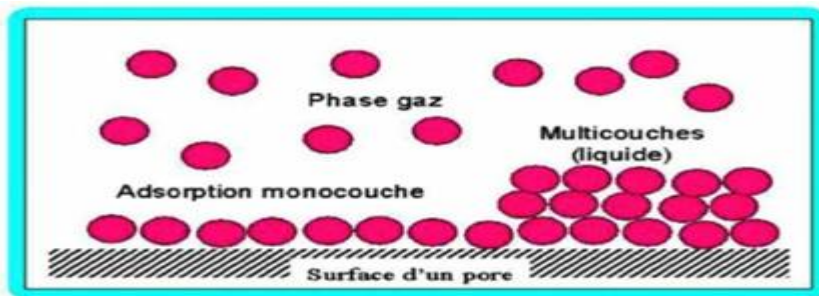
II - 1- الخلفية التاريخية:

تم التعرف على قدرة المواد الصلبة المسامية على احتجاز كميات متفاوتة من الغازات القابلة للتكاثف منذ العصور القديمة. ففي عام 1777، لاحظ فونتانا (FONTANA) أن الفحم، بعد تعرضه لعملية التكليس (تفحيم) والتبريد، يمتلك القدرة على امتزاز كميات تفوق حجمه بعدة مرات من مختلف الغازات [28]. أما مصطلح "الامتزاز"، فقد تم استخدامه لأول مرة عام 1881 من قبل كايزر (KAYZER) لوصف ظاهرة تجمع جزيئات الغاز على سطح مادة صلبة، وذلك للتمييز بينها وبين "الامتصاص"، الذي يشير إلى تغلغل جزيئات الغاز داخل المادة الصلبة دون أي تفاعل كيميائي معها [28]. عندما تقترب ذرة أو جزيء من سطح معين، فإنها تتعرض لقوى جذب قد تؤدي إلى ارتباطها بهذا السطح، مما يؤدي إلى حدوث ظاهرة الامتزاز [29]. ومع تزايد مستويات التلوث في مصادر المياه الطبيعية، تبرز عمليات الامتزاز كحل واعد لتحسين جودة مياه الشرب، ومن المتوقع أن تشهد تطبيقاً أوسع في المستقبل [30].

II - 2- تعريف الإمتزاز:

الامتزاز هو عملية تراكم مادة معينة على سطح الفاصل بين طورين (مثل غاز - صلب، سائل - سائل، سائل - صلب)، وتحدث هذه الظاهرة نتيجة للقوى الجزيئية التي تعمل على جذب المكونات بين الأطوار المختلفة، وهذه القوى قد تتنوع في نوعها وقوتها. يُعرف السطح الذي يجذب مكونات الطور الآخر باسم "المادة المازة" (Adsorbant)، بينما تُسمى الجزيئات التي يتم امتصاصها على هذا السطح "المادة الممتزة" (Adsorbat) . [31]

يتوقف حدوث الامتزاز على سطح صلب على الخصائص الهيكلية والتركيبية لهذا السطح، مثل عدد وشكل المسامات، بالإضافة إلى طبيعة الوظائف السطحية الموجودة عليه. العملية المعاكسة للامتزاز تعرف بـ "التحليل" (Desorption)، وهي عملية تحرير الجزيئات أو الذرات الممتزة من السطح الماز. [32].



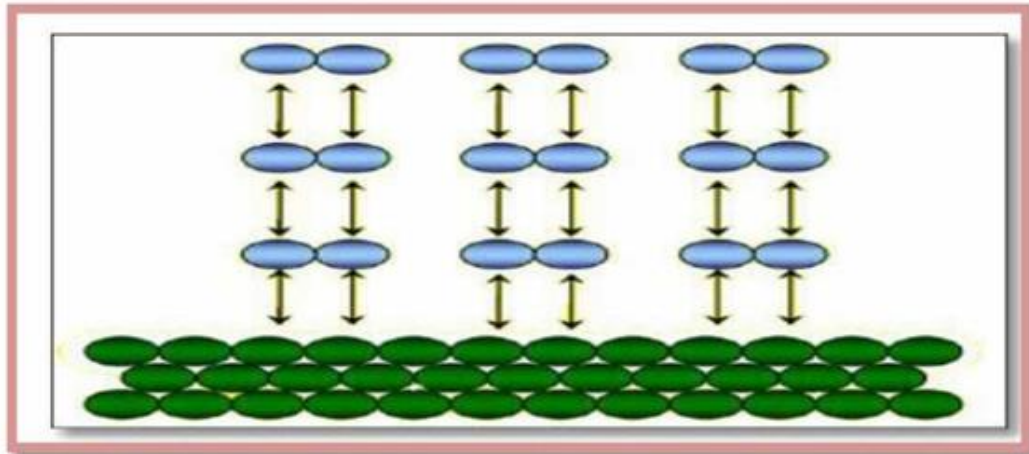
شكل رقم: II - 1 : رسم تخطيطي مبسط يمثل ظاهرة الإمتزاز. [33]

II - 3 - أنواع الامتزاز:

يتم تصنيف الامتزاز بناءً على طبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب ومدى قوتها [34]. فقد تكون هذه القوى ضعيفة مثل قوى فان دير فالس، أو قوية مثل الروابط الكيميائية، إلى جانب التأثيرات المرتبطة بالنشاط الإلكتروني للسطح. وبناءً على ذلك، يُقسم الامتزاز إلى نوعين رئيسيين [35]:

1- الامتزاز الفيزيائي:

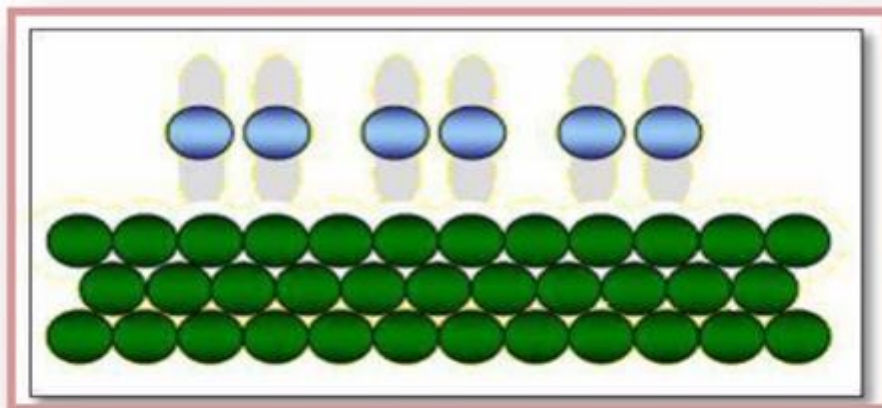
يعرف الامتزاز الفيزيائي أيضًا باسم الامتزاز الطبيعي، وتكون القوى المسؤولة عنه من نوع قوى فان دير فالس (Vander Waals) [36]. يحدث هذا النوع من الامتزاز نتيجة تفاعل ضعيف ناتج عن قوى جذب غير كيميائية بين المادة المازة والمادة الممتزة. في هذه الحالة، لا يكون السطح نشطًا كيميائيًا بشكل كافٍ، مما يُنتج ارتباطًا ضعيفًا مع الجزيئات الممتزة [37].



الشكل II - 2: مخطط يوضح الامتزاز الفيزيائي [38]

2- الامتزاز الكيميائي:

ويطلق عليه أيضًا الامتزاز النشط، ويحدث على الأسطح الفعالة التي تحتوي على مواقع نشطة غير مشبعة إلكترونيًا [39]. في هذا النوع من الامتزاز، تكون قوى الارتباط الكيميائي قوية، وتتجاوز في شدتها قوى فان دير فالس، وقد تأخذ شكل روابط تساهمية أو أيونية بين الجزيئات الممتزة وسطح المادة المازة [40].



الشكل II - 3 : مخطط يوضح الامتزاز الكيميائي . [35]

II - 4 - الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي:

- يتميز الامتزاز الكيميائي بكونه أكثر طاقة من الامتزاز الفيزيائي، إذ تكون حرارة الامتزاز في الحالة الكيميائية أعلى بكثير من نظيرتها الفيزيائية.
- يحدث الامتزاز الفيزيائي عادةً عند درجات حرارة قريبة من أو أقل من درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب، في حين أن الامتزاز الكيميائي يتطلب درجات حرارة مرتفعة تفوق درجة غليان المادة الممتزة.
- يتطلب الامتزاز الكيميائي طاقة تنشيط لحدوث التفاعل، بينما لا يحتاج الامتزاز الفيزيائي إلى ذلك.
- يتميز الامتزاز الكيميائي بانتقائيته، حيث يحدث فقط في ظل شروط معينة، بينما لا يتمتع الامتزاز الفيزيائي بهذه الخصوصية، مما يجعله أكثر عمومية.
- يؤدي الامتزاز الكيميائي إلى تكوّن طبقة أحادية فقط من المادة الممتزة على السطح الماز، في حين يمكن للامتزاز الفيزيائي أن يشكل أكثر من طبقة، وذلك في ظل ظروف ضغط ودرجة حرارة مناسبة.
- يعتمد الامتزاز الكيميائي على تكوين روابط كيميائية بين المادة الممتزة والسطح الماز، بينما يعتمد الامتزاز الفيزيائي على قوى تجاذب ضعيفة من نوع فان دير فالس.
- سرعة الامتزاز في الامتزاز الفيزيائي تكون كبيرة، في حين أن الامتزاز الكيميائي يتم بوتيرة أبطأ. [41]

الجدول(II-1): خصائص الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي[42].

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندر فالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبياً، حيث تنكسر الروابط عند درجات حرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة.	يتطلب درجات حرارة مرتفعة نسبياً، وقد تكون قريبة أو أعلى من درجة غليان المادة الممتزة لتفعيل التفاعل.
طاقة التنشيط	لا يحتاج إلى تنشيط	يحتاج إلى تنشيط
الحركية	سريع ومستقل عن درجة الحرارة	بطيء جداً
نوع التكوين	تكوين أحادي ومتعدد الطبقة	تكوين أحادي الطبقة
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات المحفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات
الطاقة المطبقة	ضعيفة	مرتفعة جداً

II-5- العوامل المؤثرة على الامتزاز :

تتأثر عملية الامتزاز بعدة عوامل تتحكم في التوازن بين المادة المازة والمادة الممتزة، ومن أبرز هذه العوامل:

1- طبيعة المادة الممتزة:

وفقاً لقاعدة Lundelius، فإن انخفاض ذوبانية المادة في المذيب يؤدي إلى زيادة قابليتها للامتزاز. ولكي تتم عملية الامتزاز، يجب أولاً كسر الروابط التي تربط الجزيئات بالمذيب. [29]

2- طبيعة المادة المازة:

عند الفحص المجهرى، يظهر أن جميع الأسطح الصلبة، حتى تلك التي تبدو ملساء مثل البلورات، تحتوي على خشونة مجهرية. ولذلك، يمكن اعتبار أي مادة صلبة كمادة مازة محتملة، ولكن تختلف قدرتها على الامتزاز تبعاً لطبيعتها وخصائصها البنوية [29]. ومن العوامل التي تؤثر على قدرة المادة المازة:

- الوظائف السطحية مثل الحامضية والقاعدية، بالإضافة إلى الشحنات الكهربائية.

- حجم المسام وتوزيعها، حيث تؤثر على سهولة امتصاص الجزيئات الممتزة.

- المساحة السطحية النوعية، التي تتراوح عادةً بين 600 إلى 1500 م²/غ، وتلعب دوراً رئيسياً في تحديد كفاءة الامتزاز.

3-المساحة السطحية النوعية:

تعرف المساحة السطحية النوعية بأنها إجمالي مساحة سطح المادة لكل وحدة كتلة، وتقاس بـ (م²/غ). ويزداد الامتزاز بزيادة هذه المساحة. [29]

يعتمد هذا العامل على عدة جوانب، منها:

- المساحة الهندسية للسطح.

- وجود الشقوق، والنتوءات، والمسام، والعيوب البنيوية الأخرى.

- حجم الجزيئات المازة، حيث يؤدي تقليل حجمها إلى زيادة المساحة السطحية المتاحة للتفاعل.

4-الرقم الهيدروجيني (pH):

يصل الامتزاز إلى ذروته عند النقطة الكهروضوئية المتعادلة، حيث تكون التفاعلات بين المادة المازة وجزيئات الماء في حدها الأدنى. كما أن الجزيئات المتعادلة تكون أكثر عرضة للامتزاز مقارنة بالمشحونة. [29]

يلعب الرقم الهيدروجيني دورًا مهمًا في خصائص الامتزاز، حيث تتحقق أفضل النتائج عند قيم pH المنخفضة، خاصةً عند التعامل مع المركبات الحمضية. [29]

5-درجة الحرارة :

نظرًا لأن الامتزاز عملية طاردة للحرارة، فإن كفاءته تزداد عند درجات الحرارة المنخفضة. كما أن سرعة الامتزاز تتبع سلوكًا يتوافق مع معادلة Arrhenius، حيث تؤثر درجة الحرارة على معدل الامتزاز بشكل كبير. [29]

6-حالة الخلائط:

يمكن أن يؤثر وجود مزيج من المواد على الامتزاز، سواء بزيادة كفاءته أو بإعاقة حدوثه. ويعود ذلك إلى تأثير المركبات الأخرى في المحلول على استقرار المادة الممتزة، حيث يمكن أن تحتفظ بها أو تطردها من سطح المادة المازة. وتبقى هذه الظاهرة أحد الجوانب غير المفهومة بشكل كامل في نظرية الامتزاز [29].

7-القطبية :

تميل الجزيئات القطبية إلى التفاعل إما مع المذيب أو مع المادة المازة ذات القطبية الأعلى.

في المحاليل المائية، يكون امتزاز المركبات العضوية ذات الذوبانية المحدودة، مثل الهيدروكربونات والمركبات الكلورية والفينولات، أكثر فاعلية عند استخدام المواد المازة الكارهة للماء، مثل الكربون المنشط

والبوليمرات المسامية. في المقابل، يقل الامتزاز بشكل كبير عند استخدام المواد المازة المحبة للماء مثل هلام السيليكا و الألومينا [43].

8-المسامية :

تعتمد المسامية على توزيع أحجام المسام داخل المادة المازة، حيث تعكس بنيتها الداخلية، خاصة في المواد التي تحتوي على مسام دقيقة [44].

II-6- آلية الامتزاز :

1-دراسة الامتزاز :

عند تعرض غاز ما لعملية الامتزاز على سطح صلب عند درجة حرارة ثابتة، يحدث توازن بين كمية الغاز الممتزة على السطح والكمية التي تبقى في الحالة الغازية. في هذه الحالة، تعتمد كمية الامتزاز على ضغط الاتزان للغاز غير الممتز. مع زيادة الامتزاز، يتغير الضغط ليصل إلى قيمة جديدة تتوافق مع الكمية الإضافية الممتزة عند نفس درجة الحرارة. ومن هنا، تتشكل مجموعة من ضغوط الاتزان المختلفة التي ترتبط بكميات الامتزاز المتتابعة على السطح.

يُطلق على العلاقة التي تربط بين كمية الامتزاز وضغط الاتزان عند درجة حرارة ثابتة اسم "الأيزوثيرم". ومع ذلك، يمكن أن يواجه قياس ضغط الاتزان بعض الصعوبات، لا سيما في حالات الامتزاز الكيميائي، حيث قد يكون ضغط الاتزان منخفضًا جدًا، بالإضافة إلى احتمال حدوث تفكك للجزيئات الممتزة، خاصة عند درجات الحرارة المرتفعة.

يوفر تحليل الأيزوثيرم معلومات قيمة حول طبيعة عملية الامتزاز. كما أن دراسة كيفية تغيره مع درجة الحرارة تساعد في تحديد القيم الترموديناميكية المرتبطة بهذه العملية [45].

في حالة الامتزاز الكيميائي، عادةً ما يحدث التفاعل على سطح المادة المازة عند درجة حرارة معينة حتى يتم تغطيته بالكامل بالمادة الممتزة، مع افتراض عدم حدوث اندماج (Incorporation) داخل المادة الصلبة. أما في الامتزاز الفيزيائي، فقد يستمر تشكل طبقات من الجزيئات الممتزة فوق السطح، بحيث تتكون طبقة بسمك عدة جزيئات.

تعد حركية الدقائق الممتزة من العوامل المهمة في تحديد طبيعة الامتزاز، حيث يمكن أن تكون الجزيئات الممتزة إما حرة الحركة على السطح أو مقيدة في مواقع الامتزاز. عندما تكون الجزيئات الممتزة قابلة للحركة، فإنها تتصرف على السطح كما لو كانت غازًا يمكنه التحرك في بعدين. في المقابل، فإن الامتزاز بطبقة

أحادية له أهمية خاصة، حيث يقلل من احتمالية تفاعل الجزيئات الممتزة مع بعضها البعض عند تغطية السطح بشكل منخفض، مما يؤدي إلى توزيع منتظم للجزيئات الممتزة على السطح.

2- سعة الامتزاز :

تشير سعة الامتزاز إلى كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة أو حجم من المادة المازة. تتأثر هذه السعة بعدة عوامل، من بينها تركيز المادة الممتزة في الطور السائل، درجة الحرارة، والشروط التجريبية مثل الأس الهيدروجيني.

يتم عادةً تمثيل بيانات الامتزاز من خلال رسم الأيزوثيرم، حيث يتم توضيح العلاقة بين كمية المادة الممتزة والتركيز عند درجة حرارة ثابتة. كما يمكن التعبير عن سعة الامتزاز بطرق أخرى، مثل الأيزوثيرم (Isotherme) أو العلاقة التماثلية للضغط (Isobars)، والتي تعتمد على تحليل كمية المادة الممتزة كدالة لدرجة الحرارة عند تراكيز وضغوط جزيئية مختلفة [46].

بشكل عام، تزداد سعة الامتزاز للمادة المازة مع زيادة مساحتها السطحية، حيث تتوفر المساحة الأكبر على أكبر عدد من المواقع النشطة التي يمكن للجزيئات الممتزة الارتباط بها [47].

تُعد المساحة السطحية مفهوماً نسبياً يُستخدم لوصف مدى تغطية سطح المادة المازة بواسطة المادة الممتزة، ويعتمد هذا على كثافة المادة الممتزة، أبعادها الجزيئية، وطبيعة السطح الماز. ورغم أن القيم المحسوبة للمساحة السطحية توفر مؤشراً على سعة الامتزاز، إلا أنها لا تُعتبر دائماً المعيار المثالي لاختيار المادة المازة، نظراً لتأثر عملية الامتزاز بعوامل أخرى مثل طبيعة الروابط بين الجزيئات ودرجة تفاعل السطح. [48]

3- ثوابت توازن الامتزاز:

أثناء عملية الامتزاز، يؤدي التوازن الديناميكي إلى توزيع المادة الممتزة بين الطور الصلب والطور السائل أو الغازي. ويتم التعبير عن توازن الامتزاز بناءً على طبيعة المادة الممتزة كما يلي:

إذا كانت المادة الممتزة في الطور السائل، يُعبّر عن التوازن من خلال تركيز المادة الممتزة في المحلول.

إذا كانت المادة الممتزة في الطور الغازي، يُستخدم الضغط الجزئي بدلاً من التركيز.

يُعرف مقدار المادة الممتزة على السطح الماز باسم حمل المذاب، والذي يمكن قياسه بوحدات مثل الكتلة، عدد المولات، أو الحجم الممتز لكل وحدة حجم أو وحدة مساحة من المادة المازة.

على عكس الأنظمة المتوازنة الأخرى مثل التوزع بين السائل والبخار أو السائل والسائل، لا توجد نظرية عامة تصف بدقة كيفية انتشار المادة الممتزة على سطح المادة المازة. لذلك، يعتمد فهم هذه العملية على

البيانات التجريبية التي يتم جمعها من خلال دراسة توازن الإمتزاز لمذاب معين أو خليط من المذيبات على سطح المادة الصلبة المازة.

عند إجراء هذه التجارب في درجة حرارة ثابتة، يتم قياس حمل المذاب على السطح الماز عند تركيزات مختلفة للمادة الممتزة في الطور السائل، أو عند قيم مختلفة للضغط الجزئي في حالة الإمتزاز من الطور الغازي. كل مجموعة من هذه القياسات تؤدي إلى الحصول على إيزوثيرم امتزاز مختلف، مما يساعد في فهم طبيعة الإمتزاز على ذلك السطح [49].

II-7- الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز:

تُعد الدراسة الترموديناميكية أداة مهمة لفهم مدى ملاءمة وتلقائية عملية الإمتزاز من الناحية الطاقوية. وتركز هذه الدراسة على حساب كل من التغير في الطاقة الحرة (ΔG)، والتغير في الإنتالبي (ΔH)، والتغير في الإنتروبيا (ΔS)، حيث تُستخلص هذه القيم من ثوابت التوازن المقاسة عند درجات حرارة مختلفة. ويتم حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل باستخدام العلاقة:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [50] \dots (1)$$

حيث:

ΔG° : التغير في الطاقة الحرة (كيلوجول/مول)

R: الثابت العام للغازات

T: درجة الحرارة المطلقة (كلفن)

Kc: ثابت التوزيع (لتر/غرام)

أما التغير في الإنتالبي والإنتروبيا فيمكن تقديرهما من خلال معادلة فان هوف (Van't Hoff) كما يلي.
[50]:

$$\ln k_c = \Delta H/RT + \Delta S/R \quad [50] \dots (2)$$

II-8- أهمية الإمتزاز:

شهدت تطبيقات الامتزاز توسعًا كبيرًا في السنوات الأخيرة، مدفوعة بارتفاع الوعي البيئي وزيادة المتطلبات التنظيمية من حيث الكم والنوع. وقد ساهم التقدم التقني في تطوير وتحضير مواد مازة جديدة ومتنوعة، مما أتاح تنفيذ عدد كبير من التطبيقات الصناعية بكفاءة عالية. حيث تُستخدم هذه التقنية بشكل واسع في صناعات النفط، والأصباغ، والصناعات الغذائية (الزيوت ومنتجات الألبان) إلى جانب العديد من الصناعات الأخرى التي يصعب حصرها. ويمكن القول إن معظم الصناعات المعاصرة، سواء المدنية أو العسكرية، تتضمن بشكل أو بآخر عمليات امتزاز.

يُعتمد على الامتزاز بشكل خاص في عمليات الفصل التي يصعب تحقيقها أو تكون غير فعالة باستخدام الطرق التقليدية كالتقطير أو الامتصاص أو حتى الأنظمة الغشائية الشائعة. ومن أبرز تطبيقات هذه التقنية، معالجة وتنقية المياه، خاصة تلك الناتجة عن العمليات الصناعية أو مياه الصرف، بهدف إزالة الملوثات، وتحسين اللون والطعم والرائحة، والتقليل من المخاطر البيئية الناجمة عن المركبات السامة.

وعلى مر العقود، سعى العديد من الباحثين إلى فهم آلية حدوث عملية الامتزاز بشكل دقيق، الأمر الذي أدى إلى تطوير نماذج رياضية متعددة تُعبّر عن سلوك الامتزاز بصورة شبه تجريبية. ومع تطور أدوات الحوسبة والبرمجيات، أصبح بالإمكان تحليل هذه النماذج رياضياً باستخدام تقنيات التحليل العددي، مما وفر وسيلة فعالة لدراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز دون الحاجة إلى تجارب مطولة أو مضللة. [51].

الخاتمة :

تمثل هذه الدراسة النظرية خطوة أساسية لتحقيق الهدف الرئيس للمذكرة، والمتمثل في فهم الخواص الفيزيائية والكيميائية للطين الطبيعي وتقييم قدرته على امتزاز الملوثات المعدنية. ولتحقيق هذا الهدف، تم التطرق إلى مختلف الجوانب المتعلقة بالطين، بدءًا من نشأته، بنيته، مرورًا بتصنيفه وأنواعه المختلفة، وصولًا إلى خصائصه السطحية التي تؤهله للامتزاز.

كما تناولت الدراسة آلية الامتزاز بمفهومها العام، مع التمييز بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي، وتوضيح العوامل المؤثرة في هذه العملية، إلى جانب استعراض المبادئ الترموديناميكية المرتبطة بها، مما يساهم في فهم أعمق لسلوك الطين كمادة مازة في ظروف مختلفة.

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: تحضير وتحليل العينات

تمهيد

طريقة تحضير الطين الأيوني

طرق التحليل الكيميائي و الكيميائي

إمتزاز الملوث المعدني

تمهيد

بعد التطرق إلى الأسس النظرية المتعلقة بالطين الطبيعي وخصائصه المختلفة، تم تخصيص هذا الجزء لتناول الجانب التطبيقي الذي يهدف إلى تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للطين الطبيعي، بالإضافة إلى اختبار فعاليته كمادة ماصة لأيونات النحاس Cu^{+2} من محاليل مائية.

وذلك بهدف فهم آلية التفاعل بين الطين وأيونات المعدن، وتحديد الظروف المثلى لتحقيق أفضل مردودية في إزالة هذا الملوث من المياه.

III-1 - طريقة تحضير الطين الأيوني:

1. جمع وتجهيز العينات (Collection et préparation des échantillons)

تُعدّ عملية جمع وتحضير العينات مرحلة أساسية في أي دراسة تجريبية، حيث تؤثر بشكل مباشر على دقة النتائج وموثوقية التحاليل الفيزيائية والكيميائية.

1.1. اختيار موقع الجمع:

تم اختيار موقع استخراج العينة وفق معايير علمية محددة، في منطقة مشونش الواقعة شمال شرق ولاية بسكرة، والتي تحتوي على ترسبات طينية طبيعية معروفة. تم تجنب المناطق القريبة من مصادر التلوث الصناعي أو الزراعي. كما جرى توثيق الخصائص الجغرافية والجيولوجية للموقع، بما في ذلك نوع التربة وظروف المناخ وقت الجمع، لضمان ربط خصائص العينة بمصدرها الجيولوجي بدقة.

III-2 - التحضير والمعالجة الأولية للطين الطبيعي:

خضع الطين الخام المستعمل في هذه الدراسة لسلسلة من المعالجات المبدئية بهدف تحضيره للتحاليل الفيزيائية والكيميائية والتطبيقات التجريبية. بعد الجمع الميداني من منطقة مشونش، نُقلت العينات في أوعية نظيفة إلى المخبر لتفادي التلوث الخارجي. ثم أُزيلت الشوائب الفيزيائية مثل الحصى وبقايا النباتات من خلال الغريلة اليدوية والغسل المتكرر بالماء المقطر، بما يضمن نقاوة العينة.

1. ضبط pH أثناء التنظيف:

قد يحتوي الطين على شوائب حساسة لتغيرات pH، مما يستدعي ضبط هذا الأخير أثناء التنظيف. يُستخدم محلول منظم مناسب لمنع حدوث تغيرات حادة في pH، ما يساعد في الحفاظ على استقرار التركيب الكيميائي للطين.

2. تحسين إزالة الشوائب العضوية أو المعدنية:

- بعض الأيونات أو المواد العضوية تكون أكثر قابلية للإزالة عند pH معين.

- المحلول المنظم يساعد على ضبط البيئة الكيميائية المثالية لذلك.

III-3 - طريقة التحضير:

1. المواد المستعملة:

الطين الطبيعي: تم جمع عينة الطين من منطقة (مشونش تقع شمال شرق ولاية بسكرة).

الماء المقطر: استخدم في جميع مراحل التحضير والغسل.

الملوث العضوي: (سلفات النحاس.)، تم تحضيره بتركيزات مختلفة حسب الحاجة.

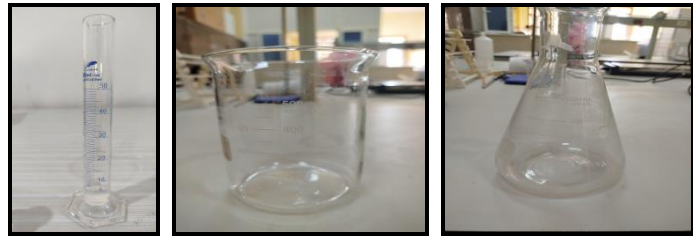
مواد كيميائية أخرى: (NaCl ;HCL ;Cu) .

2. الأجهزة المستخدمة:

مقياس pH .

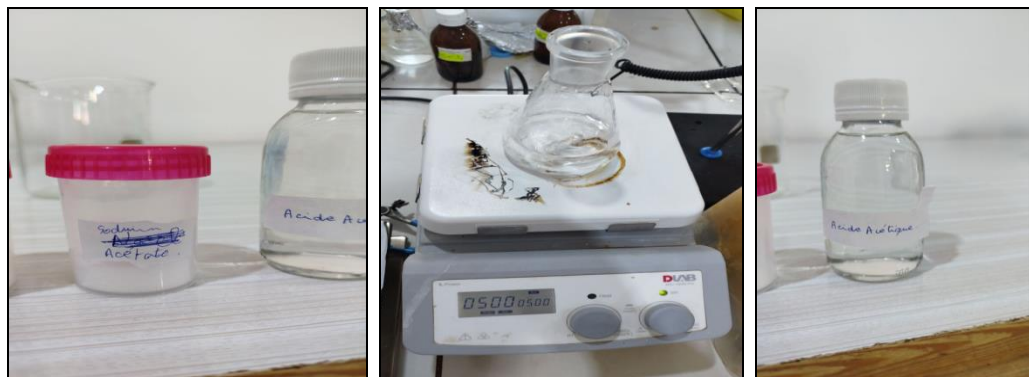
فرن تجفيف بدرجة حرارة (الذكري القيمة).

ميزان إلكتروني، بياشر وأنايبب زجاجية، خلاط مغناطيسي...



في البداية قمنا بتحضير محلول منظم (buffer solution)، المكون من أسيتات الصوديوم

(CH₃COONa) وحمض الأسيتيك (CH₃COOH) .

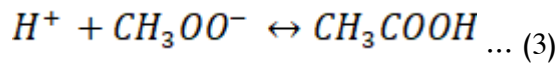


3. الخطوات العملية لتحضير المحلول:

توزن 68 غرامًا من أسيتات الصوديوم (CH_3COONa) بدقة. ثم تُوضع في كأس بيشر يحتوي على حوالي 100 مل من الماء المقطر، يُحرك جيدًا حتى الذوبان الكامل. نضيف حجم من حمض الأسيتيك المركز باستخدام سحاحة أو أسطوانة مدرجة. بعدها يُضاف إلى المحلول المحتوي على أسيتات الصوديوم ببطء مع التحريك. بعد ذلك نكمل بالماء المقطر حتى يصل الحجم الكلي إلى 400 مل. ثم يُمزج المحلول جيدًا حتى يصبح متجانسًا.

إن الهدف الأساسي من استخدام هذا المحلول هو التحكم في قيمة pH أثناء تعديل الطين (خصوصًا في التعديل الكيميائي أو أثناء تجربة الامتزاز). كما يساعد في إزالة الكربونات من المحلول.

التفاعل الأساسي الذي يحدث هو:



وجود CH_3COO^- من أسيتات الصوديوم يقلل من تأين حمض الأسيتيك ويُبقي pH ثابتًا حتى عند إضافة حمض أو قاعدة بكميات صغيرة.

يمكنك استخدام معادلة هندرسون-هاسلبالغ Henderson-Hasselbalch لتحديد العلاقة بين Ph و ثابت الحموضة :

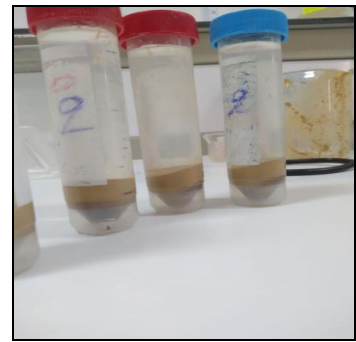
$$\left(\frac{[\text{-CH}_3\text{COO}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) \log + \text{pKa} = \text{pH} \dots (4)$$

4. تحضير العينة:

في البداية، تم وزن 40 غرامًا من الطين بعد غربلته جيدًا لضمان تجانس الحبيبات. وُضعت الكمية الموزونة في حوجلة سعتها 1000 مل، ثم أُضيف إليها 400 مل من الماء المقطر، مع إضافة 40 مل من المحلول المنظم (Buffer Solution) تدريجيًا حتى الوصول إلى قيمة $\text{pH} = 4.5$ ، اعتمادًا على معادلة Henderson.



تركنا المزيج تحت التحريك لمدة ليلة كاملة لضمان التفاعل التام. بعد ذلك قمنا بغسل العينة ثلاث مرات باستخدام الماء المقطر لإزالة الشوائب والمواد القابلة للذوبان.

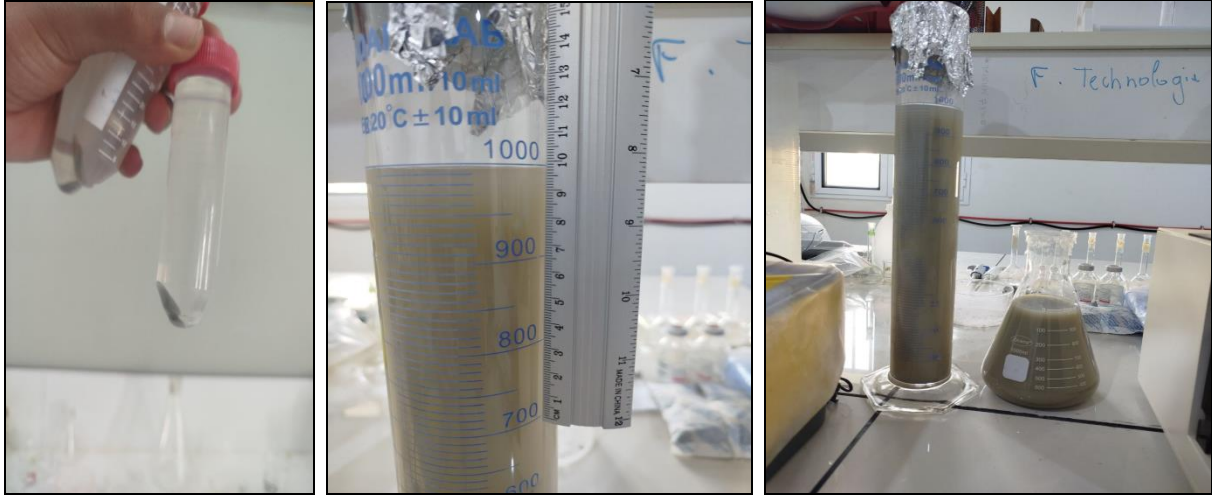


في المرحلة الموالية، أضفنا 100 مل من الماء الأوكسجيني (H_2O_2) إلى العينة، ثم وضعناها على المخلاط الكهربائي مع التسخين، وذلك بهدف التخلص من المواد العضوية المتبقية. بعد الانتهاء من هذه المعالجة، تركنا العينة تبرد لغسلها مجدداً ثلاث مرات بالماء المقطر.



بعد ذلك، حضرنا محلولاً من NaCl بتركيز 2 مولاري وحجم 500 مل . أخذنا منه 200 مل و أضفناه إلى الطين الأخير وتركناه 12 ساعة في اليوم الموالي، وضعنا المحلول في مخبر مدرج، ثم أضفنا إليه 1 لتر من الماء المقطر، وتركناه لمدة 7 ساعات دون تحريك، وبعد انتهاء المدة، أخذنا 10 سم من الطبقة العلوية

للخليط دون خلطه، وقمنا بغسلها ثلاث مرات، جمعنا الطين الناتج من هذه العملية ووضعناه في الفرن قصد تجفيفه. ثم عدنا إلى نفس الخليط، وأخذنا منه 10 سم أخرى وكررنا نفس خطوات الغسل والتجفيف للحصول على دفعة ثانية من الطين المجفف.



III-4 - إمتزاز الملوث المعدني سلفات النحاس:

وصف تجربة امتصاص سلفات النحاس ($CuSO_4$) بواسطة الطين

1. تحضير المحلول الأم :

إذابة سلفات النحاس: تم وزن 0.39 ملغ من سلفات النحاس ($CuSO_4$) بميزان حساس. بعد ذلك، تم إذابة هذه الكمية في كمية صغيرة من الماء المقطر في دورق زجاجي. بعد التأكد من الذوبان الكامل، تم نقل المحلول إلى دورق حجمي سعته 1 لتر، ثم أضفنا الماء المقطر تدريجياً حتى بلوغ علامة المعيار في الدورق. بعد إضافة الماء المقطر هزنا الدورق بلطف لضمان تجانس المحلول.

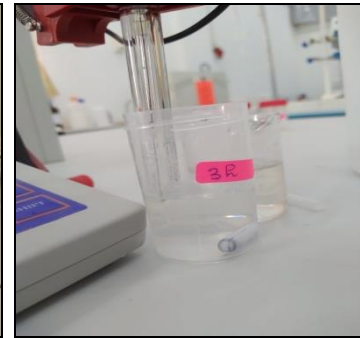
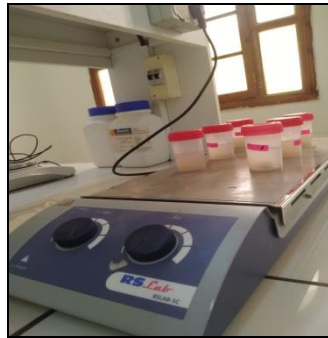
الهدف من هذه الخطوة هو الحصول على محلول أم بتركيز معلوم من سلفات النحاس لاستخدامه كمحلول ملوث في التجارب التالية.



III-5 - دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

1 - تأثير الزمن:

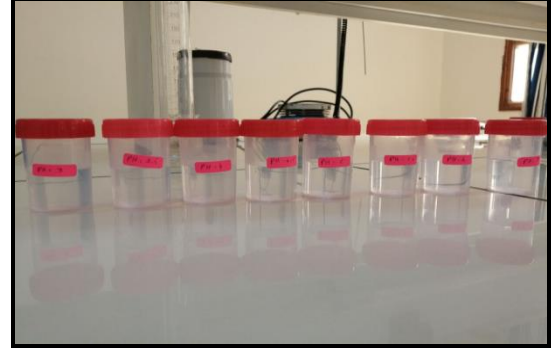
من أجل دراسة تأثير زمن التلامس بين المحلول والطين، تم إعداد 8 عينات لذلك الغرض. تم تعديل الرقم الهيدروجيني لكل عينة إلى 5.5. ثم أضيف إلى كل عينة 0.03 غرام من الطين. بعد ذلك وُضعت العينات على هزاز مغناطيسي، وتم تشغيل الهزاز لضمان امتزاج جيد بين المحلول والطين. تم اختيار فترات تلامس مختلفة لكل عينة كالتالي: 10، 15، 20، 30، 45، 60، 120 و 180 دقيقة، . بعد انقضاء كل زمن تلامس مُحدد، تمت تصفية العينة باستخدام ورق ترشيح لفصل الطين عن المحلول.



2- تأثير الرقم الهيدروجيني (pH):

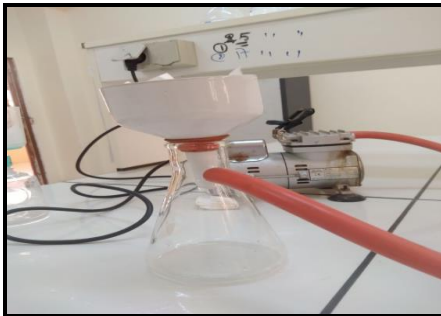
لدراسة تأثير الرقم الهيدروجيني، تم إعداد مجموعة أخرى من العينات مع تثبيت زمن التلامس عند 3 ساعات لكل عينة. تم تعديل الرقم الهيدروجيني لكل عينة إلى القيم التالية: 3، 3.5، 4، 4.5، 5، 5.5، 6، و 7 باستخدام محاليل HCl (0.1 مول/ل) و NaOH (0.1 مول/ل). بعد ضبط pH، أضيفت 0.03 غرام من

الطين إلى كل عينة. ثم وُضعت العينات على الهزاز المغناطيسي لمدة 3 ساعات. وأخيرًا، تمت تصفية العينات.



3- تأثير التركيز (الايذوتارم):

تم دراسة تأثير تركيز ايونات النحاس بتحضير عينات تركيزها مختلفة من المحلول الأم. فقد أُعدت 8 عينات بتركيزات CuSO_4 التالية: 2، 5، 10، 15، 20، 40، 60، 80 ملغ/لتر. (تم الحصول على هذه التراكيز عن طريق تخفيف المحلول الأم بالماء المقطر إلى القيمة المطلوبة لكل عينة.) ثم تمت معالجة العينات بنفس خطوات التجارب السابقة: أضيفت لكل عينة 0.03 غرام من الطين، وضُبط pH إلى 5.5، ووضعت العينات على الهزاز المغناطيسي لمدة 3 ساعات. بعد انتهاء مدة التلامس، تمت تصفية العينات .



الفصل الرابع: النتائج

. النتائج

. مناقشة النتائج

. خاتمة

النتائج والمناقشة:

تطرقنا في هذا الجزء الى دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين الخام والطين النقي باستخدام (DRX و IR) بهدف تحديد الخصائص التركيبية والبنوية والطيفية للعينات.

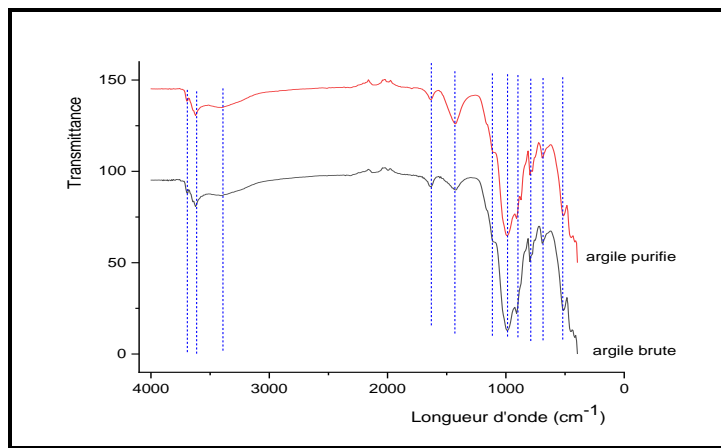
1-IV - التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF)

امتصاص الإشعاع تحت الأحمر بواسطة جزيء ينتج عن تفاعل المكون الكهربائي للموجات الكهرومغناطيسية الساقطة مع الأقطاب الكهربائية للروابط غير المتماثلة. هذا يتطلب أن تؤثر حركة الاهتزاز والدوران للجزيء على عزم القطبية الخاص به.

يمكن تصنيف الاهتزازات إلى فئتين: اهتزازات استطالة (تماثلية وغير تماثلية) واهتزازات تغيير الزاوية حيث تتميز أربعة أنواع: القص، الدوران، التذبذب، والالتواء.

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء في النطاق المتوسط (400-4000 سم⁻¹) هو الأكثر استخدامًا لأن معظم الترددات المميزة للمجموعات الوظيفية تقع فيه. له أهمية كبيرة في دراسة بنية الطين وتحديد المعادن الطينية.

يتم فحص مجموعة نطاقات الامتصاص المتعلقة بالمرحلة الطينية والشوائب في عينات البنتونيت المدروسة، وتُعرض الأطياف تحت الحمراء في الشكل المقابل



منحنى 1-IV - طيف حيود الأشعة تحت الحمراء (IR) للبينتونيت الخام والطين النقي

يُعرض طيف الامتصاص الناتج عن تحليل (FTIR) للطين، حيث تظهر قمم تمثل اهتزازات الروابط الكيميائية. تُفسَّر هذه القمم لتحديد المجموعات الوظيفية مثل OH^- (مجموعة الهيدروكسيل)، Si-O ، Al-OH ، والتي تعطي فكرة عن التركيب الكيميائي السطحي للطين

تم إجراء تحليل (FTIR) للطين الطبيعي من أجل تحديد المجموعات الوظيفية الموجودة على سطحه، والتي تساهم في عملية الامتصاص كما هو موضح في الجدول

IV-1- جدول يمثل تحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في سطح الطين

أنواع الاهتزازات	عدد الموجات (cm)
يعزى إلى تشوه روابط Si-O-Al و Si-O-Mg	521.614
	687.072
	791.769
	896.466
	992.749
	1121.751
يعود إلى الروابط Si-O في هيكل السيليكات.	1428.362
	1629.343
عكس وجود مجموعة O-H المرتبطة بالطبقة ثمانية السطوح، تحديداً بذرتي الألمنيوم (Al-Al-OH).	3693.365
	3620.451

IV-2- حيود الأشعة السينية (XRD)

تُستخدم تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد المراحل المعدنية وتحديد طبيعة البنى البلورية، مثل المعادن الطينية.

يعتمد مبدأ هذه التقنية على التفاعل بين حزمة من الأشعة السينية ذات طول موجي معين والذرات أو مجموعات الذرات التي تتكرر بشكل دوري في الأبعاد الثلاثة لشبكة بلورية. الإشعاعات التي تصدر من مستويات ذرية والتي تكون في الطور ذاته ستنتج حزمة متماسكة يمكن كشفها.

الشرط لكي تكون هذه الإشعاعات في الطور ذاته يتم التعبير عنه بواسطة قانون براج (الشكل 1.2):

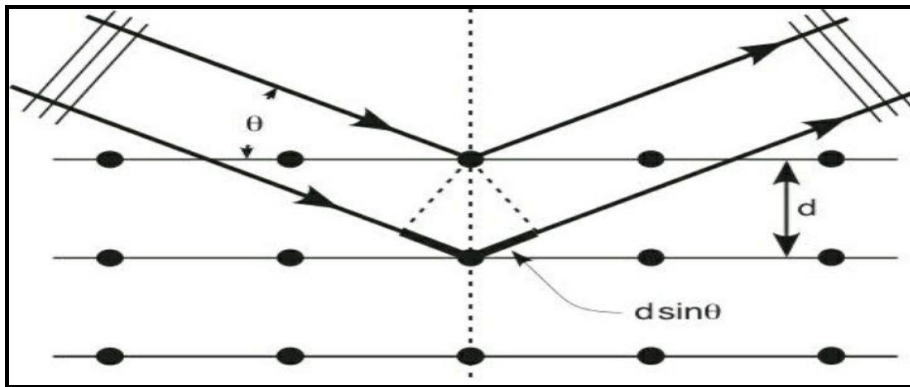
$$2. d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \dots (5)$$

d : المسافة بين مستويين ذريين متتاليين (المسافة بين الشبكات)

λ : طول موجة الأشعة السينية

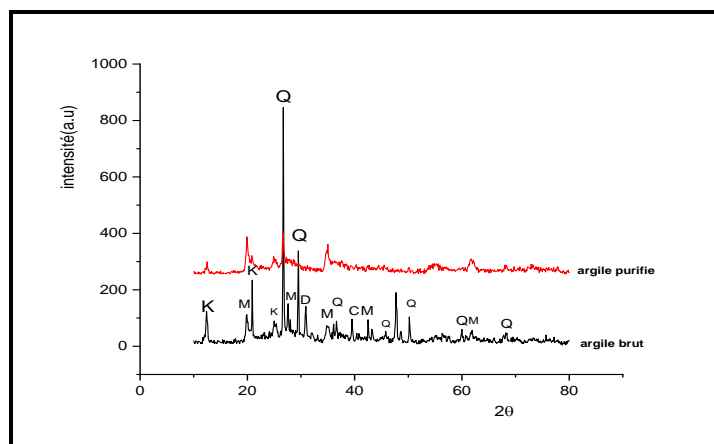
θ : زاوية الحيود

n : رتبة الحيود



IV-2-1. التحليل بواسطة XRD للبينتونيت الخام والطين النقي

نتيجة تحليل البينتونيت الخام و طين النقي بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD) هي طيف للطاقة الناتجة عن الحزمة المنحرفة (المحيودة) بدلالة زاوية الحيود θ .



منحنى IV-2- طيف حيود الأشعة السينية للبينتونيت الخام والطين النقي

يكشف الفحص الأولي لمخطط حيود البنتونيت الخام عن وجود المعادن التالية: المونتموريلونيت (M)، كاولين (K)، الكوارتز (Q)، الدولوميت (D)، والكالسيت (C). المعدن الطيني السائد هو كاولين ، الذي يتميز بذروة شديدة عند ($d = 3.554 \text{ \AA}$ ، $2\theta = 25.034^\circ$) وسلسلة من القمم ذات الشدة المتفاوتة كما هو موضح في الجدول .

IV-2- جدول يمثل مواقع و زوايا الذروات لمختلف المعادن في الطين

Quartz						
$2\theta(^{\circ})$	26.634	29.466	36.894	45.738	50.150	60.061
d (°)	3.3441	3.0288	2.4343	1.9821	1.8175	1.5391
Plans hkl	844.991	343.237	101.697	61.233	123.174	74.617

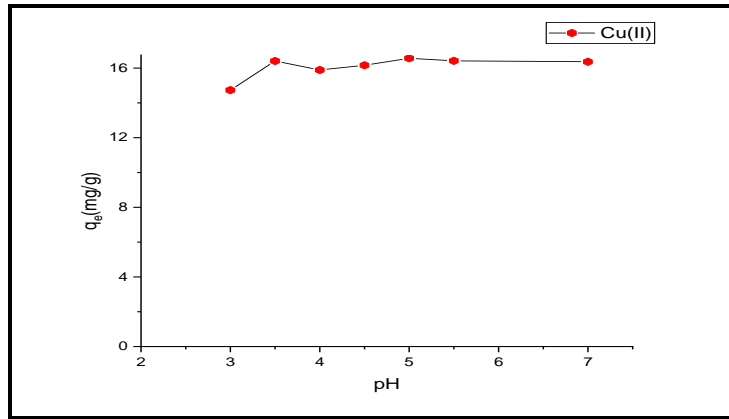
Montmorillonite					
$2\theta(^{\circ})$	19.719	27.681	35.109	42.558	61.826
d (°)	4.4984	3.2200	2.5539	2.1225	1.4994
Plans hkl	109.790	152.744	77.419	98.896	53.452
Kaolin			Calcite	Dolomite	
$2\theta(^{\circ})$	12.660	20.975	25.034	39.541	30.882
d (°)	6.986	4.232	3.554	2.277	2.893
Plans hkl	125.664	238.341	85.512	109.790	149.943

3-IV - دراسة قدرة الطين على امتصاص الملوثات العضوية:

1. تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) على الامتزاز

يلعب الرقم الهيدروجيني (pH) دورًا مهمًا في عملية الامتزاز، إذ يؤثر بشكل مباشر على شحنة سطح الطين (الماز) وعلى حالة تأين الملوث (المادة الممتزة).

في القيم المنخفضة للأس الهيدروجيني، تتنافس أيونات الهيدروجين (H^+) مع أيونات الملوث على المواقع النشطة في سطح الطين، مما يؤدي إلى انخفاض كفاءة الامتزاز. بينما في القيم العالية من pH، تقل المنافسة وتزداد الشحنة السالبة على سطح الطين، مما يعزز التفاعل مع الأيونات الموجبة (مثل Cu^{2+}) ويؤدي إلى زيادة كفاءة الامتزاز بسبب انخفاض التنافر الكهروستاتيكي.



منحنى IV -3- تأثير الأس الهيدروجيني على الامتصاص

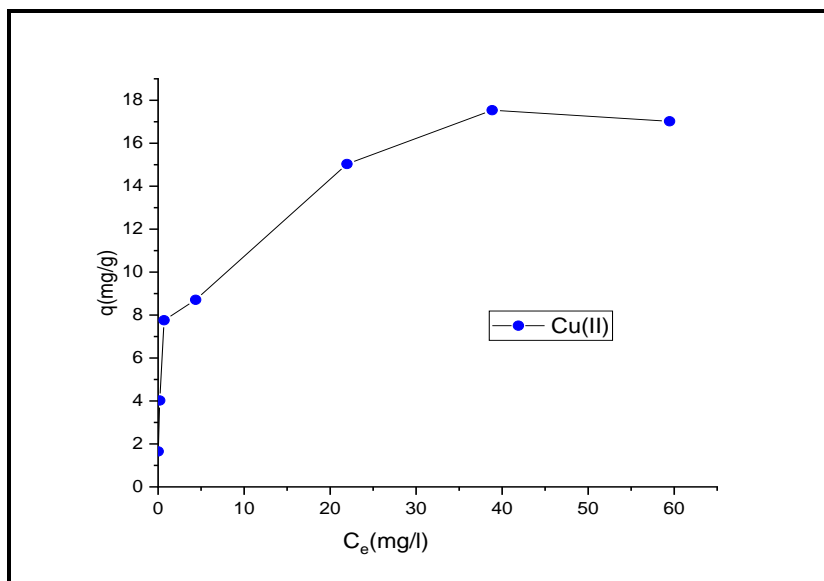
2. تأثير التركيز الابتدائي للملوث :

أظهرت النتائج أن زيادة التركيز الابتدائي للملوث تؤدي إلى ارتفاع كمية المادة الممتزة على سطح الطين، وذلك نتيجة توفر عدد كبير من المواقع النشطة في بداية العملية.

ومع استمرار الامتزاز وارتفاع تركيز الملوث، تمتلئ هذه المواقع تدريجياً، إلى أن تصل العملية إلى حالة التشبع، حيث تصبح كمية الامتزاز ثابتة تقريباً.

حيث تم حساب كمية الامتصاص q_e

والمنحنى أدناه يمثل العلاقة البيانية بين كمية الامتصاص و التركيز الابتدائي



منحنى IV -4- تأثير التركيز الابتدائي على الامتصاص

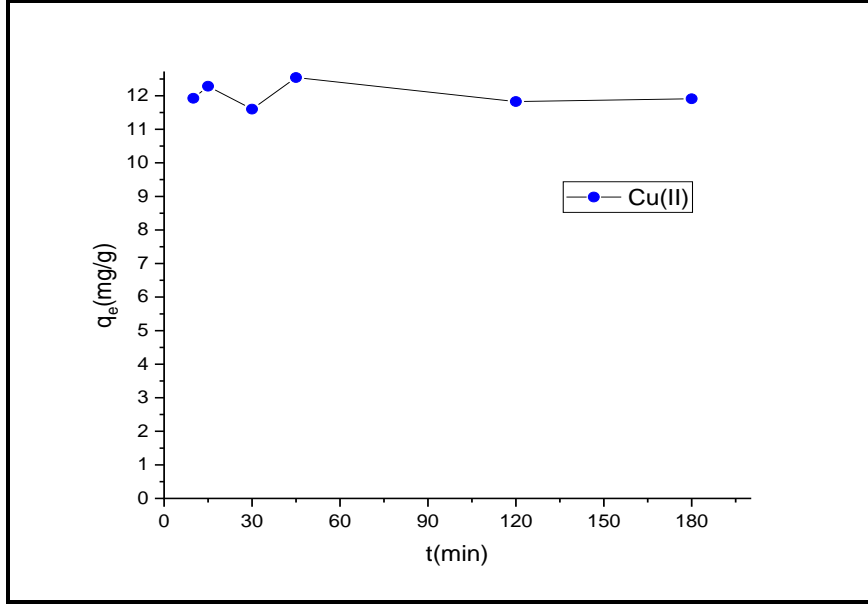
3. تأثير الزمن على نسبة الإمتزاز:

أظهرت النتائج أن الامتزاز كان سريعاً خلال الدقائق الأولى، ثم تباطأ تدريجياً حتى الوصول إلى حالة التوازن.

وقد تم تحديد زمن التوازن عند 45 دقيقة.

ويُعزى هذا السلوك إلى حدوث الامتزاز أولاً على السطح الخارجي للطين، تليه عملية الانتشار التدريجي داخل المسام.

يبين المنحنى البياني العلاقة بين كمية المادة الممتزة والزمن.



منحنى IV -5- تأثير الزمن على نسبة الامتصاص

4. نموذج الرتبة الأولى:

تم إنشاء نموذج لاجيرجرين (Lagergren، 1898) لامتصاص الطور السائل وتم تطبيقه على العديد من أنظمة السائل الصلب مثل الامتزاز. يشير هذا النموذج إلى أن الامتصاص يكون أسرع عندما يكون النظام بعيداً عن التوازن. يتم إعطاؤه بالشكل التفاضلي التالي

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [21] \dots (6)$$

k_1 : ثابت معدل الامتصاص من الدرجة الأولى الزائفة (دقيقة⁻¹).

q_e , q_t : الكميات الممتصة في الوقت "t" وفي حالة التوازن على التوالي (مجم/جم).

الشكل التكاملي للمعادلة 8 للشروط الحدودية مكتوب على النحو التالي:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [21] \dots (7)$$

إن تمثيل الخط $\ln(q_e - q_t)$ كدالة للزمن سيسمح لنا بحساب معلمات هذا النموذج، حيث يمثل $(k_1 -)$ ميل الخط الخطي.

5. نموذج الدرجة الثانية:

يعتمد هذا النموذج على الافتراضات التالية (Ho و Mackay، 2000)

لا يوجد تفاعل بين جزيئات المذاب الممتصة.

معدل الامتزاز لا يذكر مقارنة بمعدل الامتصاص.

تتم عملية الامتصاص القصوى من خلال تكوين طبقة أحادية على سطح المادة الماصة.

يعبر عن المعادلة المميزة لهذا النموذج بالعلاقة التالية

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [21] \dots (8)$$

t: وقت الاتصال (دقيقة).

qt، qe: الكميات الممتصة في الوقت "t" وفي حالة التوازن على التوالي (مجم/جم).

k2: ثابت معدل الامتصاص من الدرجة الثانية الزائفة (جم/مجم.دقيقة).

يتم تحديد معدل الامتصاص لهذا النموذج بالتعبير:

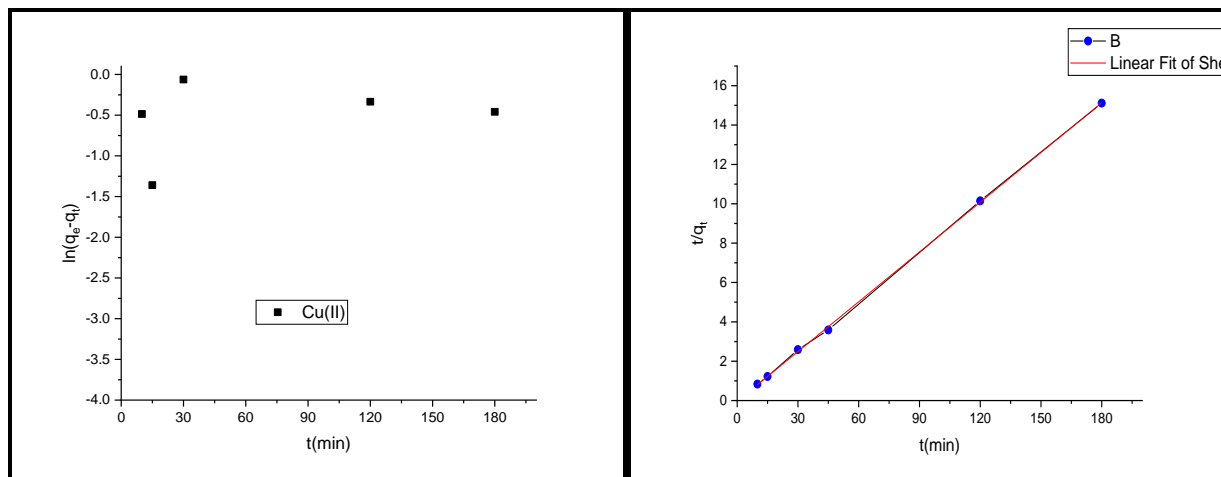
$$(mg /g.min)V = k_2 q_e^2 \dots (9)$$

أدى خطية المعادلة السابقة إلى التعبير التالي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [21] \dots (10)$$

يؤدي رسم الخط (t/qt) كدالة للزمن (t) إلى تحديد معالم هذا النموذج.

قمنا بتمثيل البياني لكلا النموذجين .



منحنى IV-6- نموذج الحركي من الدرجة الثانية

منحنى IV-6- نموذج الحركي من الدرجة الاولى

IV-3- جدول يمثل مقارنة ثوابت نماذج الحركية

النموذج	خصائص	الطين الطبيعي المعالج
نموذج الدرجة الاولى	K1(min-1)	-0.001
	qe(mg/g)	0.511
	R ²	0.080
نموذج الدرجة الثانية	K2(min-1)	-0.193
	qe(mg/g)	11.860
	R ²	0.999

تبين من خلال التمثيل أن التفاعل المدروس من الدرجة الثانية

IV-4- الأنواع الرئيسية لإيزوتارم الامتزاز :

1. نموذج Langmuir:

يستخدم هذا النموذج بشكل واسع لوصف الامتزاز أحادي الطبقة، ويعتمد على الفرضيات التالية:

* كل موقع امتزاز يمكن أن يحتجز نوعًا واحدًا فقط من الجزيئات (امتزاز موضعي).

* جميع مواقع الامتزاز على السطح متماثلة من الناحية الطاقوية (سطح متجانس).

ويُعطى الشكل العام لنموذج Langmuir بالعلاقة التالية:

$$Q_{ads} = \frac{k_1 \cdot Q_m \cdot c_e}{1 + k_1 c_e} \quad [21] \dots (11)$$

حيث:

q_{ads} : كمية المادة الممتزة عند التوازن لكل وحدة كتلة من الممتز (ملغم/غم).

q_m : السعة القصوى للامتزاز (ملغم/غم)، والتي تمثل الامتزاز أحادي الطبقة.

C_e : تركيز المادة الممتزة في المحلول عند التوازن (ملغم/لتر).

k_1 : ثابت Langmuir (لتر/ملغم).

أما الصيغة الخطية للنموذج فتعطى كما يلي:

$$\frac{c_e}{Q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{Q_{max} \times K_L} \right) + \left(\frac{c_e}{Q_{max}} \right) \right] \quad [21] \dots (12)$$

تمثل هذه المعادلة خطأً مستقيمًا بميل $(k_1 q_m / 1)$ وتقاطع مع المحور الصادي $(q_m / 1)$ ، مما يسمح بحساب معاملات النموذج.

كما يمكن توصيف منحنى Langmuir بواسطة معامل لا بعدي يسمى *معامل التوازن RL*، ويُعطى بالعلاقة التالية (Hall وآخرون، 1974):

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad [21] \dots (13)$$

حيث:

C_0 : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة.

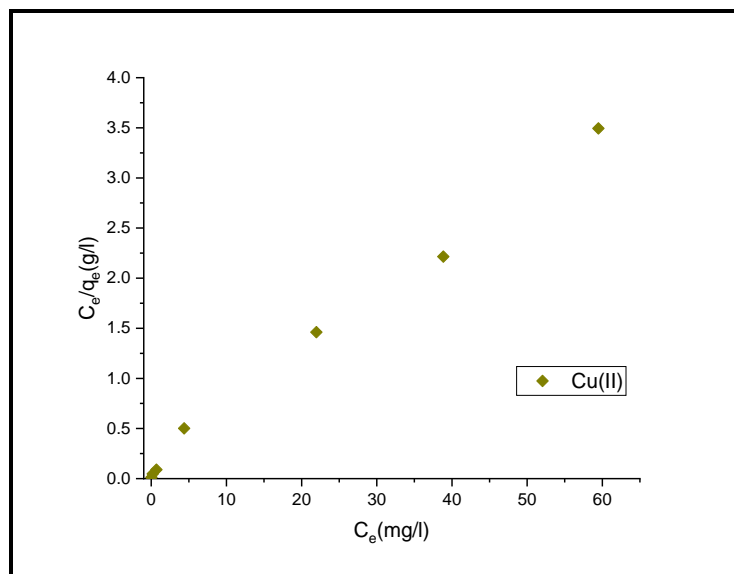
و تُعبر قيمة R_1 عن طبيعة الامتزاز:

الامتزاز غير قابل للعكس

$RL < 1 > 0$: الامتزاز مفضل

$RL = 1$: الامتزاز خطي.

$RL > 1$: الامتزاز غير مفضل.



منحنى IV -7- نموذج لانغمير

2. نموذج Freundlich:

تُستخدم معادلة Freundlich بشكل شائع لوصف الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة، وتُعطى بالعلاقة التالية:

$$Q_{ads} = K_f C_e^{1/n} \quad [21] \dots (14)$$

q_{ads} : كمية المادة الممتزة لكل غرام من الصلب.

C_e : تركيز المادة الممتزة عند التوازن.

k_f و $n/1$: ثوابت Freundlich التي تُعبر عن درجة التآلف بين المذاب والممتز.

الصيغة الخطية للنموذج تكون:

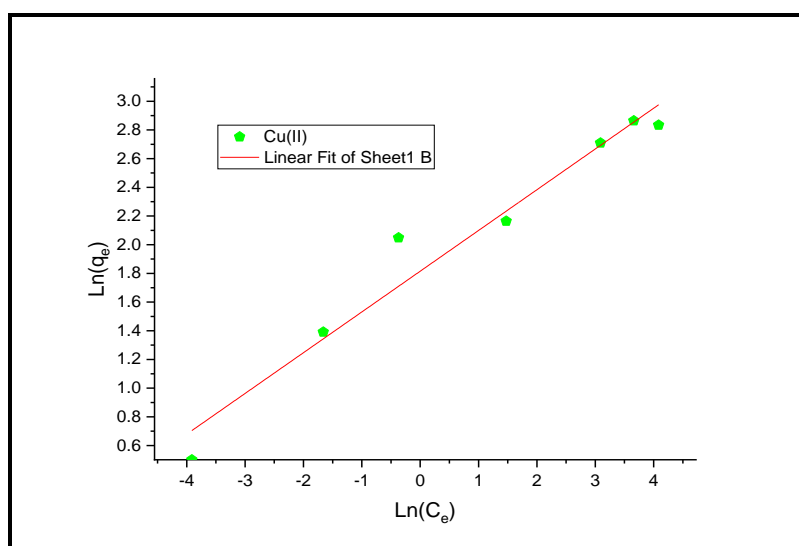
$$(15) \dots \text{Log} (Q_{ads}) = \text{Log} (K_f) + n \text{Log} (C_e) [21]$$

تُعطي قيمة n مؤشرًا لطبيعة الامتزاز:

$n < 0.5$: امتزاز جيد.

$n < 1 > 0.5$: امتزاز متوسط.

$n > 1$: امتزاز ضعيف (Hamdaoui و Naffrechoux، 2007).



منحنى IV -8- نموذج فرنديش

جدول IV-4 يمثل مقارنة ثوابت الامتزاز

النماذج	الخصائص	الطين الطبيعي المعالج
	$q_{m,exp}(mg/g)$	17.58
	$K_f(mg/l)$	3.259

نموذج فراندليش	N	3.520
	R^2	0.959
نموذج لانغمير	Qm(mg/g)	17.53
	$K_L(l/mg)$	0.603
	R^2	0.993
	R_L	0.076

تبين أن النموذج الأفضل بنسبة لتجربتنا هو نموذج لانغمير .

الخاتمة

من خلال الدراسة التطبيقية، تم تقييم كفاءة الطين الطبيعي المحلي كمادة مازة لإزالة أيونات النحاس من المحاليل المائية. شملت التجارب تحضير العينة، وتحليلها، ثم اختبار أدائها في ظروف مختلفة من حيث الزمن، التركيز، ودرجة الحموضة. أظهرت النتائج أن للطين خصائص فيزيائية وكيميائية مناسبة تمكّنه من تحقيق امتزاز فعال للملوثات، كما تؤكد هذه النتائج أن الطين الطبيعي يُعد خيارًا واعدًا لمعالجة الملوثات، مع إمكانية تحسين أدائه عبر التعديل الكيميائي أو التكنولوجي في دراسات مستقبلية.

الخاتمة العامة

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة كفاءة الطين الطبيعي كمادة مازة في إزالة الملوثات، مع التركيز على أيونات النحاس كمثال على الملوثات المعدنية. انطلق العمل من إطار نظري شامل تناول فيه المفاهيم الأساسية المتعلقة بالطين، بنيته، أنواعه، وخصائصه الفيزيائية والكيميائية، إضافة إلى آليات الامتزاز والعوامل المؤثرة فيه، وقد مكن هذا الجانب من فهم الأسس العلمية التي تقوم عليها ظاهرة الامتزاز ودور الطين فيها.

أما في الجانب التطبيقي، فقد تم تحضير عينة من الطين الطبيعي وتحليلها باستخدام تقنيات حديثة مثل FTIR و XRD، قبل إجراء سلسلة من التجارب لقياس قدرته على امتزاز أيونات النحاس تحت ظروف مختلفة. أظهرت النتائج أن الطين يمتلك خصائص سطحية ومسامية ملائمة تؤهله للقيام بعملية الامتزاز بكفاءة، خاصة عند ظروف pH معينة وتراكيز ابتدائية مختلفة ووقت تلامس مناسب.

وخلصت الدراسة إلى أن الطين الطبيعي يُعد خيارًا واعدًا لمعالجة الملوثات، نظرًا لفعاليتها، توافره المحلي، وتكلفته المنخفضة مقارنة بالمواد الصناعية. كما تفتح هذه النتائج آفاقًا مستقبلية لتطوير الطين بطرق فيزيائية أو كيميائية، وتوسيعه ليشمل أنواعًا مختلفة من الملوثات وتطبيقات ميدانية أكبر

- [15] صديق حسان يسرى نائل، كيمياء البيئة، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية ، 2010.
- [37] بوحادة صفاء وبن دادي عفاف. امتزاز صبغة أزرق المثلين من المحاليل المائية: مقارنة بين فعالية طين الإلييت - كاولنيت والسيليلوز البلوري متناهي الصغر كمواد مازة، مذكرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020.
- [42] عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، أطروحة محضرة لنيل شهادة دكتوراه، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2018.
- [45] 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.
- [46] إميسي، م.قدودة، إمتزاز الصبغة العضوية من المحلول المائي باستعمال الطين المحلي والمنشط، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص كيمياء عضوية، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2020 .
- [47] نور الهدى شنوف، نعيمة بوهريرة. دراسة امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي من محاليلها المائية باستخدام طين اليليت بطريقتي العمود والدفعات: الوادي، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.
- [47] هناء بن الزاوي، كوثر بن طبة دراسة استقصائية حول إزالة المعادن الثقيلة من الوساط المائية مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، 2021.
- [50] نور اليقين قريشي، سهام خليف، دراسة البنية البلورية لمختلف أنواع الطين المحلي واستغاله في عمليات الإمتزاز الموجهة، أطروحة محضرة لنيل شهادة ماستر في الكيمياء، كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2022.

- [1] 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.
- [2] Bendiff H E, Badgers A. Modelingisotherm adsorption of a dye by montmorillonite. Memory for obtaining a master'sdegree in chemistry. University of KasdiMerbah – Ouargla.2018_2019
- [3]- Gaombalet Jérôme le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrage souterrains de stockage .Ecole polytechnique .2004 .
- [4] « W.C.Knight, Engin. Miner. Jour. 66, 491. 1898. » .
- [5] «C.Jouenne:Traité de céramique etmatériauxminéraux.Tome II,1964. ».
- [6] « Bendou Samira ; Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bainsdeteinture,thèsede magistère ».
- [7]- Harrat M , « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site : unité Maghreb. » mémoire Master .
- [8]- AGENCE DE L'EAU (France) L'assainissement de l'agglomération .technique d'épuration actuelles et évaluation étude inter agence . Avril 1994
- [9] N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Skikda: Univesité 20 Aout 55, 2007.
- [10] Klein, C ; Hurlbut, C. SystematicMineralogy Part IV:Silicates. Manual of Mineralogy, 20th Ed. ; John Wiley&Sons : New York, 1985.
- [11] RAUTUREAU, M. Argiles et santé - propriété et thérapie. (Lavoisier, Éd.) 2010.
- [13]- BOUDCHICHA M « Etude de la cristallisation et des propriétés à partir de kaolin- dolomite. »Université El-HadjLakder-Batna ,2010, 2011.
- [14]- Drouin Sylvain « Rôle des argile dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrologène . »Université D'ORLEANS ,2007
- [16] R. Morel, Les sols cultivés, Paris: Ed.Lavoisier, 1996.

- [17] Plassard, F, influence de la complexation sur la reaction de trois cations metallique par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. Thèse. Université Claude Bernard Lyon I 1999.
- [18] Bourg, A.C.M. Metal in aquatic and terrestrialsystems: sorption, speciation, and mobilisation. In: chemistry and biology of solidwaste, saimons, w., Forstener, U. Eds., New york: Springer veerlag, (1988), 3-30.
- [19] F. Butel, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2001.
- [20] H. Ji, H. Mourad, E. Fried, J. Dolbow, Kinetics of thermallyinducedswelling of hydrogels., International Journal of Solids and Structures. , 2006.
- [21] AMIROUCHE LEILA, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. MEMOIRE DE MAGISTER, Chimie de l'Environnement, universite MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2011
- [22] S. Berkani, Traitement des eaux chargées en Nickel par une bentonite Algérienne, Mémoire de Magister, Ecole Natione Polytechnique , 2009.
- [23] M. A. Belghoul, Etude du vieillissement de la bentonite de Meghnia, Alger: Mémoire de magister, 2015.
- [24] M. Laurent, Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2001.
- [25] Didier G. Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France 1972.
- [26] Besq A. Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France 2000.
- [27] S. O. Obaje, J. I. Omada, U. A. Dambatta, Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review International Journal of Science and Technology, Volume 3, 2013.

- [28]. C. Cardot. Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (cours et problèmes) Edition Ellipses 1999.
- [29]. Z. Belkbir, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister, Boumerdes 2007.
- [30] J.P. Beandry. "Traitement des eaux ". Edition Copyright 1984.
- [31] A. Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes 2013.
- [32] T. Ainane. Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialité pharmacologique et application environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *bifurcaria bifurcata*. Thèse de Doctorat. Hassan II Casablanca. 2011.
- [33] 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.
- [34] M. C. Amacher, R. E. Henderson, M. D. Breithaupt, C. L. Seale & J.M. La Bauve, Unbuffered and buffered salt method for exchangeable cations and effective Cation. Exchange Capacity. Soil Sci. Soc. of Amer. J., 1990.
- [35] 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.
- [36] C, Karima. Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques. Thèse doctorat LMD en chimie. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie. 2017.
- [38] T, Smail Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution; mémoire de magister, Université Mentouri Constantine; Département de chimie 2009.
- [39] S, Guergazi. D, Amimeur. S, Achour. Élimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif ET sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, Mars 2013.

- [40] E, Mechrafi .Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat. 2002.
- [41] P.W, Atkins. Physicalchemistry, 5Th Edition, Oxford Universitypress, Oxford. 1994.
- [43]. N. Naib. Etude de la propriété d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Boumerdes 2006.
- [44]. R. Ubago-Perez, F. Carraxo-Marin, D. Fairen-Jinenez, Moreno- Castilla. Granular C. and monolithicactivatedcarbonfrom KOH activation of olive stones. Miropor. Mesopor. Mater. 2006.
- [49] S. Kneel Kent, "Adsorbent selection", Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, 2003.
- [51] R.N. Smith, D.A. Young and R.A. Smith, "Infraredstudy of carbonoxygen surface complex", Trans-Faraday Soc., 62, 2280, (1966).