

Removal of Phenol using modified Aleppo bentonite with (HDTMA-Br)

Dr. Mohamed Ghafar^{*}
Dr. Hana Salman^{**}
Husam Al-akkad^{***}
Karam Haddad^{****}

(Received 27 / 10 / 2021. Accepted 10 / 4 /2022)

□ ABSTRACT □

Phenol is one of the most important pollutants present in produced water. Many researches have been interested in finding different ways to reduce its concentration in water, so some researches has directed to use chemical methods, and others have relied on the principles of green chemistry using natural and widely available materials with minimum modifications at least amount of chemicals in these modifications. This research concerned with studying the possibility of removing phenol from aqueous solutions using the modified Syrian Bentonite using hexadecyltrimethylammonium-bromide (HDTMA-Br), so the cation exchange capacity (CEC) of the crude Syrian Bentonite and the amount of (HDTMA-Br) needed to modify the surface of (1 g) Syrian Bentonite were determined. The Syrian Bentonite cationic exchange capacity (CEC) was (0.6 mmol_c.g⁻¹). Spectrum (IR) before and after the modification were compared. This research studied the effects of contact time (180 min), particle size (100 μm-300 μm), (pH) solution (4-6), Syrian modified Bentonite mass (1g / 25 ml), initial concentration of phenol. Depending on this study, the suitable adsorption model was determined by Freundlich model and the constants of this model were calculated.

Key words: Produced Water, phenol, hexadecyltrimethylammonium-bromide (HDTMA-Br), Syrian Bentonite, adsorption

* Associate Professor, Higher Institute for Environmental Researches, Tishreen University, Lattakia, Syria. moghafar@gmail.com.

** Associate Professor - Faculty of Civil Engineering – Tishreen University, Lattakia, Syria, hanaksalman@gmail.com.

*** Assistant Professor, Department of chemistry, faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria, Huss7782@gmail.com.

**** postgraduate student(PHD),dep. Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen Univ, Lattakia ,Syria. karamhaddad28@gmail.com.

إزالة الفينول باستخدام البيلون الحلبي المعدّل بوساطة (HDTMA-Br)

د. محمد غفر*

د. هناء سلمان**

د. حسام الركاد***

كرم حداد****

(تاريخ الإيداع 27 / 10 / 2021. قُبِلَ للنشر في 10 / 4 / 2022)

□ ملخص □

يُعدّ الفينول أحد أهم الملوثات التي توجد في المياه المرافقة للنفط؛ إذ اهتمت العديد من الأبحاث بإيجاد طرائق مختلفة للتخفيف من تركيزه في الأوساط المائية فتوجهت بعض الأبحاث لاستخدام طرائق كيميائية، وأبحاث أخرى اعتمدت على مبادئ الكيمياء الخضراء باستخدام مواد طبيعية ومتوافرة توافراً كبيراً مع إجراء الحد الأدنى من عمليات التعديل على هذه المواد باستخدام أقل كمية ممكنة من المواد الكيميائية في هذه التعديلات. اهتم هذا البحث بدراسة إمكانية إزالة الفينول من المحاليل المائية باستخدام البيلون الحلبي المعدّل باستخدام الأمينات الرباعية (HDTMA-Br) hexadecyltrimethylammoniumbromide، وحددت سعة التبادل الكاتيونية للبيلون الخام ($0.6 \text{ mmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$)، بالإضافة إلى كمية الأمينات اللازمة لتعديل سطح (1 g) من البيلون. أجريت عملية التعديل وتمت مقارنة طيف (IR) قبل وبعد التعديل. درس تأثير كلاً من زمن التماس (180 min)، الحجم الحبيبي ($100 \mu\text{m} - 300 \mu\text{m}$)، (pH) المحلول السائل (4-6)، كتلة البيلون المعدّل (1g/25 ml) والتركيز البدائي للفينول، واعتماداً على هذه الدراسة، تم تحديد نموذج الامتزاز المناسب بنموذج فريندليش وتم حساب ثوابت هذا النموذج.

الكلمات المفتاحية: المياه المرافقة للنفط، الفينول، الأمينات الرباعية (HDTMA-Br)، البيلون، امتزاز

*أستاذ مساعد - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية، moghafar@gmail.com

**أستاذ مساعد - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية، hanaksalman@gmail.com

***مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية، Huss7782@gmail.com

****طالب دكتوراه - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية، karamhaddad28@gmail.com

مقدمة:

يُعدّ الفينول من الحموض الضعيفة، وهو أحد الملوثات الشائعة التي توجد في المياه مسبباً طعماً ورائحةً غير مستحبين حتى عند وجوده بتركيز منخفضة ويتميز بوزن صيغي مرتفع نسبياً (94 g/mole) وثابت تأين (pKa=9.89) كما أن نسبة ذوبانه في الماء تقدر بـ (82 g/l) ومقطعه العرضي (0.3 - 0.42 nm²/molecule) [1].

يوجد الفينول ومشتقاته في مياه صرف العديد من الصناعات كمصافي النفط وصناعة النسيج وصناعة زيت الزيتون [2]، وكذلك صناعة الفولاذ والراتجات الفينولية البتروكيميائية، الأسمدة، الأصبغة، كما يمكن أن تظهر هذه الملوثات نتيجة تحلل المركبات العضوية المستخدمة كوسائط في صناعة الأصبغة، المبيدات، وغيرها [3، 4].

يُعدّ التلوث بالفينول مصدراً رئيساً للقلق بسبب تأثيره السام، ويمكن أن يدخل جسم الكائن الحي بثلاث طرق مختلفة: التلامس الجلدي والابتلاع والاستنشاق، وبالتالي يمكن أن يتراكم في اجسام هذه الكائنات عند التعرض له بصورة مباشرة أو عَرَضِيَّة مما يؤدي إلى إيقاف نظام التمثيل الغذائي لديها، وقد بينت العديد من الدراسات أن بعض الكائنات الحية الدقيقة قادرة على التأقلم ويمكن الاستفادة منها في تطوير آلية التمعن للفينول إلى مادة غير ضارة [5].

توجد الفينولات في المياه بتركيز قليلة يمكن إزالتها بوساطة الامتزاز وركزت الكثير من الأبحاث العلمية على دراسة امتزاز المركبات الفينولية في المياه بمختلف درجات ذوبانيتها، ومختلف أوزانها الجزيئية إضافة إلى دراسة عوامل أخرى تؤثر في فاعلية الامتزاز [6، 7].

يُعدّ البيلون الحلبى السوري من الخامات الهامة المستخدمة على نطاق واسع في العديد من العمليات الصناعية مثل الصناعات العلاجية والدوائية بالإضافة لاستخدامه كمادة أساسية في تحضير سوائل الحفر في مجال الصناعة النفطية ولا يمكن نسيان الاستخدام الأهم في المجال البيئي بشكله الخام والمعدّل [8].

يوجد البيلون (البنتونيت) بوفرة في القشرة الأرضية وبألوان مختلفة منها الأصفر، الأسود الرمادي والبني، ويحتوي على المونتموريلونايت montmorillonite بصورة أساسية وهو معدن غضاري من مجموعة السميكتايت Smectite، بالإضافة لاحتوائه على معادن أخرى مثل الكوارتز، الكالسيت، الفلدسبار، الجبس، الدولوميت، المسكوفيت، بلاجيوكلاز، مركبات حديدية وبيوتايت.

تتميز الغضاريات بتزايد حجمها عند امتصاصها للماء، كما أنها قادرة على امتزاز مجموعة واسعة من المعادن. لهذا السبب يتم استخدامها في تركيب سوائل الحفر في مجال صناعة النفط والغاز، المنتجات الصيدلانية، الممتزات والمحفزات في عمليات الصناعات الكيميائية، كما أنها تستخدم في تصنيع القرميد، بالإضافة لتطبيقاتها الواسعة في مجال الصناعات البلاستيكية.

الصيغة العامة لا montmorillonite $Si_8 - xAl_x + Al_4 - y + Mg_y(Fe) + O_{20}(OH)_4nH_2O$:

حيث $(x < y)$ و $(0.4 < x + y < 1.2)$ ويتألف من طبقة رابعة السطوح، طبقة ثمانية السطوح تحصر فيما بينها الكاتيونات البينية، واعتماداً على الكاتيونات المتبادلة يصنف البنتونيت (montmorillonite) إلى:

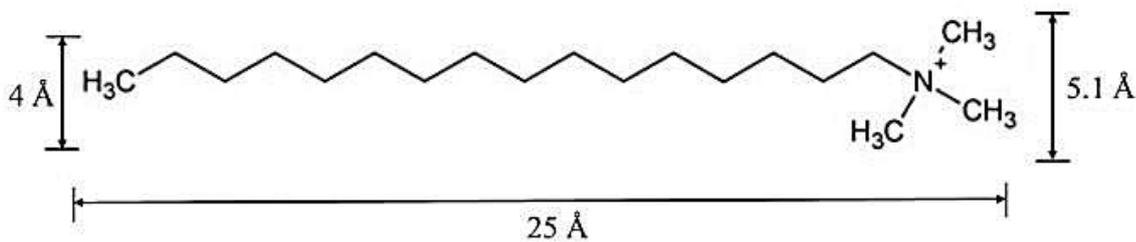
- Sodium bentonite $[Na(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2nH_2O]$.
- Magnesium bentonite $[Mg(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4(OH)_2nH_2O]$.
- Calcium bentonite $[Ca(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4(OH)_2nH_2O]$.
- Lithium bentonite $[Li(Al, Fe, Zn)_2(Al, Si)_4(OH)_2nH_2O]$. [9]

يمكن لسماكة الطبقات الغضارية أن تصل إلى (1 نانومتر)، أما المسافة بين هذه الطبقات فيمكن أن تصل إلى (1) مايكرومتر أو أكثر، وهذا يعتمد على السيليكات الموجودة في الطبقة، كما أن اصطفاك الطبقات اصطفاكاً منتظماً يؤدي إلى تشكل الفراغات البينية المنتظمة وتدعى (interlayer).

يؤدي الاستبدال المتماثل داخل الطبقات مع الكاتيونات الموجبة مثل الكالسيوم، المغنيزيوم والصوديوم إلى شحن سطح البيلون بشحنة سالبة، وهذا الاستبدال يعبر عنه بسعة التبادل الكاتيونية (CEC) Cationic Exchange Capacity ويعبر عنها بوحدة (meq/100 g). يساهم هذا الاستبدال بالإضافة لخصائص الرابطة (Si-O) في تشكيل سطح محب للماء، وهذا يفسر ميل البيلون لامتصاص الماء وعلى العكس فإن المركبات العضوية لا تتمكن من الارتباط مع المواقع الامتزائية على سطح البيلون، وهذا يجعله مادة خام غير فعالة لإزالة الملوثات العضوية [10].

يُعدّ التعديل العضوي من الطرائق المستخدمة لزيادة قدرة البيلون على تخفيف تركيز الملوثات العضوية في الأوساط السائلة، ويتم في مثل هذه العملية استبدال الكاتيونات العضوية بوساطة الكاتيونات الممتزة أو الكاتيونات المعدنية الطبيعية الموجودة في الغضار، وتعد هذه العملية عملية استبدال تقليدية كون الكاتيونات غير مرتبطة بقوة على سطح البيلون، وتساهم عملية الاستبدال في انخفاض طاقة سطح الغضار بالإضافة إلى زيادة المسافة بين الطبقات الغضارية، وتعتمد هذه المسافة على: التركيب الكيميائي للكاتيون العضوي، درجة التبادل الأيوني وسماكة طبقة السيليكات، وتسمى المادة الناتجة بالغضار العضوي، وتعد الكاتيونات العضوية التي تحتوي على الأمونيوم الأكثر استخداماً في تعديل السطوح الغضارية سواء ذات السلسلة العضوية القصيرة أو الطويلة [11،12]، يتم تصنيع البيلون المعدل انطلاقاً من البيلون الصوديومي عن طريق تبادل أيون موجب (Na^+) مع hexadecyltrimethylammonium (HDTMA^+).

يمتلك مركب hexadecyltrimethylammoniumbromide الصيغة الكيميائية الآتية: $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ ، ويوضح الشكل (1) تركيبه الهيكلي الذي يبين أن جزيء (HDTMA-Br) يتألف من جزأين: جزء عضوي غير قطبي يتألف من سلسلة ألكيل بدائيتها ثلاث مجموعات ميثيل وبلغ طول الكاتيون HDTMA^+ حوالي (25Å)، و يبلغ ارتفاع ورأس سلسلة alky-chain (4Å) و (5.1Å) على التوالي [12].



شكل (1): التركيب الهيكلي لجزيء (HDTMA-Br)

درست إمكانية إزالة الفينول من المحاليل المائية باستخدام البيلون المعدل بوساطة الأمينات الرباعية حيث تم تحديد بارامترات الإزالة متمثلة ب: زمن التماس، الحجم الحبيبي، (pH) المحلول المائي، كتلة البيلون، تركيز الفينول، كما تم تحديد نموذج الامتزاز من خلال دراسة تأثير تركيز الفينول في آلية الإزالة.

أهمية البحث وأهدافه

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية إزالة الفينول من المحاليل المائية باستخدام البيلون الحلبى بعد تعديل سطحه بالأمينات الرباعية (HDTMA-Br)، وتعدّ هذه الدراسة ذات أهمية في مجال تخفيض تركيز الفينول نظراً لأضراره البيئية على الكائنات الحية ومن ضمنها الإنسان وهي جزء من دراسة أشمل تهدف إلى تخفيض تركيزه في المياه المرافقة للنفط من خلال دراسة الشروط المخبرية على المحاليل المحضرة مخبرياً ومن ثمّ تطبيقها على العينات الحقيقية. يُشكّل ارتفاع تركيز الفينول في المياه المرافقة لصناعة النفط والغاز معضلة بيئية بالإضافة لارتفاع كمية المياه المرافقة لصناعة النفط والغاز والمطروحة مباشرة في البيئة دون إمكانية الاستفادة منها بالإضافة لهدر كميات كبيرة من المياه العذبة في مجال الصناعة النفطية بهدف تحسين مردود الطبقات.

طرائق البحث ومواده

1- توصيف البيلون الخام والمعدّل: تم من خلال تحديد:

- نقطة الشحنة الصفريّة: حضر محلول KCl بتركيز 0.1M، وتم نقل 40 ml إلى سلسلة من بالونات معايرة سعة 50 ml. ضبط الـ pH البدائي للعينات ضمن المجال (2-12) باستخدام 0.1M من NaOH و HCl و ضبط الحجم النهائي بإضافة 0.1M من KCl، أضيف 0.5 غ بيلون الى كل عينة وخلطت لمدة 48 ساعة ورشحت باستخدام قمع بوخنر وقيس الـ pH النهائي pH_f لكل عينة وحسب الفرق $(\Delta pH = pH_i - pH_f)$ ؛ إذ تشير النقطة التي يكون عندها $\Delta pH = 0$ الى نقطة الشحنة الصفريّة [14,13].

- سعة التبادل الكاتيونية: حددت بطريقة أزرق الميثيلين، حضر 0.1M من محلول أزرق الميثيلين، أضيف 2 غ من البيلون إلى 300 مل ماء مقطر وحرك بالمحرك المغناطيسي وضبطت قيمة pH ضمن المجال (2.5-3.8) أضيف أزرق الميثيلين مع استمرار التحريك بالتدريج واستدل على نهاية المعايرة بطريقة الهالة، كما يوضح الشكل (4)، ثمّ حسبت سعة التبادل الكاتيونية والسطح النوعي وفق الآتي [15]:

$$CEC = C_{AM} * V_{AM} * \frac{1000}{m_a}$$

CEC: سعة التبادل الكاتيونية ($\text{mmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$). C_{AM} : تركيز أزرق الميثيلين (M).

V_{AM} : حجم أزرق الميثيلين اللازم للمعايرة (L). m_a : كتلة البيلون (g).

- قياس طيف (IR): تمّ باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR) نوع (Jasco FT/IR-460 plus) - كنية العلوم - جامعة تشرين.

2- تعديل سطح البيلون: استخدم مركب الهكساديسيل تريميثيل الأمونيوم - بروميد (HDTMA-Br) اعتماداً على سعة التبادل الكاتيونية للبيلون الخام. حضر البيلون الصوديومي أولاً عن طريق طحن البيلون بحجم حبيبي أصغر من ($74 \mu\text{m}$) وتحريكه تحريكاً مستمراً لمدة 24 ساعة في محلول (NaCl) بتركيز (1M)، ومن ثمّ الترشيح بوساطة فلتر ترشيح من نوع (ALBET diameter pore = 0.45 mm)، غسل البيلون بالماء المقطر مرات عدّة لإزالة كلوريد الصوديوم وأيونات الكلوريد الزائدة. أُخذت بعد ذلك كمية (3g) من البيلون الصوديومي وحُرِكت بالمحرك المغناطيسي ضمن (150 ml) ماء مقطر، وأضيف محلول (HDTMA-Br) بحجم (100ml) تدريجياً وبتكرير موافق لكمية البيلون وسعة التبادل الكاتيونية بحيث تكون كمية الأمين المضافة تساوي تماماً سعة التبادل الكاتيونية

للبيولون، وتم الخلط لمدة 24 ساعة، ثم الترشيح بقمع بوخنر، ومن ثم الغسل مرات عدّة بالماء المقطر ثمّ التجفيف على درجة الحرارة (60°C) [16].

3- دراسة إزالة الفينول باستخدام البيولون المعدّل: استخدمت كمية من البيولون في عمليات الإزالة مع حجم (25ml) من الطور السائل الذي يحتوي على الفينول. أُجريت تجارب الإزالة بدرجة حرارة المخبر وحركت العينات باستخدام الخلاط الكهربائي الذي يوجد في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة والذي يتسع لثلاثين عينة، ويعتمد على مبدأ تدوير العينات من أجل تعزيز عملية التماس وإتاحة أكبر فرصة للتماس بين الطورين. رشحت بعد ذلك العينات للحصول على طور سائل نقي باستخدام قمع بوخنر وفلتر ترشيح من نوع (ALBET diameter pore = 0.45 mm). قيس التركيز المتبقي ضمن المحلول من الفينول بجهاز (UV-Spectrophotometer) من نوع (Shimadzu UV-1700) والموجود ضمن مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة [11]، حسبت كمية الإزالة وفق الآتي:

$$q = \frac{C_i - C_f}{C_i} * \frac{V}{m}$$

C_i : التركيز البدائي للفينول. (mg/L). C_f : التركيز النهائي للفينول. (mg/L).

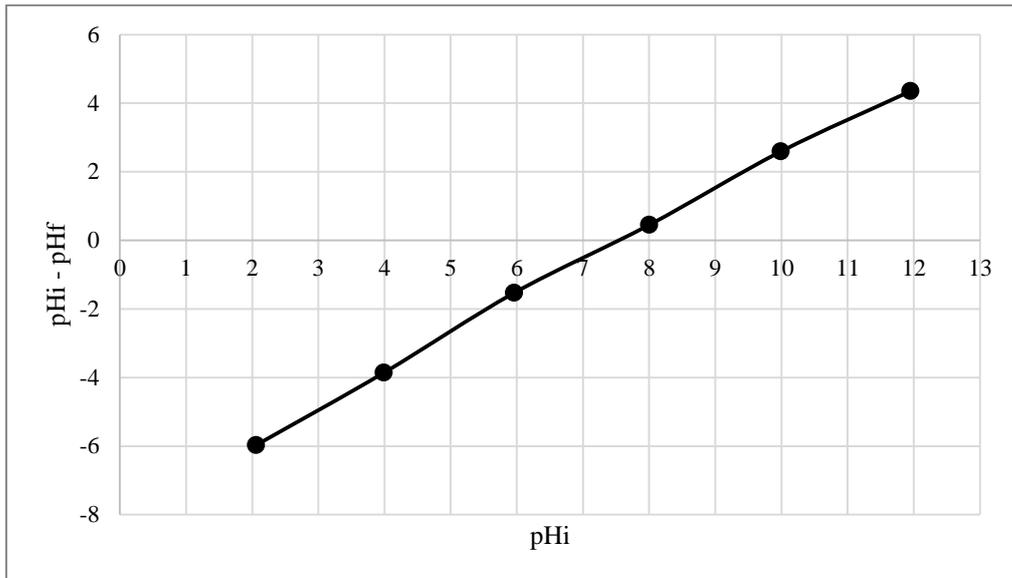
V : حجم الطور السائل (L). m : كتلة الطور الصلب (gr). q : كمية الإزالة (mg/g)

علماً بأن كمية الإزالة تعتمد على كمية الفينول التي توجد في الحجم (25 ml) حيث تم حساب هذه المقادير اعتماداً على الحجم المستخدم في التجارب.

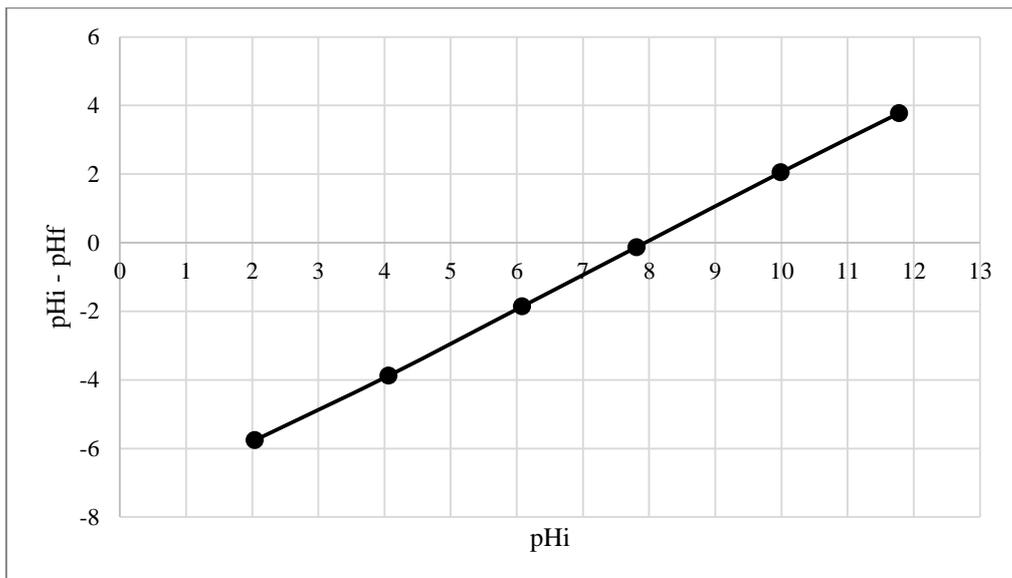
النتائج والمناقشة

1- توصيف البيولون الخام والمعدّل: تم من خلال:

- نقطة الشحنة الصفريّة: يوضح الشكلين (2 و 3) منحنى تحديد نقطة الشحنة الصفريّة للبيولون الخام والمعدّل على التوالي حيث أن القيمة pH=7.5 تكون عندها شحنة السطح للبيولون الخام تساوي الصفر أما القيمة pH=8 تكون عندها شحنة السطح للبيولون المعدّل تساوي الصفر.



شكل (2): تحديد نقطة الشحنة الصفرية للبيلون الخام



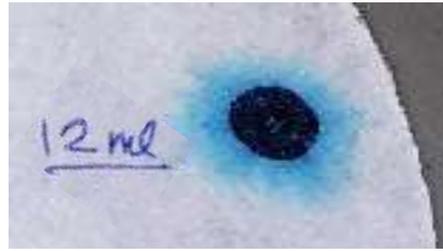
شكل (3): تحديد نقطة الشحنة الصفرية للبيلون المعدل

• سعة التبادل الكاتيونية والسطح النوعي:

وُجد بإجراء تجربة سعة التبادل الكاتيونية أن الهالة المتشكلة كما هو موضح في الشكل (4) بعد إضافة 12 مل من أزرق الميثيلين وبالتالي يمكن حساب سعة التبادل الكاتيونية وفق القانون:

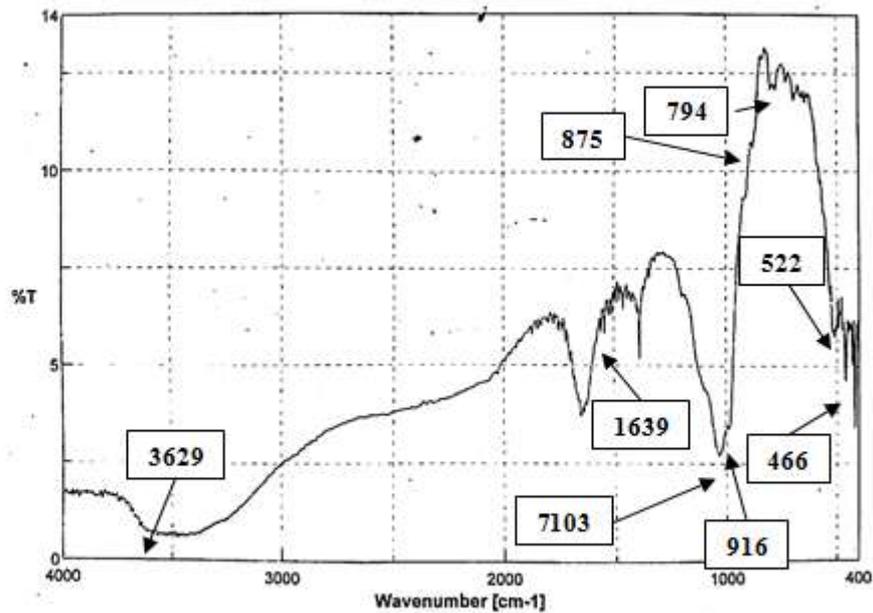
$$CEC = C_{AM} * V_{AM} * \frac{1000}{m_a} = 0.1 * 12 * 10^{-3} * \frac{1000}{2} = 0.6 \text{ mmol.c.g}^{-1}$$

استخدم معامل التحويل (1000) لتحويل واحدة التركيز من (mol) إلى (mmol).

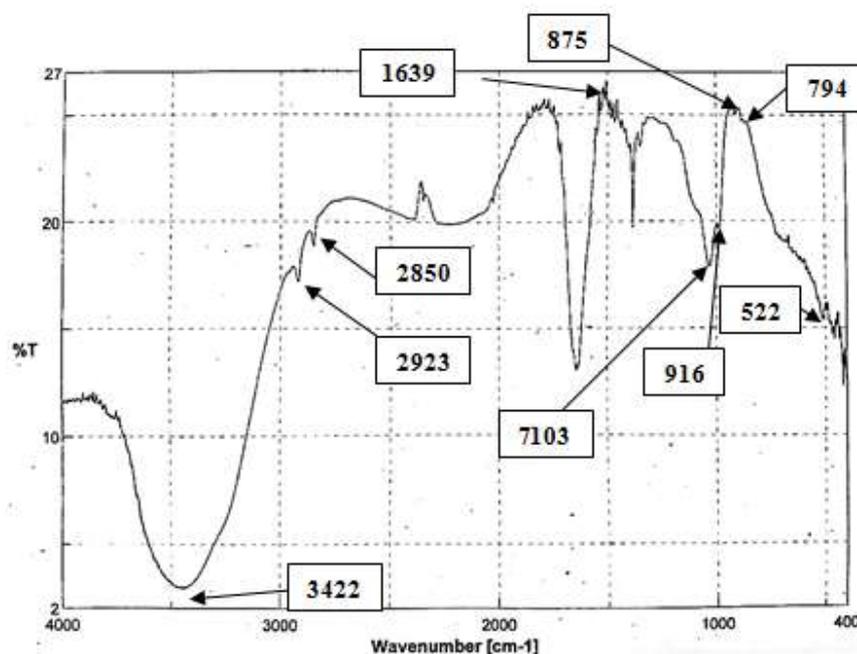


شكل (4): الهالة المتشكلة بعد إضافة 12 مل

• قياس طيف (IR):



شكل (5): طيف IR للبيبلون الخام



شُكل (6): طيف IR للبيلون المعدل

يُلاحظ عند تحليل طيف (IR) للبيلون الخام والمعدل كما يبين الشكل (5) والشكل (6) وجود قمم مشتركة تتمثل بالآتي: اهتزاز تمدد للزمرة (-OH) عند (3629 cm^{-1}) ، اهتزاز انحناء للرابطة (-OH) عند (916 cm^{-1}) ، اهتزاز تمدد للرابطة (Si-O) عند (1035 cm^{-1}) ، اهتزاز تمدد للرابطة (-OH) عند $(3422, 1639 \text{ cm}^{-1})$ الذي يوجد في الماء المرتبط بالطبقات الداخلية، اهتزاز انحناء للرابطة (-OH) عند (1639 cm^{-1}) الذي يوجد في الماء الممتز، اهتزاز تمدد للرابطة (Si-O-Si) عند (875 cm^{-1}) ، اهتزاز انحناء للرابطة (Si-O-Si) عند (466 cm^{-1}) ، اهتزاز تمدد للكوارتز عند $(1037, 794 \text{ cm}^{-1})$ ، اهتزاز انحناء للرابطة (Si-O-Al) عند (522 cm^{-1}) ، أما البيلون المعدل بالأمينات الرباعية هيكساديسيل تريميثيل أمونيوم بروميد فيتميز بوجود زوج من الروابط عند $(2923, 2850 \text{ cm}^{-1})$ ، تمثل اهتزازات التمدد المتماثل وغير المتماثل لمجموعة الميثيلين [17,18].

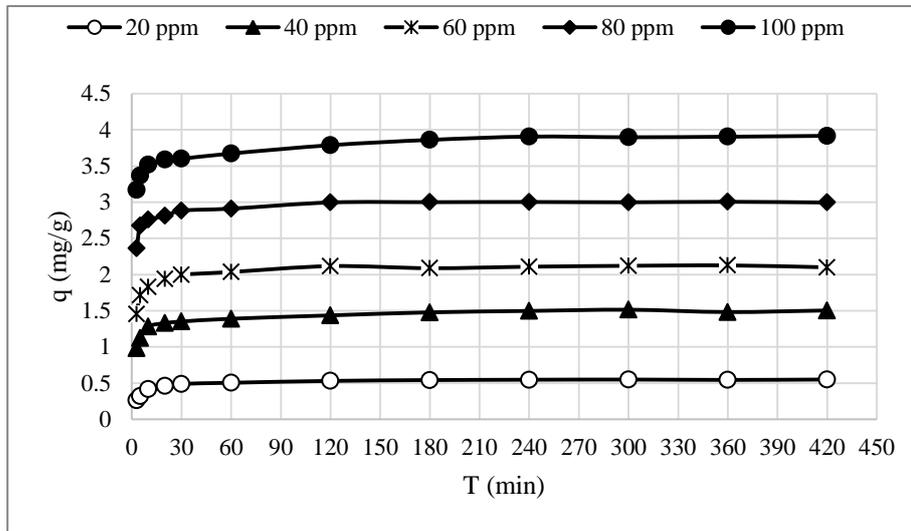
2- دراسة إزالة الفينول باستخدام البيلون المعدل:

• تحديد زمن التوازن:

تم من أجل تراكيز بدائية للفينول (20,40,60,80,100 ppm) أخذ عينات بحجم (25ml) وأضيف لكل عينة كتلة مقدارها (0.5g) من البيلون المعدل وخلط الطوران باستخدام الخلاط الكهربائي الدوراني بسرعة دوران (50rpm) وبأزمنة مختلفة انطلاقاً من (1 min) وحتى (7 hour).

تم ترشيح المحلول وقياس تركيز الفينول المتبقي فيه وتم حساب كمية الإزالة ورسم المنحني البياني الممثل للعلاقة بين تغير كمية الإزالة بدلالة زمن التوازن كما يبين الشكل (7)، حيث لُحظ أن كمية الإزالة تزداد مع الزمن حتى تبلغ القيم (0.54 , 1.47 , 2 , 3 , 3.86 mg/g) لكل تركيز بدائي للفينول على التوالي وذلك بعد زمن قدره (180) دقيقة، يُلاحظ

بعدها حدوث ثبات نسبي في كمية الإزالة، لذا تم اعتبار هذا الزمن هو زمن التوازن وقد أجريت كافة التجارب اللاحقة عند هذا الزمن.



شكل (6): تغير كمية الإزالة مع تغير زمن التوازن

• تأثير الحجم الحبيبي:

تم طحن البيلون المعدل باستخدام هاون البورسلان وتم نخل الكمية المطحونة باستخدام المنخل الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة من نوع (Glenamer – Serial No: 10031115) بقياسات مختلفة من أجل الحصول على أحجام حبيبية مختلفة، وتم بعد الانتهاء الحصول على سبعة أحجام حبيبية كما هو موضح في الجدول (1):

جدول (1): الأحجام الحبيبية المستخدمة في تجربة الامتزاج

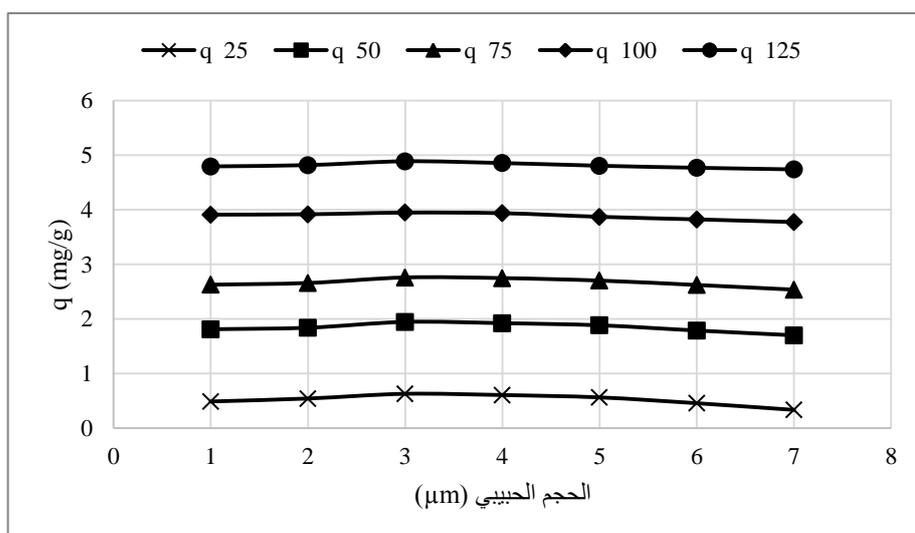
تسلسل	1	2	3	4	5	6	7
الحجم الحبيبي	(<53) μm	(53-100) μm	(100-250) μm	(250-300) μm	(300-500) μm	(500 μm -1mm)	(1-2)mm

تم تحديد عدد العينات الكلي بـ(35) عينة حيث تم تكرار التجربة وفق خمسة تراكيز بدائية (, 100 , 75 , 50 , 25 ppm) باستخدام حجم قدره (25 ml) من محلول الفينول، و تم وزن (0.5 gr) من كل حجم حبيبي و وُزعت هذه الأوزان على أنابيب الاختبار.

اعتمد زمن التوازن (180 min) والمحدد بالتجربة السابقة حيث أن زمن التوازن يبدأ من لحظة إضافة الطور الصلب للطور السائل، وضعت الأنابيب بالخلط الكهربائي بسرعة دوران (50 rpm).

أجريت بعد الانتهاء من عملية الخلط، حسب الوقت المحدد، عملية ترشيح كل عينة باستخدام قمع بوختر الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة عن طريق الفلاتر المناسبة وأجريت عملية التحليل باستخدام جهاز (Spectrophotometer) و رسم المنحني البياني الممثل للعلاقة بين تغير كمية الإزالة بدلالة الحجم الحبيبي كما يبين شكل (8).

يُلاحظ من الشكل (8) أن قيمة كمية الإزالة تصل لأعلى قيمة عند الحجم الحبيبي (100 μm - 300 μm) أي ضمن مجالي الحجم الحبيبي الثالث والرابع كما يبين الجدول (1)، أما انخفاض قيمة كمية الإزالة عند استخدام الأحجام الحبيبية الأصغر من المجال (100 μm - 250 μm) يمكن أن يعزى إلى بداية تشكل المعقدات الغروية حيث أن الطور الصلب يصبح غير قادر على إزالة جزيئات الفينول من المحلول كونه يصبح معقداً ضمن الطور السائل، بالإضافة إلى إمكانية اختلاف التركيب بين الأحجام الحبيبية المختلفة نتيجة لعمليات الطحن والنخل حيث تكون نسبة المونومر/بوليمر أعلى في الحبيبات ذات الحجم الحبيبي ضمن المجال المذكور (100 μm - 300 μm). يُستنتج مما سبق أنه يجب استخدام الحجم الحبيبي الذي يقع ضمن المجال (100 μm - 300 μm) واعتماده في التجارب اللاحقة.

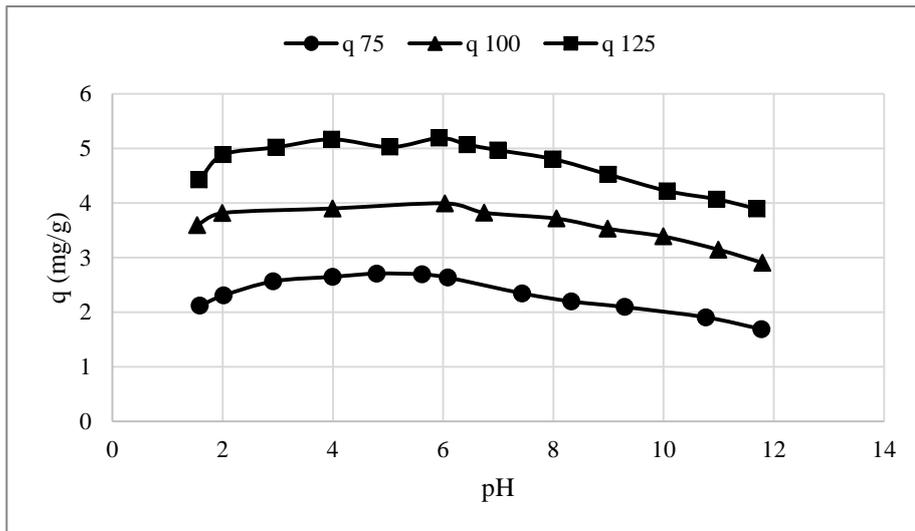


شكل (7): تغير كمية الامتزاز مع تغير الحجم الحبيبي

• تأثير pH الوسط:

تعتمد فكرة التجربة على تحضير محاليل بقيم pH مختلفة وإجراء تجارب الإزالة باستخدام هذه المحاليل وتطبيق الشروط السابقة من أجل الحصول على قيمة pH المثالية التي تحقق أعلى نسبة إزالة. تم التحكم بقيمة pH المحاليل عن طريق استخدام حمض قوي [HCl] بتركيز (1M) و(2M) وأساس قوي [NaOH] بتركيز (1M) و(2M)، حضرت العينات وتراوح قيم pH لها بين (1.5-11.7) أضيفت كتلة مقدارها (0.5gr) من البيلون الحلبى المعدل لكل عينة وبفواصل زمنية تسمح بإجراء عملية الترشيح وحفظ العينات لإجراء قياسات التركيز المتبقي من الفينول في المحلول بعد الانتهاء من التجربة. تم إجراء عملية الخلط باستخدام خلاط العينات بسرعة دوران (50rpm)، ويبدأ حساب الزمن لحظة إضافة الطور الصلب إلى الطور السائل وعدّها لحظة بدء الامتزاز، وتمّ بعد مضي زمن التماس لكل عينة ترشيح العينة باستخدام قمع بوختر وحفظت العينات في أنابيب الاختبار من أجل عملية القياس اللاحقة بعد الانتهاء من عمليات الخلط انتهاءً كاملاً.

أجريت عملية التحليل باستخدام جهاز (UV-Spectrophotometer)، والنتائج موضحة في الشكل (9):

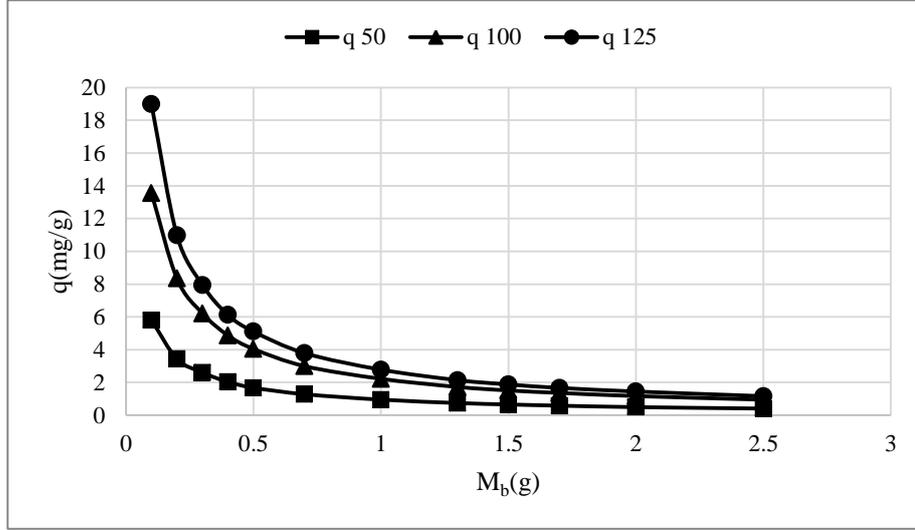


شكل (8): تغير كمية إزالة الفينول بالعلاقة مع تغير درجة pH

يُلاحظ من الشكل (9) تزايد كمية الإزالة بزيادة درجة pH حتى القيمة (6)، ويبدأ بعدها انخفاض تدريجي بعد هذه القيمة، ويمكن تفسير هذه النتيجة بالعلاقة مع كمون الشحنة الصفيرية وتأين الفينول. يمتلك سطح البيلون المعدّل شحنة موجبة عندما يكون الوسط حمضي، بينما يمتلك الفينول شحنة سالبة ضعيفة وتكون إمكانية الإزالة أكبر بمساعدة التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين سطح البيلون والفينول ومع زيادة قيمة pH تتحول شحنة السطح إلى شحنة سالبة، كما يجري تأين الفينول وتحوّله إلى الفينوكسيد ذو الشحنة السالبة مما يزيد التناثر الإلكترونيستاتيكي ويقلل كمية الإزالة، ويمكن أن يكون تأين الفينول ناتج عن التفاعل مع الأيونات الموجودة على سطح البيلون أو التي توجد في المحلول وهذا ما يتوافق مع دراسات سابقة [19]، [20]، [21]، [22] واعتمد المجال (4-6) كمجال يحقق أعلى كمية إزالة في التجارب اللاحقة.

• تأثير كتلة البيلون:

وُجد عند تركيز بدائي للفينول (50-100-125 ppm) تناقص كمية الإزالة مع زيادة كتلة البيلون كما يوضح الشكل (10)، ويعزى هذا التغير إلى أن ازدياد كمية البيلون المعدّل يوفّر مساحة سطح تماس أكبر بين المادة الملوثة (الفينول) والطور الصلب (البيلون المعدّل) وبالتالي ازدياد عدد المواقع الكلية المتاحة لإزالة الفينول ولكن تتناقص كمية الإزالة المنسوبة لواحدة الكتلة (mg/g) لأنه بازياد كمية البيلون المعدّل تبقى العديد من المواقع الامتزائية غير مشبعة لكل واحدة كتلة لأن الفينول سيتوزع على كامل الكتلة الموجودة في المحلول بالإضافة إلى إمكانية حدوث ظاهرة التكتل (aggregation) لحبيبات الطور الصلب مما يساهم في انخفاض عدد المواقع الفعالة لواحدة الكتلة [23]. يمكن القول بأن استخدام كتلة من الطور الصلب بمقدار (m=1g) لكل (25ml) من محلول الفينول بدرجة (pH) تقع ضمن المجال (4-6) للحصول على أعلى كمية إزالة ونسبة إزالة، و تتطابق هذه النتائج مع نتائج دراسات سابقة اهتمت بدراسة تأثير كتلة الطور الصلب المعدّل بطرائق مختلفة في كمية الفينول المزالة وملوثات أخرى مختلفة [24،25].



شكل (9): تغير كمية إزالة الفينول بتغير كتلة البيولون المعدل

- تأثير التركيز البدائي للفينول وتحديد نموذج الإزالة:

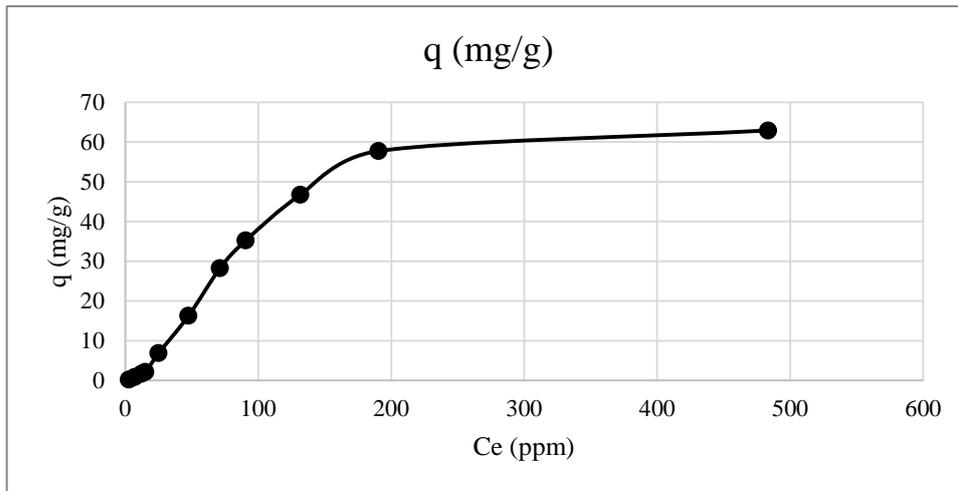
درس تأثير التركيز البدائي للفينول عن طريق تحضير محاليل مخبرية للفينول بتركيز مختلفة ضمن مجال يتراوح بين (10-3000 ppm)، وحسبت كمية الإزالة ورسم المنحني البياني المعبر عن العلاقة بين تركيز التوازن (C_e) للفينول مع كمية الإزالة كما يبين الشكل (11) وحسبت كمية الإزالة وفق العلاقة الآتية:

$$q = C_i - C_f * \frac{V}{m}$$

C_i, C_f : التركيز الابتدائي والنهائي للفينول (mg/L) على التوالي.

V : حجم الطور السائل (L). m : كتلة الطور الصلب (gr) q : كمية الإزالة (mg/g).

يُلاحظ من الشكل (11) تزايد كمية الإزالة مع تزايد التركيز البدائي للفينول ويمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز الفينول في المحلول تزيد من احتمالية الاصطدام بسطح البيولون وتبعاً لقدرة البيولون على إزالة الفينول تزداد الكمية المزالة على وحدة الكتلة.



شكل(10): تغير كمية الإزالة بالعلاقة مع تركيز التوازن للفينول ضمن مجال التركيز البدائي (10-3000 ppm)

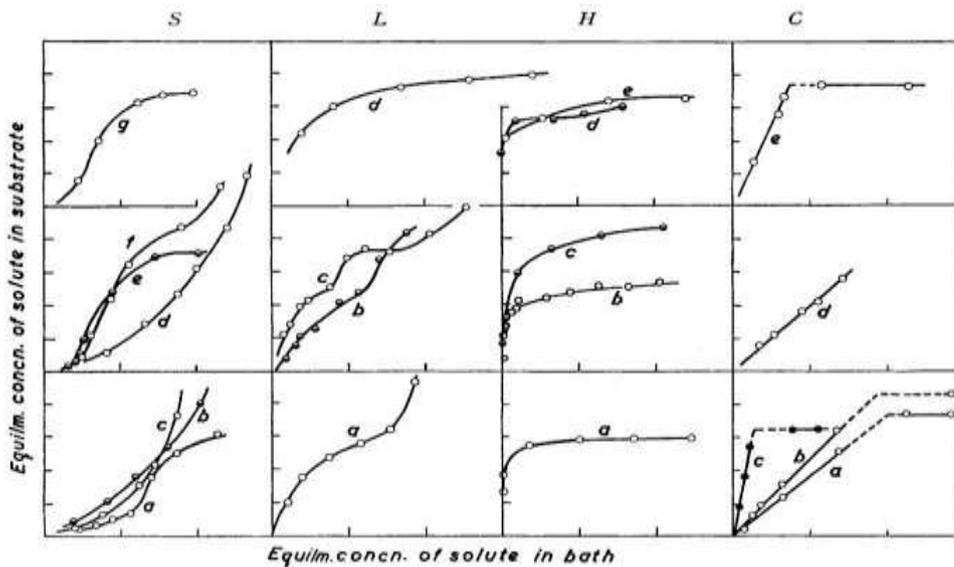
تم تصنيف إيذوثيرم الامتزاز إلى أربعة نماذج رئيسة تشمل (L,H,C,S) وهناك نقاط جوهرية تختلف فيها النماذج الأربعة المذكورة كما يوضحها الشكل (12) تتلخص بالآتي:

1- النموذج (L): يتناقص في هذا النموذج ميل المنحني بزيادة التركيز وبالتالي يتناقص معدل تزايد كمية الإزالة عند الاقتراب من كمية الإزالة العظمى بسبب انخفاض عدد المواقع الفعالة الشاغرة على سطح المادة المازة ويمكن تفسير هذه الظاهرة بأنه عند التراكيز المنخفضة تكون الألفة عالية نظراً لتوافر مواقع فعالة شاغرة وتتناقص هذه الألفة بزيادة تركيز المادة الملوثة نظراً لامتلاء المواقع الفعالة بشكل أكبر.

2- النموذج (H): يُعدّ هذا النموذج حالة خاصة من النموذج (L)، حيث يشير للألفة المرتفعة بين المادة المازة والممتزة نظراً لتشكّل المعقدات، حيث يتم امتزاز كامل المادة الملوثة من المحلول، أو يمكن أن يتبقى منها كمية قليلة غير قابلة للقياس، ويكون القسم الأول من المنحني عمودياً.

3- النموذج (C): يعتمد هذا النموذج على آلية التقسيم الثابت (constant partitioning)، حيث يكون تأثير درجة الحرارة ضئيل، ولا يوجد تنافس عند وجود مواد ممتزة أخرى في المحلول، وبالتالي امتزاز إحدى المواد لا يتأثر بوجود مواد ممتزة أخرى.

4- النموذج (S): يتميز هذا النموذج بأن ميل المنحني يزداد في البداية بزيادة تركيز المادة الملوثة في المحلول، ثم يبدأ بالتناقص حتى يصل إلى الصفر عندما يتم ملء كافة مواقع الامتزاز الخالية، ويبدل هذا النوع من المنحنيات إلى أن سطح الامتزاز عند التراكيز المنخفضة تكون قابليته للامتزاز قليلة وتزداد بزيادة تركيز المادة الملوثة في المحلول [26,27].



شكل (11): نماذج الامتزاز

يمكن هنا القول بأن طول السلسلة العضوية من جزيء (HDTMA-Br) يساهم في زيادة مساحة الطبقات الداخلية الكارهة للماء ضمن البييلون مما يعزز إزالة الفينول من المحلول المائي اعتماداً على آلية التقسيم الثابت (constant partitioning) التي تُعدّ الآلية المهيمنة عند إزالة الفينول وذلك اعتماداً على العلاقة الخطية بين تركيز الفينول المتبقي في المحلول وكمية الإزالة حتى الوصول إلى المرحلة التي يتغير عندها اتجاه المنحني كما يوضح الشكل (11)

وتدل الخطية على أن عدد المواقع الفعالة يبقى ثابت، وبالتالي تتشكل مع استمرار عملية الامتزاز مواقع فعالة جديدة ويعزى السبب هنا إلى أن التجاذب بين الفينول و الطور الصلب أعلى منه بين الفينول والماء وهنا يمكن القول أن الفينول يتوضع بداية في الطبقات الداخلية للبيلون المعدل ومن ثم يبدأ بملئ المواقع السطحية ويتبع نموذج الإزالة هنا النمط (C) والذي لا يوجد فيه روابط محددة بين الجزيئات المزلة و سطح الطور الصلب، وهنا يكون تأثير درجة الحرارة ضعيف بالإضافة لغياب التنافس عند وجود مادة ملوثة أخرى، وتجدر الإشارة إلى أن معامل التقسيم (K_p) يميز هذا النمط ويشير إلى العلاقة بين كمية المادة الموجودة على الطور الصلب وتركيزها المتبقي في المحلول وهذا يتوافق مع دراسات سابقة [26]، [27]، [28].

• معالجة بيانات الامتزاز:

- يتم من أجل توصيف عملية الامتزاز معالجة البيانات وفق النماذج الخطية لعلاقتي لانغموير و فريندليش:
1. نموذج لانغموير: تستخدم معادلة لانغموير لوصف الامتزاز على السطوح المتجانسة وتتبنى فرضيات عدة:
 - يحدث الامتزاز على السطوح التي تحتوي على عدد ثابت ومتشابه من المواقع والتي تمتلك قدرة على امتزاز جزيء واحد فقط أي تشكيل طبقة امتزاز واحدة وهذه الطبقة تشكل القيمة القصوى للامتزاز.
 - الامتزاز هو عملية عكسية.
 - لا توجد حركة جانبية للجزيئات على السطح.
 - طاقة الامتزاز بالنسبة لجميع المواقع متساوية ومستقلة عن مواقع الامتزاز أي أن السطح متجانس ولا يوجد أي تفاعل بين الأيونات الممتزة.

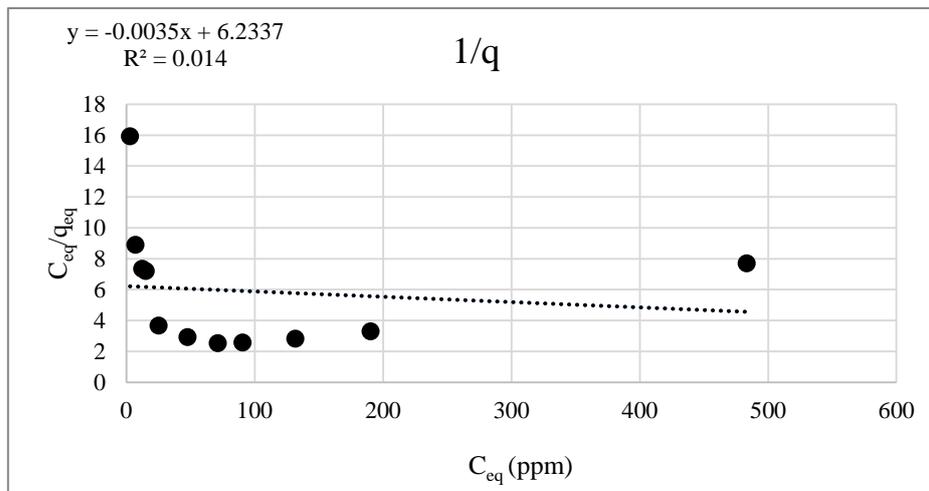
$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_l} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$$

يمكن التعبير عن معادلة لانغموير خطياً وفق العلاقة الآتية:

$$q_{eq}: \text{كمية المادة الممتزة (mg/g)}. \quad C_{eq}: \text{تركيز المحلول عند التوازن (mg/l)}.$$

$$K_l: \text{ثابت لانغموير له علاقة بقوة الارتباط}. \quad q_{max}: \text{ثابت يتعلق بطاقة الامتزاز العظمى}.$$

يتم للتعبير عن هذه المعادلة بيانياً تمثيل (C_{eq}) على محور الفصول و ($\frac{C_{eq}}{q_{eq}}$) على محور الترتيب حيث يمثل الميل القيمة ($\frac{1}{q_{max}}$)، ويمثل التقاطع مع المحور الشاقولي القيمة ($\frac{1}{q_{max} \cdot k_l}$) [29].



شكل (12): تحليل البيانات وفق نموذج لانغموير

2. نموذج فريندليش (Freundlich model): يعبر عن نموذج الامتزاز على السطوح غير المتجانسة طاقياً

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq}$$

بالعلاقة الخطية الآتية: حيث n و K_f ثابتا فريندليش: يعبر K_f عن السعة الامتزازية العظمى بينما يعبر الثابت n عن قوة الامتزاز أثناء حدوث العملية الامتزازية، فإذا كانت:

$n=1$ يكون عندها توزع الأيونات الممتزة بين الطورين السطحي والحجمي مستقلاً عن التركيز.

$n>1$ يشير ذلك إلى حدوث الامتزاز التنافسي على مراكز مختلفة القدرة الامتزازية.

$n<1$ يعبر ذلك عن حدوث الامتزاز بصورة طبيعية.

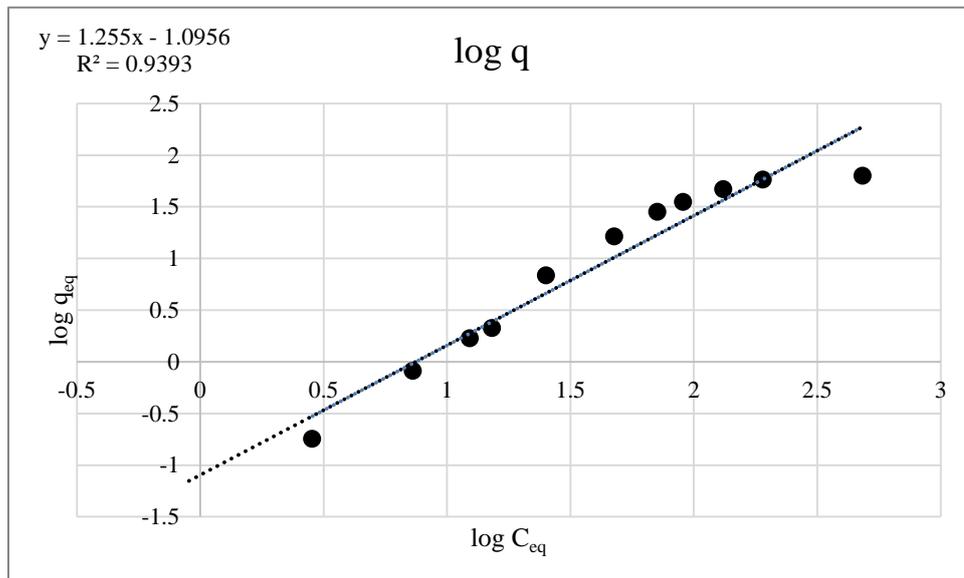
تشير هذه المعادلة إلى إن عملية الامتزاز في المحلول في حالة السطوح غير المتجانسة تكون أكثر توافقاً معها مقارنة بمعادلة لانغموير ويكون الامتزاز متعدد الطبقات.

يتم رسم الخط البياني $\log q_{eq}$ بدلالة $\log C_{eq}$ ويكون التقاطع مع محور الترتيب ($i = \log K_f$) ومنه يمكن تحديد قيمة الثابت (K_f)، أما الميل $m = \frac{1}{n}$ وبالتالي يمكن حساب الثابت (n) [30,31]. تمت معالجة بيانات التحليل وفق

نموذج فرندليش وتم الحصول على القيم الموضحة في الجدول (2):

جدول (2): ثوابت فريندليش

أنموذج فريندليش		
(10-2500 ppm)		
$n(l/g)$	$K_f (mg/g)$	R^2
0.796	0.0802	0.9393



شكل (13): معالجة البيانات ضمن مجال التركيز البدائي (10-3000ppm) وفق نموذج فريندليش

يُلاحظ لدى مقارنة معالجة البيانات وفق معادلتى فريندليش ولانغموير أن قيمة معامل الارتباط في نموذج فريندليش أقرب إلى (1)، أما في معادلة لانغموير فالعلاقة ليست خطية وبالتالي يمكن القول أن إزالة الفينول بوساطة البيولون المعدل يتبع نموذج فريندليش وهو عبارة عن امتزاز متعدد الطبقات ضمن المجال (10-2500ppm) يكون فيه الثابت ($n < 1$) وهذا يدل على أن الامتزاز يتم بصورة طبيعية وليست تنافسية [32، 33].

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات:

- يُبدي استخدام مركب الهكساديسيل تريميثيل الأمونيوم - بروميد $(CH_3)_3NC16H_33Br$ لتعديل سطح البيولون الحلبى فعالية واضحة في تحسين قدرته على إزالة الفينول من الأوساط المائية مقارنة بالبيولون الخام المستخدم في دراسات سابقة.
- تمّ تحديد بارامترات إزالة الفينول باستخدام البيولون المعدل على النحو الآتي: زمن التوازن (180) دقيقة، الحجم الحبيبي المثالي ضمن المجال ($300 \geq V_s > 100$) مايكرومتر، قيمة (pH) المحلول المثالية ضمن المجال (4-6)، كمية البيولون المعدل المثالية هي (1g) لكل (25ml) طور سائل.
- لُحظ عند دراسة تأثير التركيز البدائي للفينول ضمن المجال مابين (10-3000ppm) أن آلية الإزالة تتبع النموذج (C) الذي يشكل التقسيم الثابت (constant partitioning) وهي الآلية المسيطرة على عملية الامتزاز ما يميزه العلاقة الخطية بين تركيز التوازن للفينول.
- تتبع آلية إزالة الفينول بوساطة البيولون المعدل نموذج فريندليش وهو عبارة عن امتزاز متعدد الطبقات يكون فيه الامتزاز ضمن مجال التركيز البدائي للفينول (10-3000 ppm) طبيعي لا تنافسي.

التوصيات:

- دراسة إمكانية إزالة الفينول بوساطة منظومة طبيعية أخرى للتقليل قدر الإمكان من المعالجات الكيميائية وتحديد الشروط المثلى للإزالة.
- دراسة إمكانية استخدام منظومة ثنائية الطور لإزالة الفينول.

Reference

- [1] LASZLO ،K.; PODKOSCIELNY ،P.; DABROWSKI ،A. *Heterogeneity of Activated Carbons with Different Surface Chemistry in Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions*. Appl. Surf. Sci، 2006، 252 (16)، 5752–5762.
- [2] POLAT ،H.; MOLVA ،M.; POLAT ،M. *Capacity and Mechanism of Phenol Adsorption on Lignite*. Int. J. Miner. Process، 2006، 79 (4)، 264–273.
- [3] HOUARI ،M.; HAMDY ،B.; BRENDLE ،J.; BOURAS ،O.; BOLLINGER ،J. C.; BAUDU ،M. *Dynamic Sorption of Ionizable Organic Compounds (IOCs) and Xylene from Water Using Geomaterial-Modified Montmorillonite*. J. Hazard. Mater، 2007، 147 (3)، 738–745.
- [4] LASZLO ،K. *Adsorption from Aqueous Phenol and Aniline Solutions on Activated Carbons with Different Surface Chemistry*. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp، 2005، 265 (1–3)، 32–39.

- [5] ABD GAMI ,A.; SHUKOR ,M.;KHALIL ,K.; DAHALAN ,F.; KHALID ,A.; AHMAD ,S. *Phenol and Its Toxicity*. J. Environ. Microbiol. Toxicol ,2014 ,2 (1) ,11–24.
- [6] BABI ,K. G.; KOUMENIDES ,K. M.; NIKOLAOU ,A. D.; MAKRI ,C.A.; TZOUMERKAS ,F. K.; LEKKAS ,T. D. Pilot Study of the Removal of THMs ,HAAs and DOC from Drinking Water by GAC Adsorption. *Desalination* ,2007 ,210 ,215–224.
- [7] PRZEPIORSKI ,J. *Enhanced Adsorption of Phenol from Water by Ammonia-Treated Activated Carbon*. J. Hazard. Mater, 2006 ,135 (1–3) ,453–456..
- [8] INGLELTHORPE ,S. D.; MORGAN ,D. J.; HIGHLEY ,D. E.; BLOODWORTH ,A. *Industrial Minerals Laboratory Manual Bentonite*, Mineralogy and Petrology Series; R5541; British Geological Survey: United Kingdom, 1993; p 115.
- [9] Reddy T ,R.; Kaneko ,S.;Endo ,T.; Reddy S ,L. *Spectroscopic Characterization of Bentonite*. J. Lasers Opt. Photonics, 2017 ,04 (03).
- [10] MANOCHA ,S.; PATEL ,N.; MANOCHA ,L. *Development and Characterisation of Nanoclays from Indian Clays*. Def. Sci. J, 2008 ,58 (4) ,517–524.
- [11] IADDADENE ,B.; TIFOUTI ,L.; AI-DUJAILI ,A. H.; GHERRAF ,N. *Enhancing Batch Adsorption Capacity of Bentonite ,Kaolinite and Their Organomodified Forms for Phenol Removal*. International Journal of ChemTech Research, 2015 ,15.
- [12] GHAVAMI ,M. *Cationic Surfactant Modification and Its Impact on the Engineering Behaviors of Montmorillonite*. University of Louisville, 2017,239.
- [13] MASINDI ,V.; GITARI ,M.; TUTU ,H. *Adsorption of Oxyanions from Coal Fly Ash Leachates Using Bentonite Clay*. PHD, Council for Scientific and Industrial Research , South Africa, 2016,222.
- [14] OUAkouAK ,A.; RIHANI ,K.; YOUCEF ,L.; HAMDI ,N.; GUERGAZI ,S. *Adsorption Characteristics of Cu (II) onto CaCl₂ Pretreated Algerian Bentonite*. Mater. Res. Express, 2020 ,7 (2) ,10.
- [15] SANTOS ,D. M. M.; TELLO ,C. C. *Protocol for characterization of clay as a backfill and coverage layers for surface repository* ,international nuclear atlantic conference, 2017 ,12.
- [16] MOJOVIĆ ,Z.; JOVIĆ-JOVIČIĆ ,N.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ ,A.; BANKOVIĆ ,P.; RABI-STANKOVIĆ ,A. A.; JOVANOVIĆ ,D. *Phenol Determination on HDTMA-Bentonite-Based Electrodes*. J. Hazard. Mater ,2011 ,194 ,178–184.
- [17] YOUNGJAN ,S. *Ethylene adsorption on modified bentonite*. Master, Suranaree University of technology, Thailand, 2012 ,97.
- [18] OTAVO-LOAIZA ,R. A.; SANABRIA-GONZALEZ ,N. R. *Tartrazine Removal from Aqueous Solution by HDTMA-Br-Modified Colombian Bentonite*. The Scientific World Journal, 2019 ,12.
- [19] AHMADI ,S. *Adsorptive Removal of Phenol and Aniline by Modified Bentonite: Adsorption Isotherm and Kinetics Study*. Appl. Water Sci, 2018 ,9.
- [20] Y. LI ,X. HU ,X. LIU ,Y. ZHANG ,Q. ZHAO ,P. NING ,S. TIAN. *Adsorption Behavior of Phenol by Reversible Surfactant-Modified Montmorillonite: Mechanism, Thermodynamics, and Regeneration*, Chemical Engineering Journal, 2017 ,32.
- [21] BOUSBA ,S.; BOUGDAH ,N.; MESSIKH ,N.; MAGRI ,P. *Adsorption Removal of Humic Acid from Water Using a Modified Algerian Bentonite*. Phys. Chem. Res, 2018 ,6 (3) ,613-625.
- [22] CHIDI ,O.; U NNANNA ,O.; P IFEDI ,O. *The Use of Organophilic Bentonite in the Removal Phenol from Aqueous Solution: Effect of Preparation Techniques*. Mod. Chem. Appl, 2018, 06 (02) ,8.

- [23] ANJUM ,H.; OBAID ,M.; SHAMIM ,M.; MURUGESAN ,T. Adsorption of Benzene by “Green” Functionalization of Montmorillonite. *dep. chem. eng. univ. Teknol. Petronas*, 2017 ,150 (02001) ,6.
- [24] JOURVAND ,M.; KHORRAMABADI ,G. S.; KHANIABADI ,Y. O.; GODINI ,H.; NOURMORADI ,H. *Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Modified Clay*. 10. *J Bas Res Med Sci* ,2015, 2 (1) ,10.
- [25] AL-MALAH ,K.; AZZAM ,M. O. J.; ABU-LAIL ,N. I. *Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-Treatment Using Activated Clay*. *Sep. Purif. Technol*, 2000 ,20 (2–3) , 225–234.
- [26] SPARKS ,D. L. *Environmental Soil Chemistry* ,2nd ed.; Elsevier Science (USA), 2003; Vol (1) ,367.
- [27] GILES ,C. H.; MACEWANS ,T. H.; NAKHWAA ,N. *Studies in Adsorption. Part XI. * A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and it's Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*, 1960 , 21.
- [28] ZHU ,R.; ZHOU ,Q.; ZHU ,J.; XI ,Y.; HE ,H. *Organo-Clays As Sorbents of Hydrophobic Organic Contaminants: Sorptive Characteristics and Approaches to Enhancing Sorption Capacity*. *Clays Clay Miner*, 2015 ,63 (3) ,199–221.
- [29] SHAMSHAM ,S.; AL-SIBAI ,A. *Study the possibility of applying the Frenlich and Langmer equations for zinc and copper adsorption on zeolite*. *Al-Baath University Journal*, 2017 ,39 (21) ,1–24.
- [30] FAYYAD ,M. *Nickel ions Removal from aqueous solutions and study of various factors using Syrian zeolite*. MA ,Tishreen ,Syrian Arab Republic ,2014.
- [31] AL-SHAMMARI ,R.; AL-ZARKANI ,N.; AL-SHAMMARI ,H.; ABD ALI ,M. *Adsorption Comparison of safranin base dye from aqueous solutions on pure cellulose and rice bran surfaces*. *Journal of the College of Science - University of Kufa*, 2012 ,2 (12) ,1–15.
- [32] SARKAR ,B.; XI ,Y.; MALLAVARAPU ,M.; KRISHNAMURTI ,G.; NAIDU ,R. *Adsorption of Phenol by HDTMA-Modified Organoclay*. *World Congress of Soil Science*, Brisbane, Australia, 2010 ,19 ,3.
- [33] MIRMOHAMADSADDEGHI ,S.; KAGHAZCHI ,T.; SOLEIMANI ,M.; ASASIAN ,N. *An Efficient Method for Clay Modification and Its Application for Phenol Removal from Wastewater*. *Appl. Clay Sci*, 2012 ,59-60.