

## دراسة قدرة خام الزيوليت السوري النانومتري المعدل باستخدام (HDTMA-Br) على امتزاز شوارد الفوسفات من محاليل مائية (دراسة امتزاز)

بتول سلامة\*<sup>(1)</sup> وليلى حبيب<sup>(1)</sup> وأريج عدرة<sup>(2)</sup>

(1). قسم علوم التربة والمياه، كلية الزراعة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

(2). قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

(\*للمراسلة: م. بتول سلامة، البريد الإلكتروني [Batoolzaka@gmail.com](mailto:Batoolzaka@gmail.com))

تاريخ القبول: 2022 /07 /27

تاريخ الاستلام: 2022/04/15

### الملخص

يهدف البحث الى اختبار قدرة النانوزيوليت المعدل بمادة فعالة سطحيا كاتيونية هي هكسا ديثيل تريميتيل الأمونيوم بروميد (HDTMA-Br) (الستروميد)، على امتزاز شوارد الفوسفات من محاليل مائية. تم الحصول بداية على النانوزيوليت الطبيعي (Natural Nano Zeolite= NNZ) من خلال طحن عينة من خام الزيوليت السوري (مصدرها منطقة السيس) إلى مستوى النانومتر. تم تحقيق مستويات تغطية متدرجة للنانوزيوليت عبر معاملتها بتركيز متزايدة من الستروميد وهي: 50، 100، 200، 300% من سعة التبادل الكاتيونية الخارجية ECEC، وأعطيت العينات المسميات التالية SMZ1، SMZ2، SMZ3، SMZ3 على التوالي. دُرِس امتزاز الفوسفات عبر انشاء منحنيات الامتزاز متساوية درجة الحرارة Adsorption Isotherms التي نفذت من خلال تحضير دفعات متزايدة التركيز من محاليل فوسفورية Batch-type experiments منحنيات الامتزاز. استُخدمت نماذج الامتزاز لانغمر Langmuir، فريندليش Freundlich و دوبينين-رادوشكوفيش Dubinin-Radushkevich لتوصيف الامتزاز وحساب ثوابته. بينت نتائج الدراسة امتلاك الزيوليت الطبيعي النانومتري قدرة منخفضة على ربط شوارد الفوسفات، وأخذت منحنيات الامتزاز الشكل الخطي في عينة النانوزيوليت غير المعدل، وعلى شكل منحنى لانغمر في عينات الزيوليت التي خضعت للتعديل السطحي. كان نموذج لانغمر أكثر قدرة على تمثيل بيانات امتزاز الفوسفات في حالة العينات المعدلة سطحياً، في حين مثل نموذج فرويندليش البيانات بطريقة أفضل في حالة النانوزيوليت غير المعدل. أدت عملية التعديل السطحي إلى ارتفاع كبير في قدرة النانوزيوليت على ربط الفوسفات، حيث وصلت سعة الامتزاز العظمى للفوسفات والتي حسبت من نموذج لانغمر إلى 4289 µgP/g عند مستوى التعديل السطحي ECEC%300. بينت طاقة الامتزاز والتي حسبت بواسطة نموذج دوبينين-رادوشكوفيتش بأن آلية امتزاز الفوسفات على سطوح عينات الزيوليت المعدلة هي ذات طبيعة فيزيائية.

الكلمات المفتاحية: الفوسفات، الامتزاز، الزيوليت النانومتري. الزيوليت المعدل سطحياً.

#### المقدمة:

يعدّ الفوسفور (P) أحد أهم العناصر المغذية الأساسية والمحددة لنمو وإنتاجية المحاصيل الزراعية. يتم تأمين الفوسفور المتاح للنبات عن طريق الإضافة الدورية لكميات كبيرة من الأسمدة الفوسفاتية المعدنية للتربة الزراعية، إن كفاءة الاستفادة للنباتات من هذه الأسمدة لا يتجاوز الـ 10 إلى 30% في أحسن الأحوال (Syers et al., 2008)، في حين يتعرض الجزء الباقي للتثبيت في التربة. يتحول الفوسفور عند انتقاله من موقعه نتيجة تعرّضه للانجراف السطحي إلى عنصر ملوث للمسطحات المائية، مسبباً بذلك أضراراً بيئية كبيرة، لعل أهمها حدوث ظاهرة الإثراء الغذائي (eutrophication)، والتي تتمثل بارتفاع تراكيز شوارد الفوسفات والنترات في المياه (Bhatnagar and Sillanpaa, 2017; Hatem et al., 2011).

حديثاً أغلب الدراسات تهدف إلى استخدام مواد طبيعية وتطوير تقنيات مختلفة لأجل تحسين كفاءة الاستفادة من التسميد المعدني الفوسفاتي، مما ينعكس على تقليل تكلفة الإنتاج من جهة والتخفيف من التلوث البيئي للمسطحات المائية من جهة ثانية (Zhang, 2016; Tsintskaladze et al., 2017). أحد أهم هذه المواد هو الزيوليت الطبيعي، الذي استخدم بكثرة في المجالات الزراعية (Bernardi et al., 2016; Eshghi et al., 2010)، يملك الزيوليت خواصاً فريدة تميزه عن بقية ركائز الامتزاز، أهمها الثباتية الحرارية والكيميائية، وامتلاكه لسطوح نوعية كبيرة، ولخاصية التبادل الأيوني الناتجة عن عملية الإحلال الأيوني المتماثل ضمن شبكته البلورية (Barbarick and Pirela, 1984). تتبع الزيوليتات المعادن السليكاتية الهيكلية (Tecto-silicates)، وهي عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية، الحاوية على العناصر القلوية والقلوية الترابية، وهي مادة بلورية ثلاثية الأبعاد، تنتج عن ارتباط رباعيات الوجوه لكل من الألمنيوم (AlO<sub>4</sub>) والسيليكون (SiO<sub>4</sub>) (Breck, 1974).

شكّلت الزيوليتات ركيزة امتزاز هامة لربط العناصر المغذية الكاتيونية (كالأمونيوم والبوتاسيوم)، بسبب شحنتها السالبة (Chao and Jaskūnas et al., 2015; younes, 2018)، في حين بقي استخدامها محدوداً في حالة العناصر المغذية الأنيونية كالفوسفات، حيث بلغت قيمة السعة العظمى لامتزاز الفوسفات على الخام الزيوليتي السوري فقط حوالي 1036 ميكروغرام/غ في دراسة لـ Hatem وزملائه (2017)، كما لوحظ محدودية امتزاز النترات والفوسفات والكرومات على الزيوليت (li et al., 2017; Faghihian and Bowman, 2005).

أظهرت الدراسات أن تعديل شحنة سطح الزيوليت باستخدام معدلات السطح الكاتيونية (الأمينات الرباعية) كالهيكسا ديميثيل تري أمين بروميد (Hexadecyl trimethyl Ammonium Bromide = HDTMA-Br) التي تكسب عبر امتزازها السطح الخارجي شحنات موجبة يحسّن بشكل كبير من قدرته على ربط الأنيونات على هذه السطوح (Apreutesei et al., 2008; Chutia et al., 2009; Bhardwaj et al., 2012; Thirunavukkarasu, 2014). يُجرى تعديل شحنة سطح الزيوليت عن طريق تغطية سطحه بطبقة مضاعفة من مادة فعالة سطحياً كاتيونية كالستروميد. إن تشكيل الطبقة المضاعفة من الستروميد التي يشبه شكلها الأذبال micelle مرهون بتركيز المادة الفعالة في المحلول المعد لمعالجة سطح الزيوليت. فإذا كان التركيز (C) أعلى من التركيز الحرج (Critical Micelle Concentration) (CMC) تتشكل الطبقة المضاعفة bilayer المسؤولة عن قلب شحنة السطح وتحويلها من سالبة إلى موجبة.

استخدمت الزيوليتات المعدلة سطحياً في تحضير الأسمدة بطيئة التحرير للعناصر المغذية الأنيونية كالفوسفات والتي يمكنها أن تحرر العنصر المغذي بطريقة أبطأ من الأسمدة المعدنية المستخدمة، وذلك بحسب حاجة النبات، وذلك كحل لانخفاض كفاءة الأسمدة العادية، وسببه عدم التوازن بين معدل تحرير العنصر المغذي من السماد ومعدل امتصاصه من قبل جذور النبات (Bhardwaj et al., 2012; Omar et al., 2015). بينت نتائج Bansiwali وزملائه (2006) وLi (2003) تفوق الزيوليت المعدل سطحياً بواسطة الستروميد على نظيره الطبيعي في ربط وتحرير شوارد الفوسفات والنترات. بحسب Li وزملائه (2017) ان امتزاز الفوسفات على زيوليت الكليوبتوليت المعدل السطح وصل إلى 2.119 مغ/غ في حين بلغت فقط 0.801 مغ/غ على الشكل الطبيعي للكليوبتوليت. درس Bhardwaj وزملائه (2014) امتزاز الفوسفات على سطح زيوليت الكليوبتوليت المصنّع، ولاحظوا زيادةً في كمية الفوسفات الممتزة بزيادة جرعة المعدل السطحي، وكانت قيمة الامتزاز الأعظمي على شكل طبقة واحدة نحو 93.46 مغ/غ.

حديثاً بدأ الاهتمام باستخدام الزيوليتات الطبيعية المطحونة للمستوى النانومتري ( $10^{-9}m = \text{nanometer}$ )، حيث تكسب هذه العملية خواصاً فيزيائية وكيميائية مختلفة عن تلك عندما يكون في حالته العيانية (bulk)، وذلك لكون المادة النانوية تتمتع بمساحة سطح كبيرة ومسامية عالية جداً مما يزيد من تفاعلاته مع الوسط، كما انها تقلل طول مسارات الانتشار التي تقلل من مقاومة انتقال الكتلة والحرارة في جميع عمليات الامتزاز (Charkhi et al., 2010). تم تعديل الزيوليت الطبيعي، في دراسة سابقة، عبر تحويله الى نانومتري (معالجته حرارياً وكيميائياً)، وذلك عبر كسر السلاسل الطويلة الموجودة في التركيب الزيوليتي وبالتالي تتحرر الكاتيونات وجزيئات الماء المحجوزة ضمن مسامات الزيوليت، والحصول على بنية نانومترية يمكن استخدامها كسماد بطيء التحرير ومديد الفعالية (Tsintskaladze et al, 2016). إن فهم قدرة وآليات امتزاز شوارد الفوسفات على سطح الزيوليت المطحون لمستوى النانومتر المعدل سطحياً، أمر بالغ الأهمية في اختبار كفاءته ومدى صلاحيته لاستخدامه لاحقاً كركيزة لتحميل الفوسفور كعنصر سمادي عليها وتحضير أسمدة نانوية بطيئة التحرير ومن هنا جاءت أهداف البحث والتي تتمثل بدراسة امتزاز شاردة الفوسفات من محاليل مائية باستخدام خام الزيوليت النانومتري المعدل سطحياً بمستويات مختلفة نسبة لسعة التبادل الكاتيونية الخارجية للزيوليت، بالمقارنة مع الزيوليت النانومتري الطبيعي غير المعدل سطحياً (Natural Nano metric Zeolite=NNZ)، واختبار تأثير مستويات التعديل السطحي في كفاءة امتزاز الفوسفات.

#### مواد البحث وطرقه:

#### أولاً: تحضير النانوزيوليت:

تم الحصول على خام الزيوليت من منطقة السيس (تلال مكحلات)، التي تبعد حوالي 170 كم جنوب شرق دمشق. غسلت عينة الخام الزيوليتي بالماء المقطر عدة مرات، جففت هوائياً ثم بالفرن على درجة حرارة 50م°، وتُخلت بمنخل قطر فتحاته 2 مم. تم الحصول على حبيبات الزيوليت النانومترية باستخدام طريقة السبيل النزولي (Top-down approach)، عبر طحن العينة وتنعيمها باستخدام مطحنة كرات فولاذية، حيث تُدار المطحنة بسرعات كبيرة ولفترة زمنية محددة، للحصول على أبعاد حبيبات أقل من 100 نانومتر. استخدمت مطحنة نوع (Retsch Corporation PM100)، موجودة في مخبر الفيزياء /كلية العلوم/ جامعة دمشق.

ثانياً: تقدير السعة التبادلية الكاتيونية: تعرف سعة التبادل الكاتيونية بأنها كمية الكاتيونات المدمصة والقابلة للتبادل عند درجة pH معينة، ويعبر عنها بعدد ميلي مكافئات الكاتيونات المدمصة على سطح 100غ من الغضار أو التربة. قُدرت السعة التبادلية الكاتيونية الكلية والخارجية للنانوزيوليت باستخدام طريقة (Ming and Dixon, 1987)، عبر معاملة عدة عينات من النانوزيوليت وزن كل منها 1غ مع محلول حجمه 50مل من خلات الصوديوم (1 N, pH5) مدة 12 ساعة، يليه عملية طرد مركزي على سرعة 4000دورة/دقيقة لمدة 15 دقيقة ثم ترشيح باستخدام ورق ترشيح (MN640d)، بعد ذلك عومل قسم من العينات بمحلول خلات الأمونيوم (1N)، والتي يمكنها إزاحة جميع كاتيونات الصوديوم (الخارجية والداخلية) وتم قياس تركيز الصوديوم في الرشاحة وهي تمثل سعة التبادل الكاتيونية الكلية (TCEC)، في حين عومل القسم الثاني من العينات بمحلول مائي للمادة الفعالة سطحياً (HDTMA-Br) تركيزه (1N) حيث يمكن لهذه المادة إزاحة كاتيونات الصوديوم الخارجية فقط، تم قياس تركيز الصوديوم بالرشاحة وهي تمثل سعة التبادل الكاتيونية الخارجية ECEC. تم قياس تركيز الصوديوم في كل من الرشاحتين باستعمال جهاز القياس الضوئي اللهب (flame photometer)، وحُسبت قيمتي سعة التبادل الكاتيونية الكلية والخارجية باستخدام العلاقة (1)

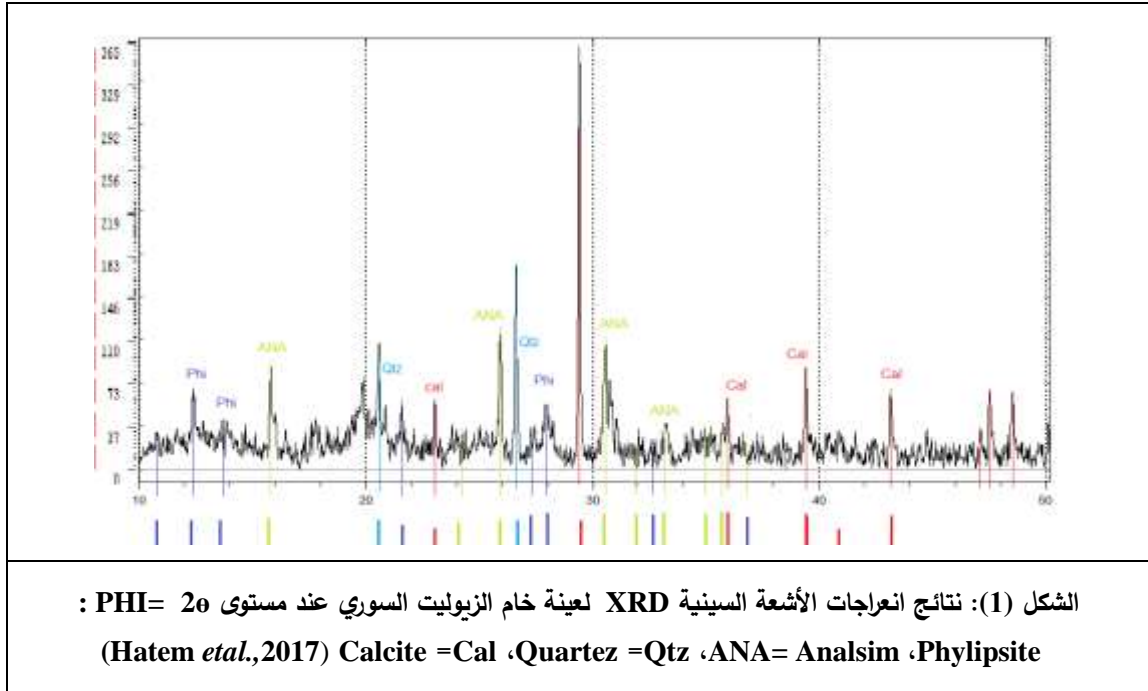
$$CEC = \frac{100 * [Na] (\frac{mg}{l})}{1000 * 23 * W} \quad (1)$$

حيث CEC سعة التبادل الكاتيونية (meq/L)، W: كتلة الزيوليت (g)، و 23 الكتلة المولية للصوديوم (g/mol)، و 100 حجم المحلول النهائي (mL)، و [Na] تركيز الصوديوم في المحلول (mg/L). يبين الجدول (1) بعض الخصائص الكيميائية للخام الزيوليتي.

الجدول (1): بعض الخصائص الكيميائية لخام الزيوليت

خصائص خام الزيوليت	
9.9	pH(H <sub>2</sub> O)
20	الكربونات الكلية %
183	السطح النوعي م <sup>2</sup> /غ
80	السعة التبادلية الكاتيونية الكلية meq/100g
26.5	سعة التبادل الكاتيونية الخارجية meq/100g

قدمت دراسة سابقة لـ Hatem وآخرون (2017) التحليل الفلزي لعينة خام زيوليتي مأخوذة من نفس المنطقة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)، كما هو موضح في الشكل (1) حيث بينت أن الأنالسيم Analcime والفليبيست Philipsite هما المعدنان السائدان يرافقهما الكالسييت والكوارتز.



كما حدد التركيب الكيميائي لعينة النانوزيوليت (محتوى الأكاسيد) باستخدام جهاز الأشعة السينية المفلورة (XRF) كما هو مبين في الجدول (2).

الجدول 2: محتوى النانوزيوليت من الأكاسيد باستخدام تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF)

المركبات	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>2</sub>	الفاقد بالحرق
النسبة %	36.30	9.80	12.99	10.44	15.52	0.3	16.20

ثالثاً: التعديل السطحي للنانوزيوليت: تم تعديل السطح بناءً على قيمة سعة التبادل الكاتيونية الخارجية للنانوزيوليت (ECEC) والتي بلغت 26.5 (مليماكافى/غ/100غ). تم حساب كمية المادة الكاتيونية المعدلة (الستروميد) اللازمة لتعديل سطح عينة معروفة الوزن من النانوزيوليت وتم اذابتها في ماء مقطر بنسبة (1HDTMA: 5H<sub>2</sub>O)، مثلاً: لتحضير 1غ من النانوزيوليت المعدل بمستوى 50% من ECEC تم حساب عدد ميلي مكافئات التي تملكها الـ 1غ عند مستوى اشغال يعادل نصف سعة التبادل الكاتيونية الخارجية أي (13.25 مليمكافى/غ/100غ) وبالتالي بلغت كمية الستروميد المطلوبة لتعديل 1غ من النانوزيوليت نحو 48.107 مغ. تم حساب كميات الستروميد اللازمة لتعديل الكمية المطلوبة من النانوزيوليت وتم تحضير المحلول المائي للمادة المعدلة، ثم وضعت كمية من النانوزيوليت المطلوبة في دورق معايرة اضيف لها حجم مناسب من محلول الستروميد الحاوي على تركيز المطلوب، ثم الخض على خضاض دوراني (150دورة/دقيقة) لمدة 48 ساعة، يليه اجراء عملية طرد مركزي بسرعة (3000دورة/دقيقة). تم غسل الجزء الصلب بماء مقطر (على دفعتين) وذلك للتخلص من كمية الستروميد الفائضة، ثم تم تجفيفه في الفرن على الحرارة 40م. أعطيت عينات النانوزيوليت المعدلة سطحياً بنسبة 50% و100% و200% و300% الرموز التالية SMZ4, SMZ3, SMZ2, SMZ1) على الترتيب. قدرت نسبة التغطية الفعلية للسطح المقابلة لكل قيمة من قيم التغطية نظرية من خلال قياس كمية الكربون الممتازة على عينة النانوزيوليت، باستخدام طريقة الهضم الرطب (Walkley and Black., 1947) (وهي

تمثل الفرق بين كمية الستروميد المضافة مطروحا منها مجموع الكمييتين الفائضة والمغسولة) وبلغت نحو 38، 83، 160، 190 % ECEC على الترتيب.

رابعاً: دراسة الامتزاز: تم اختبار كفاءة ركائز الامتزاز الخمسة، وهي النانوزيوليت الطبيعي (NNZ) والمعدل سطحياً بالمستويات الأربعة (SMZ1, SMZ2, SMZ3, SMZ4) على امتزاز الفوسفات من محاليل مائية، عبر انشاء منحنيات الامتزاز متساوية درجة الحرارة Adsorption Isotherms التي نفذت من خلال تحضير دفعات متزايدة التركيز من محاليل فوسفورية (batch-type experiment) محضرة بالماء المقطر بتركيز (5- 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 ppm)، انطلاقاً من محلول أم للفوسفور تركيزه (1000ppm). أخذت كميات متساوية (0.2غ) من كل ركيزة وأضيف إليها 20 مل من المحلول الفوسفوري ووضعت على هزاز دوراني بسرعة 150د/د لمدة 24 ساعة على درجة حرارة الغرفة، ثم وضعت في جهاز الطرد المركزي عند سرعة (4000 د/د) لمدة 15 دقيقة وجمع الراشح (محلول التوازن)، قدر فيه تركيز الفوسفور بطريقة Murphey و Riley (1962). حُسبت كمية الفوسفور المدمص ( $q_{ads}$ ) ( $\mu\text{g/g}$ ) على السطح باستخدام العلاقة (1) حيث يشير  $C_i$  و  $C_e$  إلى تركيز الفوسفور الابتدائي والتوازني على الترتيب مقدرًا بـ  $V_e$ , mg/l حجم المحلول (ml) و  $W$  وزن العينة (g).

$$q_{ads} = (C_i - C_e) \cdot V_e / W \quad (1)$$

نماذج (موديلات) الامتزاز: تعد منحنيات الامتزاز (Adsorption Isotherm)، المدخل الأهم لدراسة وفهم ظاهرة الامتزاز بجوانبها الكمية والنوعية، باعتبارها تابعاً يمثل العلاقة الكمية-التوازنية بين طرفي الظاهرة، وهما التركيز التوازني ( $C_e$ ) من ناحية والكمية الممتزة ( $q_e$ ) من ناحية أخرى. بالاعتماد على هذه المنحنيات يمكن دراسة خواص الامتزاز وتحديد ثوابته، يتم عادة تحليل المعطيات التجريبية لمنحنيات الامتزاز باستخدام نماذج امتزاز عديدة، يعد نموذجي لانغموير وفرويندليش أكثرها شيوعاً واستخداماً في هذا المجال، بالإضافة لنموذج دوبينين-رادوشكوفيتش (Dubinin-Radushkevich) الذي يساهم في تحديد آلية الامتزاز.

**1- نموذج لانغموير Langmuir Equation:** وضع هذا النموذج في العام 1918 من قبل العالم لانغمير لدراسة امتزاز الغازات على سطوح متجانسة (صقيلة)، لكن استخدم بشكل واسع كواحدة من النماذج البارزة لدراسة ظاهرة الامتزاز بشقيها الأنيوني والكاتيوني في الأوساط الطبيعية. يعطى النموذج بالعلاقة الخطية التالية (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

حيث:  $q_e$  كمية المادة الممتزة عند التوازن (تقدر بـ مغ/كغ من ركيزة الامتزاز).  $C_e$  تركيز الفوسفات عند التوازن (مغ/ليتر).  $q_{max}$  الكمية العظمى الممتزة التي يمكن امتزازها من الفوسفات على شكل طبقة واحدة مكتملة حول سطح ركيزة الامتزاز (تقدر بـ مغ/كغ من ركيزة الامتزاز).  $K_L$  ثابت لانغمير (ليتر/مغ) وهو يعبر عن الألفة بين طرفي الامتزاز ويدل على طاقته حيث كلما ارتفعت قيمة الثابت تكون طاقة الامتزاز أكبر.

يتم تحديد أفضلية الامتزاز في نموذج لانغمير من خلال حساب مؤشر معامل الفصل ( $R_L$ ) separation factor) الذي يحسب باستخدام ثابت لانغمير (Hameed et al., 2008) من العلاقة (3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (3)$$

حيث  $C_o$  (mg/L) التركيز الابتدائي للمادة القابلة للامتزاز (الفوسفور)،  $K_L$  (L/mg) ثابت لانغمير. يكون الامتزاز مفضلاً عندما تكون قيمة  $R_L > 0$ ، ويكون غير مفضل عندما تكون  $R_L > 1$  وخطياً عندما  $R_L = 1$  وغير عكوس عندما  $R_L = 0$ .

**2- نموذج فرويندليش Freundlich Equation:** تعدّ نظرية فرويندليش نموذجاً مثالياً للبحث في الامتزاز فوق سطوح غير متجانسة (heterogeneous). يفترض نموذج فرويندليش أن حرارة الامتزاز تتوزع في المواقع السطحية بطريقة غير متوازنة، وأن المواقع الامتزازية تملك كميات طاقة امتزازية مستقلة عن بعضها، ووضعت له العلاقة الرياضية (4):

$$q = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

حيث  $K_F$  ثابت فرويندليش وهو ثابت تجريبي يعرف بمعامل الامتزاز sorption coefficient ويعبر عن درجة الألفة بين طرفي الامتزاز،  $n$  ثابت تجريبي يتعلق بشدة الامتزاز على الركيزة، حيث يوصف الامتزاز بأنه طبيعي نموذجي اذا وقعت قيمة  $\frac{1}{n}$  في المجال  $(0 < \frac{1}{n} < 1)$ ، وغير مفضل عندما  $1/n < 1$ ، ويوصف الامتزاز بأنه غير عكوس اذا كانت  $\frac{1}{n} = 0$ ، فيما يكون الامتزاز تشاركياً اذا كانت قيمة  $\frac{1}{n} = 1$  (Sadegh et al., 2018). ويتم حساب هذين الثابتين من قيمة الميل والقاطع بعد تحويل العلاقة (4) إلى شكلها اللوغاريتمي الخطي (5):

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

**3. نموذج دوبين-رادشكوفيتش Dubinin-Radushkevich:** تم تطوير هذا النموذج لوصف امتزاز الغازات على السطوح الصلبة ذات الطبيعة المسامية، وتفترض هذه النظرية أن سطح الامتزاز يمتلك طبيعة مسامية، ويتميز بقنوات ومسامات دقيقة، فهو يستند إلى نظرية كمون الامتزاز ويفترض أن عملية الامتزاز مرتبطة بملء المسامات الدقيقة عوضاً عن الامتزاز طبقة تلو طبقة أخرى على جدران المسام (Wibowo, et al., 2017). استخدم هذا النموذج من قبل العديد من الباحثين للتمييز بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي على سطوح مختلفة، ويعطى الموديل بالعلاقة الخطية (6):

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (6)$$

حيث  $q_e$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) كمية المادة الممتزة عند التوازن في وحدة الكتلة من ركيزة الامتزاز،  $q_{max}$  كمية الامتزاز العظمى للمادة على سطح الامتزاز ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). و  $K_{DR}$  ( $\text{mol}^2/\text{KJ}$ ) ثابت يرتبط بطاقة الامتزاز،  $\varepsilon$  ثابت بولاني ( $\text{KJ/mol}$ ) (كمون الامتزاز).

وتعكس نظرية كمون الامتزاز التغير في طاقة جيبس الحرة لركيزة الامتزاز بعد امتزاز كتلة مولية واحدة من المادة القابلة للامتزاز، ويعطى ثابت بولاني من العلاقة التالية بدلالة درجة الحرارة  $T$  ( $^\circ\text{K}$ ) والتركيز التوازني للمادة  $C_e$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) بالمعادلة (7):

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (7)$$

حيث R ثابت الغازات العام (8.314 J/mol.K). ويُستفاد من الثابت  $K_{DR}$  في الاستدلال على طاقة امتزاز المادة E (kJ/mol) مما يساعد في تحديد طبيعة ونوع عملية الامتزاز:

$$E = 1/\sqrt{2 K_{DR}} \quad (8)$$

عندما تكون قيمة متوسط الطاقة E أقل من 8 (E<8kJ/mol) يكون تفاعل الامتزاز ذا طبيعة فيزيائية، وعندما تكون قيمة متوسط الطاقة E واقعة في المجال (8>E<16) تتبع عملية الامتزاز طبيعة كيميائية.

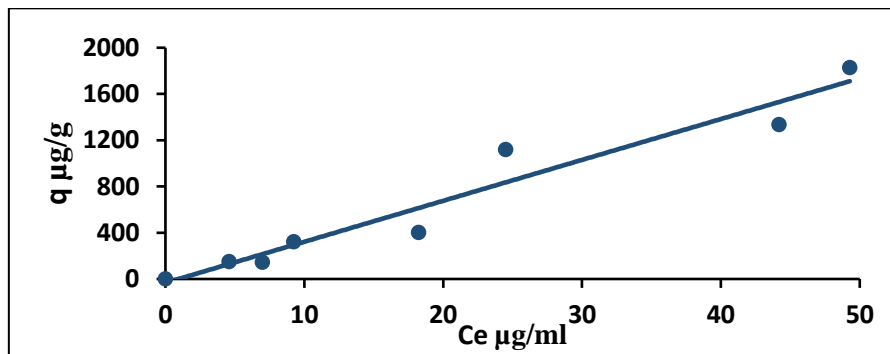
#### النتائج والمناقشة:

**أولاً: منحنيات الامتزاز ( Isotherm adsorption ):** يصف منحنى الامتزاز العلاقة بين تركيز التوازن للمادة القابلة للامتزاز المنحلة (adsorbate) وكمية المادة الممتزة على سطح ركيزة الامتزاز (الزيوليت) (adsorbent) بدرجة حرارة ثابتة (Sparks, 2003)، وهو يعد أداة مفيدة لتحديد سعة امتزاز الركيزة، وتقييم فعاليتها من أجل تطبيقات لاحقة مختلفة. يظهر الشكلان (2 و 3) منحنيات امتزاز الفوسفات على ركائز الامتزاز المختلفة وهي (النانوزيوليت الطبيعي، والنانوزيوليت المعدل سطحياً بمستويات التعديل الأربعة). يُلاحظ ازدياد كمية الفوسفات الممتزة مع ازدياد قيمة تركيز التوازن، والذي بدوره يزداد بزيادة التركيز الابتدائي المضاف، وذلك مهما كانت نوع ركيزة الامتزاز المستخدمة. أخذ منحنى الامتزاز على النانوزيوليت الطبيعي (الشكل 2) الشكل الخطي، وهو يشير إلى آلية تقسيم (partitioning)، حيث تتوزع أيونات المادة القابلة للامتزاز (هنا الفوسفات) بين المحلول وسطح ركيزة الامتزاز (السطح البيئي الزيوليتي) بدون أي ارتباط نوعي بين الفوسفات والسطح الزيوليتي (Sparks, 2003). أخذت جميع منحنيات الامتزاز لعينات النانوزيوليت المعدل النمط (L) النموذجي، والذي يطلق عليه منحنى امتزاز لانغموير (الطبقة الوحيدة) (الشكل 3). الذي يتميز بارتفاع زاوية الميل عند التراكيز المنخفضة، ثم تتخفف مع زيادة التركيز التوازني. ينظر عادة إلى زاوية الميل بالسهولة التي بواسطتها يمكن للمادة المنحلة أن تجد موقعا شاغرا على السطح، وهي تعبر عن الإلفة العالية للمادة القابلة للامتزاز تجاه سطوح الامتزاز عند هذه التراكيز. تشير نتائج منحنيات الامتزاز لعينات الزيوليت المختلفة أن زاوية الميل كانت منخفضة في عينة النانوزيوليت الطبيعي (الشكل 2)، ثم تزايدت قيمتها في عينات النانوزيوليت المعدلة سطحياً (الشكل 3)، وذلك تماشياً مع ازدياد معدل التغطية السطحية بالمادة الفعالة سطحياً وذلك بحسب الترتيب التالي  $SMZ4 > SMZ3 > SMZ2 > SMZ1$ ، يدل ذلك إلى زيادة في إلفة الفوسفات لسطح الزيوليت مع زيادة معدل التغطية السطحية، تكون هذه الإلفة عالية عند تراكيز التوازن الأولية ثم تتناقص مع تزايد تركيز الفوسفور في محلول التوازن وصولاً إلى مرحلة التوازن، تتفق هذه النتيجة مع نتائج دراسات سابقة (Bhardwaj *etal* 2014; Hommaid and Hamdo, 2014) حيث ازدادت ألفة الزيوليت المعدل سطحياً لامتزاز شارديتي الفوسفات و الكرومات مع ازدياد مستوى التعديل السطحي وكانت أعظمية عند مستوى تغطية 200% ECEC.

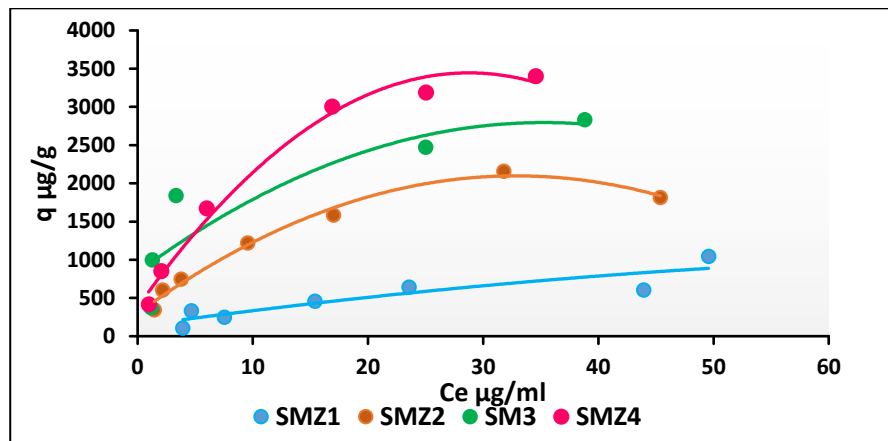
نظراً لامتلاك النانوزيوليت الطبيعي لشحنة سالبة فإن الفته ستكون قليلة لامتزاز الأنيونات، وهذا منطقي بسبب الشحنة السالبة الدائمة لسطح النانوزيوليت غير المعدل مما يسبب تنافر كهربائي مع أنيونات الفوسفات وبالتالي يعيق امتزازها، يُعزى امتزاز كمية من الفوسفات على العينة إلى مساهمة بعض المكونات المرافقة الموجودة ضمن الخام الزيوليتي وفي مقدمتها الكالسيوم وأكاسيد الحديد حيث تبلغ نسبتهما في الخام (20 و 18.14% على الترتيب) اللذان يلعبان دوراً أساسياً



في امتزاز الفوسفات (Hatem *et al*, 2017)، يضاف إلى ذلك حدوث ترسيب على شكل  $Mg_3(PO_4)_2$  أو  $Ca_3(PO_4)_2$  عن طريق تفاعلها مع كاتيونات الكالسيوم والمغنيزيوم التبادلية (Chmielewsk *et al.*, 2013). أدت عملية التعديل السطحي للنانوزبوليت الشكل (3)، إلى ارتفاع في قيمة زاوية الميل والذي يتجلى في ازدياد إلفة السطح للفوسفات، وهذا ما انعكس إيجاباً على كمية الفوسفات الممتزة على الركائز المعدلة سطحياً مهما كان مستوى التعديل باستثناء مستوى التعديل الأول SMZ1 (50% ECEC) فقد كانت إلفته للفوسفات منخفضة، قد يعود السبب إلى المعدل المنخفض للتغطية من قبل المادة المعدلة والتي بلغت قيمتها (38% من ECEC) أي أقل من التركيز الحرج، مما يشير إلى استمرار احتواء الزيوليت لعدد من المواقع السطحية السالبة الشحنة، وهذا يتفق مع نتائج (Haggerty and Bowman, 1994) التي بينت ازدياداً كبيراً في ألفة الزيوليت (الكالينوبتيلوليت) المعدل سطحياً بـ HDTMA-Br لامتزاز انيونات (الكرومات والزرنيخات والكبريتات) مقارنة مع الزيوليت الطبيعي غير المعدل سطحياً.



الشكل (2) منحنى امتزاز الفوسفات على النانوزبوليت الطبيعي (NNZ)



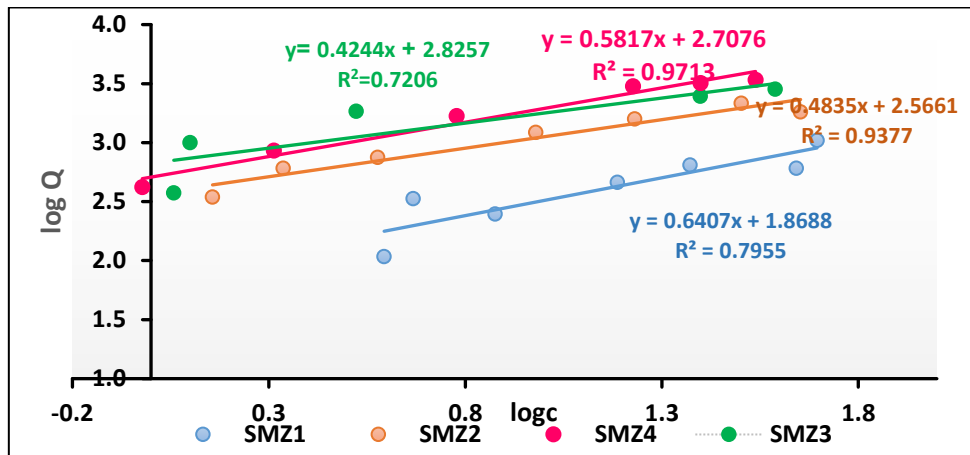
الشكل (3) منحنيات امتزاز الفوسفات على النانوزبوليت المعدل سطحياً SMZ1، SMZ2،

SMZ3، SMZ4 المعامل بـ 100% و 200% و 300% من ECEC

تمثيل بيانات الامتزاز: يبين الشكلان (3 و 4) تمثيل بيانات الامتزاز باستخدام نموذجي لانغموير وفرويندليش الخطيين، حُد منها ثوابت الامتزاز (جدول 3). أظهرت النتائج أن نموذج فرويندليش كان أكثر كفاءة في تمثيل بيانات امتزاز الفوسفات على الخام الزيوليتي النانومتري وكانت قيمة ( $R^2 = 0.984$ ) وهذا منطقي كون سطوح الامتزاز للخام الزيوليتي

متباينة غير متجانسة ومتنوعة، بالمقابل لم تكن بيانات الامتزاز متوافقة مع نموذج لانغمير فكانت قيمة  $R^2$  منخفضة جدا (0.126)، بالتالي تعذر حساب بيانات الامتزاز المشتقة من هذا الموديل.

أدت عملية طحن خام الزيوليت الى مستوى النانومتر إلى انخفاض الفوسفات الممتزة في عينة NNZ حيث بلغت كمية الفوسفات الممتزة على سطح عينة من الزيوليت طبيعي قطر حبيباته أقل من (2mm)، وتركيز المحلول الفوسفاتي (5ppm) حوالي  $164.42\mu\text{gP/g}$  وانخفضت إلى  $110.58\mu\text{gP/g}$  عند طحن هذه العينة إلى مستوى النانومتر، يعود سبب ذلك لزيادة قوة التوتر السطحي لحبيبات الزيوليت النانومترية وهذا يتفق ما حصل عليه Vera-Puerto وزملائه (2020) عند دراسته لتأثير حجم الحبيبات على كمية الفوسفات الممتزة على الزيوليت طبيعي، حيث كان الامتزاز أفضل ما يمكن ( $0.08\text{mg/g}$ ) عندما كان حجم حبيبات الزيوليت (0.1-3 mm).



الشكل (4) التمثيل الخطي لنموذج فرويندليش لامتزاز الفوسفات على النانوزيوليت المعدل سطحيا

SMZ4، SMZ3، SMZ2 SMZ1

أدت عملية التعديل السطحي إلى إحداث نوع من التجانس النسبي للسطح، وازدادت نسبة التجانس بزيادة معدل تغطية السطح بالمادة المعدلة، تجلى ذلك بتحسين قيمة  $R^2$  لنموذج لانغمير. بقيت قيمة  $R^2$  (0.631) في حالة النانوزيوليت المعدل بنسبة 50% من ECEC (SMZ1) أقل منها في نموذج فرويندليش (0.975) وذلك لنفس السبب السابق بسبب عدم الوصول لمرحلة التغطية الشاملة وبالتالي عدم تجانس السطح كون نسبة المادة المعدلة الممتزة على السطح لا تتجاوز 38% من ECEC. أظهر نموذج لانغمير تقوفاً وكفايةً أعلى مقارنة مع نموذج فرويندليش في تمثيل بيانات الامتزاز لعينات النانوزيوليت المعدلة الأخرى، حيث يشير توافق بيانات الامتزاز مع نموذج لانغمير والذي يفترض بأن الامتزاز تم على شكل طبقة واحدة (monolayer adsorption)، وبأن عملية الامتزاز عكوسة.

إن عملية تعديل النانوزيوليت بتركيز متزايدة من المادة المعدلة المضافة 50%، 100%، 200% و 300% من ECEC، والذي قابله زيادة على التوالي في نسبة المادة المعدلة المحملة من 38%، 83%، 160%، 190% من ECEC (Salameh et al., 2022)، أدى ذلك إلى تدرج في زيادة سعة الامتزاز العظمى للفوسفات 1316، 2242، 3109،  $4289\mu\text{gP/g}$ ، ما يشير إلى أن سطح الزيوليت قد أصبح مغطى بالكامل بالمادة المعدلة وتشكل الطبقة المضاعفة المسؤولة عن امتزاز أنيونات الفوسفات بشكل مباشر على المواقع الموجبة الشحنة وهذا يتفق مع نتائج (Bhardwaj, et al., 2014) حيث ازدادت كمية الفوسفات الممتزة مع زيادة جرعة المعدل السطحي ووصلت إلى 93,46 مغ/غ، وهي

تفوق ما تم الحصول عليه في خام الزيوليت السوري كون نسبة الفلزات الزيوليتية فيه منخفضة نسبياً وهي لا تتجاوز 35% بحسب دراسة (Kawass and Raheb, 2005).

أدى ارتفاع مستوى التغطية إلى زيادة في قيمة طاقة الامتزاز والتي يمثلها قيمة ثابت لانغموير (K<sub>L</sub>) حيث بلغت هذه القيمة 0.034 بالنسبة ل NNZ ثم ارتفعت قمتها إلى 0.213 عند مستوى التعديل SMZ3. بالنظر إلى قيم الثابت 1/n (في نموذج فرويندليش) في ركائز الامتزاز المختلفة فهي وقعت في المجال (1 < 0.641 - 0.383 < 0) لتؤكد عملية الامتزاز المفضلة والقوية للفوسفات مع السطح (Aljbour et al., 2017; Hatem et al., 2017)، وجاءت القيمة العالية لثابت فرويندليش (K<sub>f</sub>) لتؤكد درجة الإلفة الكبيرة لسطوح الزيوليت المعدل لامتزاز الفوسفات، بالمقارنة مع الزيوليت النانومتري الطبيعي (NNZ).

الجدول (3): ثوابت الامتزاز المشتقة من نماذج الامتزاز

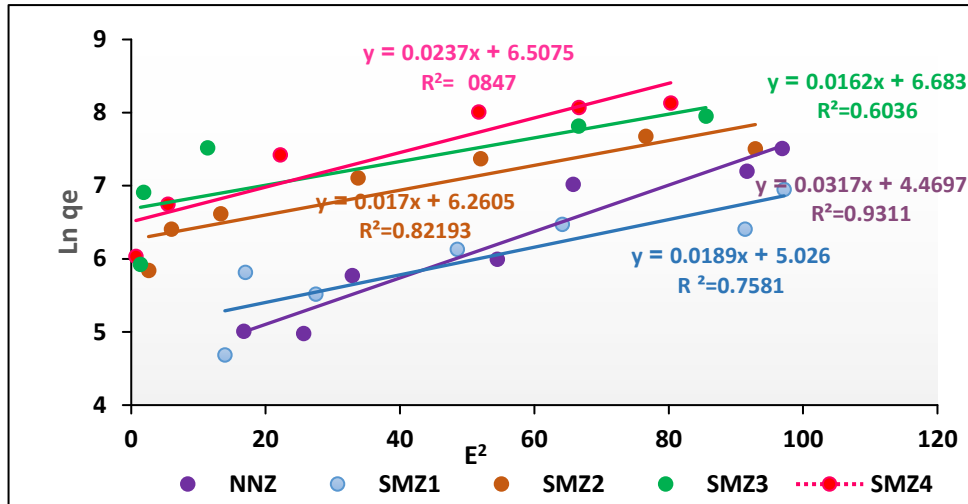
ركائز الامتزاز		NNZ	SMZ1	SMZ2	SMZ3	SMZ4
Langmuir	R <sup>2</sup>	0.126	0.631	0.972	0.98	<b>0.99</b>
	q <sub>max</sub> (μgP/g)	*	1316	2242	3109	<b>4289</b>
	K <sub>L</sub>	*	0.034	0.146	0.213	<b>0.117</b>
Freundlich	R <sup>2</sup>	0.984	0.795	0.93	0.72	<b>0.89</b>
	K <sub>f</sub>	2.53	73.94	368.63	669.42	<b>368.044</b>
	1/n	0.383	0.641	0.4835	0.4244	<b>0.641</b>

تم تقييم أفضلية عملية الامتزاز وفقاً لنموذج لانغمير من خلال حساب قيمة الثابت RL لامتزاز الفوسفات على الركائز الامتزازية (نانوزيوليت المعدل سطحياً بمستوياته الأربعة) (Hameed et al., 2008) عند تراكيز أولية تراوحت بين 5 و 60 ppm (جدول 4). يلاحظ ارتفاع قيمة R<sub>L</sub> عند التراكيز الأولية المنخفضة، وانخفاضها تدريجياً مع ازدياد قيمة التركيز الأولي للفوسفور، حيث وقعت القيم {1 > R<sub>L</sub> > 0} الأمر الذي يشير إلى عملية امتزاز مفضلة وارتباط قوي بين الفوسفات وسطح النانوزيوليت المعدل (Sparks, 2003; Aljbour et al., 2017).

الجدول (4): قيم معامل الفصل RL لامتزاز الفوسفات على الزيوليت المعدل سطحياً عند تراكيز ابتدائية (5-60ppm)

SMZ1	SMZ2	SMZ3	SMZ4
0.858-0.316	0.584-0.097	0.490-0.069	<b>0.625-0.111</b>

بهدف فهم آلية امتزاز انيونات الفوسفات على ركائز الامتزاز المختلفة، تم تمثيل البيانات وفقاً لنموذج دوبيين-رادوشكفيتش الخطي (D-R) (الشكل 5). أمكن الحصول عبر نموذج D-R على قيمة كل من كمية الامتزاز العظمى (سعة الاشباع النظرية) q<sub>max</sub> والثابت K<sub>DR</sub> الذي يرتبط بمتوسط طاقة الامتزاز.



الشكل (5) التمثيل الخطي لنموذج دوپينين رادشكوفيتش لامتماز الفوسفات على النانوزيوليت الطبيعي والمعدل سطحيًا SMZ1، SMZ2، SMZ3، SMZ4، NNZ

مثل هذا النموذج بيانات الامتماز بكفاءة عالية لعينة النانوزيوليت الطبيعية فكانت قيمة  $R^2=0.93$  لكن انخفض مستوى التمثيل في عينات الزيوليت المعدل. كانت قيمة الامتماز الأعظمي منخفضة عند عينة النانوزيوليت الطبيعي NNZ فبلغت  $87 \mu\text{gP/g}$  وازدادت قيمتها في عينات الزيوليت المعدلة (جدول 5)، لكن بقيت قيمها أقل من تلك المحسوبة من موديل لانغمير.

الجدول (5): ثوابت الامتماز المشتقة من نموذج دوپينين رادشكوفيتش D-R

ركيزة الامتماز	NNZ	SMZ1	SMZ2	SMZ3	SMZ4
$R^2$	0.93	0.75	0.82	0.60	<b>0.85</b>
$K_{DR}$	0.032	0.018	0.017	0.016	<b>0.024</b>
$q_{max}$ ( $\mu\text{gP/g}$ )	87	152	523	799	<b>670</b>
$E$ ( $\text{KJ/mol}$ )	3.972	5.143	5.423	5.556	<b>4.593</b>

بلغت طاقة الامتماز المحسوبة بحسب العلاقة (8) القيم (8) 4.89، 5.56، 5.423، 5.14، 3.97، للركائز الامتمازية NNZ، SMZ1، SMZ2، SMZ3، SMZ4 على التوالي (جدول 4)، كانت جميعها أقل من (8  $\text{kJ/mol}$ ) مما يشير بأن آلية الامتماز ذات طبيعة فيزيائية وهي عبارة عن عملية تجاذب كهربائي ساكن بين أنيونات الفوسفات وسطوح ركائز الامتماز المشحونة، وتتوافق هذه النتيجة مع دراسة Vujakovic وزملائه (2003) والتي بينت وجود الألية نفسها عند دراسة امتزاز الفوسفات من قبل زيوليت الكلينوبتولولايت المعدل بإضافة المادة المعدلة بنسبة 100% من ECEC في حين اقترح Bhardwaj وزملاؤه (2014) بأن آلية امتزاز الفوسفات على سطوح السيلكا المعدلة سطحيًا ناتجة عن التجاذب الكهربائي الساكن electrostatic بين أنيونات الفوسفات و نهاية جزيئات المادة المعدلة الموجبة الشحنة، بالإضافة إلى قوى ارتباط فيزيائية (فاندرفالس) ناتجة عن ارتباط أنيونات الفوسفات على المواقع المتعادلة لسطح الركيزة بعد تعديلها سطحيًا، كما لا يمكن نفي إمكانية حدوث لاحتباس بعض أنيونات الفوسفات في الفراغ داخل الطبقة (entra-layer) والمتولد عن الترتيب الرأسي لجزيئات المعدل السطحي.

## الاستنتاجات:

من خلال النتائج التي توصل إليها البحث تبين الآتي:

- 1- يملك الزيوليت الطبيعي بعد طحنه الى مستوى النانومتر قدرة منخفضة على ربط شوارد الفوسفات، بسبب عملية التناثر السطحي بين الفوسفات والسطوح السالبة الشحنة لحبيبات النانوزيوليت.
- 2- أخذت منحنيات الامتزاز الشكل الخطي في عينة النانوزيوليت، وشكل منحنى لانغمير في عينات الزيوليت التي خضعت للتعديل السطحي.
- 3- يبين تمثيل البيانات باستخدام نموذجي لانغمير وفريندلش، أن عملية الامتزاز مُثلت بطريقة أفضل بواسطة نموذج لانغمير في حالة العينات المعدلة سطحياً، في حين مثل نموذج فرويندلش بيانات بطريقة أفضل في حالة النانوزيوليت الطبيعي.
- 4- أدت عملية التعديل السطحي إلى ارتفاع كبير في قدرة النانوزيوليت على ربط الفوسفات، حيث بلغت سعة الامتزاز العظمى للفوسفور والتي حسبت من نموذج لانغمير 1316  $\mu\text{gP/g}$  عند مستوى التعديل 50%، ووصلت إلى 4289  $\mu\text{gP/g}$  عند مستوى التعديل السطحي 300% من ECEC.
- 5- بينت طاقة الامتزاز والتي حُسبت بواسطة نموذج دوبينين-رادوشكوفيتش بأن آلية الامتزاز هي ذات طبيعة فيزيائية بين الفوسفات وسطوح عينات الزيوليت المعدل

## المراجع:

- Aljbour, S. H; A. Al-Harshsheh and M. Aliedeh. 2017. Phosphate removal from aqueous solutions by using natural Jordanian zeolitic tuff. *Adsorption Science & Technology* 35(3-4). 284-299.
- Apreutesei, R. E; C. Catrinescu; & C. Teodosiu. 2008. Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(2): 149-161.
- Bansiwal, A. K; S.S. Rayalu; N.K. Labhasetwar; A.A Juwarkar; and S. Devotta. 2006. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry India*, Vol.54, No. 13,
- Barbarick, A; and H.J. Pirela (1984). Agronomic and horticulture uses of zeolites. A review. P 93-111. In
- Barczyk, K; W. Mozgawa. & M. Król. (2014). Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 876-882.
- Bernardi, A. D. C; J. C. Polidoro; M. D. M. Monte; E. I. Pereira, C. R. De Oliveira; & K.Ramesh. (2016). Enhancing nutrient use efficiency using zeolites minerals: a review. *Embrapa Pecuária Sudeste-Artigo em periódico indexado (ALICE)*.
- Bhardwaj, R; P. Sharma; M. Sharma; and R. Tomar. 2014. Removal and slow release studies of phosphate on surfactant loaded hydrothermally synthesized silicate nanoparticles. *J Taiwan Inst Chem Eng*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.07.010>.
- Bhatnagar, A; & M. Sillanpää. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493-504.

- Bowman, R. S. (2002). Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin, 18, 108. (FAO: Rome).
- Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use. Canada:John Wiley & Sons Ltd.
- Charkhi, A; H. Kazemian; & M. Kazemeini. (2010). Optimized experimental design for natural Clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. Powder Technology. doi: [10.1016/j.powtec.2010.05.034](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.034)
- Charkhi, A; H. Kazemian; & M. Kazemeini. (2010). Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*, 203(2), 389-396.
- Chmielewsk, E; R. Hodossyov; and M. Bujdoš. 2013. Kinetic and Thermodynamic Studies for Phosphate Removal Using Natural Adsorption Materials. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 22, No. 5. 1307-1316
- Chutia, P; S. Kato; T. Kojima; & S. Satokawa. (2009). Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous materials*, 162(1), 204-211.
- Eshghi, S; M. R. Mahmoodabadi; G. R Abdi; & B. Jamali. (2010). Zeolite ameliorates the adverse effect of cadmium contamination on growth and nodulation of soybean plant (*Glycine max L.*
- Faghihian, H; & R. S. Bowman. (2005). Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water research*, 39(6), 1099-1104.
- Hameed, B. H; D. K Mahmoud; and A. L. Ahmad (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 65-72.
- Hatem, Z; L. Habib; and M. Ghafar. 2017. Phosphate removal from natural waters by natural Syrian Zeolitic ore: sorption study. *Am. J. innov. res. appl. sci.* V.5, N. 6, , 445-453 .
- Hommaid, O; J. Hamdo; & M. Safi. 2015. Anew form of Syrian zeolite Modified by Cationic Surfactant (Preparation and Characterization). *Damascus university Journal for Biological Sciences Syria*.V.31, N1, 2015,323-341
- Jaskūnas, A; B. Subačius; & R. Šlinkšienė. (2015). Adsorption of potassium ions on natural zeolite: Kinetic and equilibrium studies. *Chemija*, 26(2).
- Li, Y; L. Li; & J. Yu. (2017). Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949..
- Murphy, J. and J.P, Riley. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27, 31-36.
- Omar, L; O. H. Ahmed; & N. M. A. Majid. (2015). Improving ammonium and nitrate release from urea using clinoptilolite zeolite and compost produced from agricultural wastes. *The Scientific World Journal*.
- Sadegh, H. R; S. Lalehloo; S. M. Seyed Arabi; M. Jalili; and P. Chauhan. 2018. Kinetic study and modeling of Zn<sup>2+</sup>-removal from wastewater by adsorption onto multi-walled carbon nanotubes. *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 50, Issue 4 (pp. 602 – 607).
- Salameh, B; L. Habib; A. Adra. 2022. Characterization of Syrian Nano sized Zeolite Ore Modified by Using Cationic Surfactant (Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide =

- HDTMA-Br). University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series. Syria. Vol. (44) No. (2).
- Sparks, D. L. Environmental Soil Chemistry. Second Edition. University of Delaware. Academic Press. An imprint of Elsevier Science, 2003.
- Syers, J. K; A.E Johnston; and D.Curtin. (2008). Efficiency of Soil and Fertilizer Phosphorus: Reconciling Changing Concepts of Soil Phosphorus Behaviour with Agronomic Information.
- Thirunavukkarasu, M; & K.S. Subramanian. (2014). Surface modified nano-zeolite used as carrier for slow release of sulphur. Journal of Applied and Natural Science, 6(1), 19-26.
- Tsintskaladze, G; L. Eprikashvili; T. Urushadze; T. Kordzakhia; T. Sharashenidze; M. Zautashvili;and M. Burjanadze. 2016. Nano modified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. Annals of Agrarian Science, V.14, V.3, 163-168.
- Vera-Puerto, I; M. Saravia; J. Olave; C. Arias; E. Alarcon; & H. Valdes. (2020). Potential Application of Chilean Natural Zeolite as a Support Medium in Treatment Wetlands for Removing Ammonium and Phosphate from Wastewater. *Water*, 12(4), 1156.
- Vujakovic, A; A. Dakovic; J. Lemic; A. R. Mihajlovic; and M. T. Canovic. 2003. Adsorption of inorganic anionic contaminants on surfactant modified minerals. J.Serb.Chem.Soc. 68 (11)833–841.
- Wibowo, E; M. Rokhmat; and M. Abdullah. (2017). Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. desalination, 409, 146-156.
- Younes, S. 2018. Application Effect of saturated natural Zeolite by monovalent cations on Ray-grass growth and its response to phosphate rock. Master degree. 65pp.
- Yusof, A. and N.Malek. (2009). Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. J. Hazard. Mater. 162 (2-3), 1019-1024.
- Zhang, H. 2016. Biochar characteristics and effect on phosphorus availability and dynamics in tropical soils. Ph.D Thesis.167pp

## Studying the Ability of Syrian Nano Zeolite Ore Modified By (HDTMA-Br) to Adsorb Phosphate from Aqueous Solutions (Adsorption Study)

Batool Salameh\* <sup>(1)</sup>, Leila Habib <sup>(1)</sup>, and Areej Adra <sup>(2)</sup>

(1). Department of soil and water sciences, Faculty of Agriculture, Tishreen University- Lattakia-Syria.

(2). Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University. Lattakia. Syria.

(\*Corresponding author: Batool Salameh. Email: [Batoolzaka@gmail.com](mailto:Batoolzaka@gmail.com))

Received: 15/04/2022

Accepted: 27/07/ 2022

### Abstract

The objective of this study was to investigate the ability of surfactant-modified nano-zeolite to adsorb phosphate anions from aqueous solutions. Nano- zeolite prepared by grinding Syrian zeolite ore taken from Tel Alsia area (south west Damascus) to nano-scale, this sample called Natural Nano Zeolite (NNZ). To prepare surfactant modified nano-zeolite, samples of NNZ treated with Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide (HDTMA-Br) to achieve many levels of surface coverage, the used HDTMA concentrations were 50, 100, 200, 300% of external cation exchange capacity, the obtained samples called SMZ1, SMZ2, SMZ3, SMZ4 respectively. Phosphate adsorption was investigated in a batch system from aqueous solution of P concentrations ranged between 0 to 60 ppm. Langmuir, Freundlich and Dubinin-radushkevich models used to discuss adsorption data and parameters. The results demonstrated that: NNZ had low capacity to adsorb phosphate from aqueous solution. Adsorption isotherms curve takes the linear form for NNZ, whereas it was Langmuir form in SMZ samples. Langmuir model fit better to the adsorption data in SMZ samples, whereas Freundlich was better for NNZ sample. The coverage of nanozeolite with HDTMA increase its capacity to adsorb phosphate compared to NNZ. Maximum adsorption capacity, calculated from Langmuir model, was it reach to 4289 µgP/g when nano-zeolite treated with HDTMA (300% of ECEC) (SMZ4). The calculated adsorption energy by the use of Dubinin-Radushkevch model demonstrated that adsorption mechanism was physic between phosphate anion and modified surface. The research was conducted in 2021.

**Keywords:** Phosphate, adsorption, nano-zeolite. surfactant modified zeolite