

إمكانية استخدام البنتونايت السوري الطبيعي (البيلون) في إزالة الفوسفات من المحاليل المائية

زياد حاتم* (1) ولىلى حبيب(1) ومحمد غفر(2)

(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. زياد حاتم، البريد الإلكتروني: zyad.s.hat@gmail.com).

تاريخ القبول: 2018/04/04

تاريخ الاستلام: 2018/01/03

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم قابلية البيلون الحلبي بوصفه أحد الخامات الوطنية السورية المهمة في معالجة الفوسفات من الأوساط المائية. فقد تم تطبيق تجارب مخبرية على عينات من خام البيلون الحلبي في منطقة تل حجار (شمال غرب حلب). تضمنت هذه التجارب دراسة الامصاص عند تراكيز بدائية للفوسفات من 5 - 100 mgp.lit^{-1} وتجارب الحركية عند أزمنة تلامس تبدأ بحوالي 5 دقائق وحتى 24 ساعة. كما درس أثر درجة الـ pH وأثر القوة الأيونية على قدرة البيلون في إزالة الفوسفات. لقد أثبتت نتائج الدراسة أن البيلون الحلبي يتمتع بقدرة جيدة على إزالة الفوسفات من المحاليل المائية، وبلغت فعالية إزالة الفوسفات من المحلول بين 50 - 80 % عندما تدرج التركيز البدائي من 5 إلى 100 mgp.L^{-1} ، كما لم تزد نسبة الفوسفات المتحرر عن 0.5%، وهذا يدل على الألفة القوية بين الفوسفات والبيلون، وقد أكدتها نتائج الامصاص من خلال قوة جودة العلاقات الخطية لموديلي الامصاص فريندليش ودوبينين - رادشكفيتش ($R^2 < 0.9$)، والتي تصف طبيعة السطح غير المتجانس للبيلون. لقد جاء أثر تغير درجة الـ pH وأثر القوة الأيونية ضعيفاً على قدرة البيلون في إزالة الفوسفات، وهذا يمكن أن يعطي مؤشراً على حدوث تفاعل تبادل الرباطات القائمة بين الفوسفات وسطح البيلون. كما تم من خلال الاستدلال من جودة موديلات الحركية ($R^2 < 0.9$) ومن انخفاض مؤشر الخطأ التجريبي القياسي ($> 10\%$) على التنبؤ بحدوث الامصاص الكيميائي، لكن يدل انخفاض قيم ثوابت الحركية K_2 و K_{lag} على أن حدوثه يتم ببطء. تفسر فعالية البيلون في ادمصاص الفوسفات لمحتواه العالي من أكاسيد الحديد وكربونات الكالسيوم. وهذا يفسح المجال لئتم البحث في تطبيق استخدام البيلون للأغراض البيئية ومعالجة التلوث.

الكلمات المفتاحية: البيلون الحلبي، فعالية الإزالة، حركية الفوسفات.

المقدمة:

يعتبر محصول فستق الحقل *Arachis hypogaea L.* نبات بقولي زيتي علفي، ينتمي إلى العائلة البقولية *Fabaceae*، ويكتسب أهمية اقتصادية كبيرة لاحتواء بذوره على نسبة عالية من الزيت، تتراوح بين 45-50%، وتتراوح نسبة البروتين بين 25-30% وتمثل ظاهرة الاثراء الغذائي (Eutrophication) بتسارع معدل نمو الطحالب في المسطحات المائية العذبة والدلتات النهرية مما يسبب

مشكلات في الملاحه فضلاً عن أنها يمكن أن تهدد الاستزراع السمكي Aquaculture، ويضاف لها النفقات الضخمة المترتبة عن معالجة المشكلات التقنية التي تسببها في شبكات الري المختلفة (Correll, 1998)، لقد وجد أنه يكفي أن يزيد تركيز الفوسفات في المياه عن $(50 \mu\text{g P L}^{-1})$ لكي تتم ظاهرة الاثراء الغذائي (Khan *et al.*, 2014).

ما زال البحث جارياً عن أفضل الركائز الطبيعية (surfactants) الرخيصة لإزالة الملوثات المختلفة من مصادر المياه الطبيعية أو الصناعية العضوية والمعدنية (Banat *et al.*, 2000 و Zamparas *et al.*, 2012)، ليصار إلى إعادة تدويرها وتطبيق استخدامها في المجالات الزراعية كأسمدة (Bhardwaj *et al.*, 2012 و Yao *et al.*, 2013).

كان البيلون السوري مدار بحث وطني واسع في العقود الأخيرة، وقد هدفت دراسات عديدة إلى استخدامه كمادة طبيعية بهدف إزالة العناصر المشعة من المياه العادمة الناجمة عن المفاعلات النووية (Abo Jamous, 1990 و Abo Jamous, 1992) والمعادن الثقيلة من مياه المعامل (العباسي وآخرون، 2009، والعباسي وآخرون، 2010) والأصبغة الصناعية (Kassem, 2015)، أو استخدامه كمحفز catalyst في تطوير تقنية صناعات الأسمدة الفوسفاتية من الشوائب العضوية (خرقان وآخرون، 2005). ويصنف البيلون الحلبى بكونه خام بنتونايت يتألف من معادن السمكتيت (2:1) من النمط Dioctahydral (وأساسه مونتموريونيت كالسيومي) ومعدن الباليغورسكيت الليفي (Kassem, 2015)، يدخل معها الكوارتز والدولوميت كفلزات مرافقة.

تعدّ جميع معادن الطين السيليكاتية الطبقيّة ضعيفة تجاه ربط الفوسفات، نظراً لأن المواقع النشطة محدودة تقع فقط على الحواف الطبقيّة في المستوى البلوري [010]، تكون فعالة عند درجات الـ pH المنخفضة فحسب، حيث يمكن أن تتطور فيها شحنة موجبة (Borgnino, *et al.*, 2009). وتأتي أهمية البيلون من كونه حامل طبيعي carrier للركيزة الادمصاصية، سواء كانت هذه الركيزة من الأكاسيد أم من كربونات كالسيوم.

لقد أتت فكرة استخدام البيلون بهدف إزالة الفوسفات من مجموع الأبحاث التي درست ادمصاص الفوسفات على سطوح البنتونايت المعاملة بالأكاسيد أو الكالسيت، وأعطت نتائج مهمة، فقد بينت نتائج تجارب Zamparas, *et al.* (2011) و Zamparas, *et al.* (2012) التي أجريت على سطوح البنتونايت المنشطة بالحديد (Fe III) أنها أدت إلى تحسين ادمصاص الفوسفات بنسبة 350% بالمقارنة مع حالة البنتونايت الطبيعي، وأن أكثر من 80% من الادمصاص قد تم في الساعة الأولى عند مجال pH (6-7)، كما بينوا أن طلي سطوح البنتونايت بالحديد الثلاثي كان أفضل من الحديد الثنائي عندما تم تطبيق تجربة ادمصاص الفوسفات عند تراكيز منخفضة، وعزي السبب إلى أن فوسفات الحديد الثلاثي المتشكل على سطح الركيزة أكثر استقراراً من الحديد الثنائي الذي يمكن أن يتفكك بتأثير كاتيونات مرافقة بالمحلول كالكالسيوم بصورة رئيسية. وبين Perassi and Borgnino (2014) دور العوامل التي تؤثر على ادمصاص الفوسفات على المونتموريونيت المطلي بكربونات الكالسيوم، ووجدا أن الادمصاص يزداد كلما تدرج انخفاض درجة الـ pH من 9 إلى 4.5 وباستخدام تراكيز للفوسفات [0.005 - 0.160 mM] أي تقريباً [0.15 - 5 mgP.L⁻¹]. كما بينا أن عامل القوة الأيونية يحد من ادمصاص الفوسفات كلما زاد تركيزه عن 0.1 mM في المحلول. بينما وجد Gonzales-Paradas, *et al.* (1992) بتطبيق تركيز 16 mgP.L⁻¹، أن عينة البنتونايت الكالسيومي كانت أفضل في ادمصاص الفوسفات من البنتونايت السوداني عند استخدام محلول ملحي (0.1M من KCl)، كما وجد الباحثون أن كليهما أقل كفاءة في ادمصاص الفوسفات في الماء العادي (وسط غير ملحي). كانت نتائج Tang, *et al.* (2010) الأكثر وضوحاً في تفسير ادمصاص الفوسفات على

معاملات البنتونايت. عند تركيز فوسفوري ابتدائي 20 mg.L^{-1} ، فقد ازدادت فعالية ادمصاص الفوسفات من 20% عند معاملة البنتونايت المنشط بالصوديوم إلى أكثر من 90% عند معاملة البنتونايت المنشط بالحديد الثلاثي، في مجال pH بين (3 - 9)، وتوقفت عليها معاملة البنتونايت المنشط بالألمنيوم عند تطبيق ادمصاص في وسط كانت درجة pH تقع في مجال بين [4 - 3]. تُبنى هذه الدراسة على افتراض أن وجود أكاسيد الحديد والكالسيت يُكسب البيلون الحلي القدرة على ادمصاص الفوسفات من المحاليل المائية، لذا تهدف هذه الدراسة إلى تقييم قدرة خام البيلون الحلي الطبيعي على إزالة الفوسفات من المحلول المائي، ودراسة الخصائص ادمصاصية للخام بتأثير عوامل مثل تغير القدرة الأيونية وتغير درجة الـ pH، بالإضافة إلى دراسة تأثير عامل الزمن على حركة الفوسفات من المحلول إلى سطح البيلون. واشتقاق الموديلات الرياضية لتوصيف الخصائص الحركية والادمصاصية للفوسفات على سطح البيلون.

مواد البحث وطرقه:

تم الحصول على عينات صخرية من خام البيلون الحلي من منطقة تل حجار (شمال غرب حلب). تم العمل عليها من طحن وغسيل وتجفيف هوائي وتبخيل (قطر الحبيبات أقل من $150 \mu\text{m}$)، وأجريت التحاليل المخبرية في مخبر كيمياء التربة في كلية الزراعة، جامعة تشرين خلال عام 2016. قدر في العينة المحتوى من الكلس الكلي $\text{CaCO}_{3\text{total}}$ (بطريقة المعايرة الحجمية)، والكربون العضوي الكلي $\text{TOC}_{\text{total}}$ (بطريقة (Walkley and Black (1934)، وقيست درجة الـ pH بجهاز pH - meter لعينات قبل وبعد الغسيل بالماء المقطر في معلق (1:10). وقيست سعة التبادل الكاتيوني للعينات الفلزية الخام بطريقة Cerri *et al.* (2002)، وبعد إجراء استخلاص الكاتيونات التبادلية بخلات الأمونيوم، قدر المحتوى من الكالسيوم والمغنسيوم بالمعايرة بواسطة EDTA تركيز (0.02N)، أما الصوديوم والبوتاسيوم فقد تم قياسهما بجهاز اللهب flame photometer. قدر السطح النوعي بطريقة المعايرة في وسط ملحي مشبع من كلور الصوديوم حسب طريقة (Sear 1954) كما يلي: تضاف وزنة 0.5 g من عينة الفلز منخلتة بأقل من $75 \mu\text{m}$ ويضاف إليها (50 mL) من الماء المقطر كعامل تمديد في دورق مخروطي سعة 250 mL. ويتم تحريك المعلق بعدد دورات (300 rpm) بواسطة محرك مغناطيسي، على درجة حرارة ثابتة (25°C). يضاف إلى المعلق (10 g) من ملح نقي من NaCl وبقاء التحريك مدة 30 دقيقة. يستخدم جهاز قياس الـ pH للقياس. تستخدم الماصة لكي يضاف حمض كلور الماء HCl لقياسي تركيزه (0.1 M) قطرة قطرة حتى تستقر قيمة pH عند (3 - 3.05). تتم المعايرة بواسطة محلول قياسي من NaOH تركيز (0.1 M) بالشكل التالي: يتم تحديد نقطة بدء المعايرة بأن تضيف إلى المعلق من القلوي حتى تصبح درجة الـ pH = 4. ثم يتم البدء بالمعايرة بإضافة القلوي بشكل منتظم وتنتهي المعايرة عندما تصبح درجة الـ pH = 9.0. يسجل الحجم المستهلك (ϑ_{mL}) للقلوي ثم يُحسب السطح النوعي للفلز بدلالة الحجم المستهلك بالعلاقة الرياضية التجريبية:

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = 32 \times \vartheta_{\text{mL}} - 25 \quad (1)$$

اقترحت هذه الطريقة بعد أن وجدت أنها صالحة للتطبيق مع الفلزات السيليكاتية، ويشترط لتطبيقها أن تكون الحبيبات في المجال الغروي الأقل من ($150 \mu\text{m}$). كما قدر المحتوى الكلي من أكاسيد الحديد على شكل حديد ثلاثي بطريقة المعايرة بعد سلسلة إجراءات من الهضم والفصل بالترسيب حسب طريقة (Cheng, *et al.*, 1953)، وقد تم استخدام كاشف من حمض الساليسيليك (الصفصاف) تركيز (2% الممدد في الكحول)، وتمت المعايرة بواسطة فرسينات الصوديوم EDTA-2Na تركيزه (0.02 N)، في وسط أضيف إليه

محلول منظم (مزيج من حمض الخل تركيزه 0.8 M ومحلول خلات الصوديوم تركيزه 0.2 M). وتم تخفيض pH المحلول حتى 2.2، لكي نضمن عدم تشكل أي معقدات ثابتة بين الفرسينات والساليسيلات وبين أي كاتيون مرافق آخر في المحلول ما عدا الحديد الثلاثي، ويتأكد استقرار المعقد فرسينات - ساليسيلات - حديد ثلاثي عندما توضع بعض بلورات بيرسلفات الأمونيوم في وسط المعايرة، مع بقاء التحريك بواسطة المحرك المغناطيسي. تنتهي المعايرة عند زوال اللون الوردي للكاشف.

تجارب الامصاص والتحرير **Adsorption – Desorption experiments**

تم تنفيذ تجربة الامصاص المتقطعة (Batch experiment) بأخذ وزنات متساوية من عينة البيلون (1 g) وأضيف إليها 20 mL من محاليل فوسفورية متزايدة في التركيز (C_i) (5 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 - 75 - 100 $mg.P.L^{-1}$) المحضرة في محلول من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ تركيزه 0.01 M لتثبيت القوة الأيونية لمحلول الاستخلاص طيلة فترة التوازن، وبدرجة حرارة 25 °C ثابتة طيلة فترة الخض لمدة 16 ساعة في الظلام بمعدل (300 rpm) حتى بلوغ زمن التوازن الترموديناميكي. ثم تم الطرد المركزي عند (3000 rpm)، وبعد جمع الرائق تم ترشيحه بورق ملبور 45 μm ، وحسب تركيز الفوسفات في محلول التوازن (C_e) ($mg.L^{-1}$). وحسب تركيز الفوسفات المدمص (Q_{ads}) على سطوح الطور الصلب ($mg.g^{-1}$) من العلاقة (2) يمثل فيها (V_e): حجم المحلول (L)، و (w): وزن العينة الجاف (g):

$$Q_{ads} = (C_i - C_e) \cdot V_e / w \quad (2)$$

تم بهدف دراسة تحرير الفوسفات المدمص خض العينة مرة أخرى مدة 16 ساعة في الظلام بواسطة محلول كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ تركيز 0.01 M، وفصل الجزء الطافي بالطرد المركزي وإعادة ترشيحه بواسطة فلتر ملبور 0.45 μm ، وقدر تركيز الفوسفات المتحرر (Q_{des}) من كتلة العينة مقدراً بـ ($mg.g^{-1}$) بدلالة التركيز التوازني للفوسفات المتحرر إلى المحلول (C_{des}) مقدراً بـ ($mg.L^{-1}$) وفقاً للعلاقة (3):

$$Q_{des} = (C_{des}) \cdot V_{des} / w \quad (3)$$

يمثل (V_{des}) حجم محلول التحرير (L) و (w) وزن العينة الجاف (g) ومنه يتم حساب فعالية الإزالة (RE) Removal efficiency كنسبة مئوية (%) من العلاقة (4):

$$RE\% = (C_i - C_e) / C_i \times 100 \quad (4)$$

كما تحسب النسبة القابلة للتحرير (RD) Desorbability ratio (%) من العلاقة (5):

$$RD(\%) = Q_{des} / Q_{ads} \times 100 \quad (5)$$

ومنه نحسب كفاءة الإزالة النسبية $RER(\%)$:

أثر درجة الـ pH على الامصاص:

لدراسة عامل تغير درجة pH المحلول على امتصاص الفوسفات، أخذت وزنات متساوية (1 g) من العينات، وأضيف إليها حجم (20 mL) من محلول فوسفوري تركيزه 50 ($mg.P.L^{-1}$) محضر في (0.01 M من $CaCl_2$)، وضبطت درجة الـ pH في المحلول على [4 - 6.2 - 7.4 - 8.2 - 9 - 11] وذلك بواسطة محاليل (1M) من حمض كلور الماء/هيدروكسيد الصوديوم. وقدرت الكمية

المتبقية من الفوسفات في المحلول عند التوازن، وقيست درجة الـ pH بعد التوازن (pH_{eq}) لحساب مقدار التغير في درجة الـ pH خلال فترة التوازن بالعلاقة التالية: $\Delta pH = pH_{eq} - pH_i$.

أثر القوة الأيونية على الادمصاص :

حضرت محاليل ذات قوة أيونية مختلفة (IS) [0- 0.03 - 0.06 - 0.15 - 0.3 - 0.6] بإضافة كميات مكافئة من كلوريد الكالسيوم، من أجل تركيز بدائي من محلول فوسفوري تركيزه 50 (mgP.L⁻¹). حسبت فعالية الإزالة عند تغير القوة الأيونية كنسبة مئوية (RE_{IS} %) بالعلاقة (6):

$$RE_{IS}\% = (C_i - C_e)/C_i \times 100 \quad (6)$$

تعبّر C_e عن تركيز الفوسفات التوازني في المحلول، C_i: التركيز الفوسفاتي البدائي (mg.L⁻¹).

موديلات الادمصاص:

معادلة لانغموير Langmuir Equation: وضع العالم لانغموير هذه المعادلة أساساً لدراسة ادمصاص الغازات فوق سطوح صقيلة. وقد انطلقت الفرضية من كون الادمصاص نوعياً، والمواقع الادمصاصية نشطة، وغير مشبعة، وبالتالي تكون ذات ميل إيجابي لربط الجزيئات. ولكن تقترض أيضاً أن الادمصاص يتم على مستوى السطح دون نفاذ الجزيء إلى المستوى البللوري لسطح الادمصاص، كما تقترض عدم تطبق الجزيئات في مستويات متعددة (أي يتم الادمصاص كطبقة جزيئية واحدة)، وعلى هذا الأساس تعطى العلاقة الخطية (7) في حساب الحد C_e/q_e بدلالة C_e:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_{lang}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (7)$$

تعبّر (C_e) عن التركيز التوازني للفوسفات (mg.L⁻¹). (q_e): تركيز الفوسفات المدمصة مقدراً بـ (mg.Kg⁻¹)، وتمثل (q_{max}): سعة الادمصاص العظمى التي يفترض لانغموير عند هذه القيمة المحسوبة أن تكون جميع المواقع الادمصاصية مشغولة على شكل طبقة وحيدة (mg.Kg⁻¹). (k_{lang}): ثابت لانغموير (L.mg⁻¹)، ويحسب من مقلوب ميل العلاقة الخطية.

معادلة فرويندليش Freundlich Equation: وهي معادلة عامة استخدمت على نطاق شاسع تعبّر عن ادمصاص المواد على السطوح غير المتجانسة heterogeneous. وتقترض معادلة فرويندليش أن حرارة الادمصاص تتوزع في المواقع السطحية بشكل غير متوازن، وتكون المواقع الادمصاصية ذات كميات طاقة ادمصاصية مستقلة عن بعضها أو أنها غير متكافئة equivalent فيما بينها. ترسم العلاقة اللوغاريتمية (8) بين (log C_e و log q_e) خطأً مستقيماً:

$$\log q_e = \log k_{fr} + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

يمثل الثابت K_{fr}: ثابت تجريبي يعرف بمعامل الادمصاص sorption coefficient ويدل ارتفاع قيمته على درجة الألفة بين طرفي الادمصاص. ويعتبر n: ثابتاً تجريبياً يقيم سعة الادمصاص التي تمتاز بها ركيزة الادمصاص، ويوصف الادمصاص بأنه طبيعي نمذجي إذا وقعت قيمة 1/n من (1 > 1/n > 0)، ويوصف الادمصاص بأنه عكوس إذا تناهت قيمة (1/n) إلى الصفر ويكون

الادمصاص تشاركياً (cooperative) إذا تناهت قيمة (I/n) إلى الواحد. ويتم حساب هذين الثابتين من خلال قيمة الميل والقاطع للمعادلة الخطية (8).

معادلة دوبنين - رادوشكيفيتش Dubinin - Radushkevich equation: قدم هذا الموديل العالم Polany 1914 وطوره 1947 Dubinin and Radushkevich، لوصف ادمصاص الغازات على السطوح الصلبة ذات الطبيعة المسامية، وتقتضى هذه النظرية في أن سطح ادمصاص يمتلك طبيعة مسامية، ويتميز بقنوات ومسامات دقيقة، ويحدث ادمصاص بحيث يتم تحميل مواقع ادمصاص بالجزيئات ضمن المسامات الدقيقة تدريجياً حتى يتم ملؤها volume filling of micropores، بعيداً عن نظرية حدوث ادمصاص بشكل غلاف ادمصاصي بحيث تتشكل طبقة تلو الطبقة Layer- by layer surface coverage على جدران هذه المسام. كما تقتضى الموديلات السابقة (Misra, 1969 و Hutson and Yang, 1997 و Wibowo, et al., 2017) يضاف على ذلك أن النظرية كالموديلات السابقة تدرس ادمصاص عند ثبات درجة الحرارة، ويعطى الموديل بالعلاقة (9) التي ترسم خطأ مستقيماً بين $\ln q_e$ بدلالة الحد (ε^2) :

$$\ln q_e = \ln Q_{max} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (9)$$

يعطى الحد (ε) وهو حد بولاني Polanyi potential بالعلاقة التالية بدلالة درجة الحرارة T ($^{\circ}K$) والتركيز التوازني للمادة C_{eq} ($mg.L^{-1}$) بالمعادلة (10):

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (10)$$

تعبّر Q_{max} عن الكمية ادمصاصية العظمى للمادة على سطح ادمصاص $(mg.g^{-1})$. و R ثابت الغازات العام. بينما يستدل بدلالة الثابت K_{DR} ($mol^2 \cdot KJ^{-2}$) على طاقة ادمصاص للمادة على السطح E ($KJ.mol^{-1}$) ويستفاد منه في تحديد طبيعة ادمصاص: $E = 1/\sqrt{2K_{DR}}$ (11)

تأثير الزمن على ادمصاص - تجربة الحركية Kinetics:

تم أخذ وزنات (g 1) من البنتونايت ويضاف إليها حجم (20 mL) من محلول فوسفوري تركيزه (50 $mg.L^{-1}$) ومن آخر تركيزه (100 $mg.L^{-1}$)، وحضرت هذه المحاليل في محلول من كلورايد الكالسيوم تركيزه (0.01 M). وتم إخضاع جملة التوازن (محلول/بيلون) إلى أزمنة متسلسلة قصيرة (5 - 15 - 30 - 60 - 120) دقيقة ومتسلسلة من أزمنة طويلة (2 - 4 - 8 - 16) ساعة. وتم الخض وفق المعدل نفسه (300 rpm)، وبعد الفصل المركزي والترشيح بفلتر المليونير، وتم تقدير التركيز التوازني المدمص للفوسفات على سطوح الطور الصلب عند كل زمن مقيس مقدراً بـ ($mg.g^{-1}$) بالعلاقة (12):

$$Q_{t(mg.g^{-1})} = \frac{(C_i - C_{eq})(mg.L^{-1}) \cdot V(L)}{m(g)} \quad (12)$$

تعريف موديلات الحركية:

الموديل اللوغاريتمي الخطي من الدرجة الأولى Pseudo-first-order model : وضعه العالم لاغرغرين Lagergren، 1898 وطبقت بشكل عملي على يد Trivedi وزملاؤه 1973 بادمصاص ثلاثي خلاص السيلولوز على سيليكات الكالسيوم، ويعرّف

الموديل بأنه إذا تغيرت كمية المادة المدمصة (q_t) ($mg.g^{-1}$) على سطح الامصاص مع تغير الزمن (t) (min) حتى الوصول إلى التركيز التوازني (q_e) ($mg.g^{-1}$) فإن التغير يتم وفق معدل ثابت (k_{lag}) وهو ثابت معدل تغير الامصاص من الدرجة الأولى مقدراً بـ ($mg.g^{-1}.min^{-1}$). يحسب من المعادلة اللوغاريتمية (13) التي ترسم خطأ مستقيماً بدلالة الزمن t (Ho and McKay 1999):

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{lag}}{2.303} t \quad (13)$$

يصلح هذا الموديل الرياضي بشكل دقيق من أجل الأزمنة الأولى حتى 20 إلى 30 دقيقة الأولى من زمن التوازن الترموديناميكي. (Ho and McKay, 1998)، ويحسب هذا الموديل سعة الامصاص التوازني بشكل رياضي q_e مقدرة بـ $mg.g^{-1}$.

الموديل اللوغاريتمي الكاذب الخطي من الدرجة الثانية Pseudo second order model: طور الباحثون هذا الموديل كحاجة لتفسير الامصاص وفق الانتشار الغشائي على سطوح الركائز، وتفسير ظاهرة الامصاص الكيميائي، (Ho and McKay, 1998) و (Chowdhury and Saha, 2010) ويعطى بالعلاقة الخطية (14) بدلالة (t و t/q_t):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (14)$$

يمثل الثابت k_2 ثابت سرعة التفاعل وفق الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الثانية ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)، و q_e التركيز التوازني الذي تنتبأ به العلاقة ($mg.g^{-1}$). وتُحسب قيمة كل من q_e و k_2 من خلال الميل والقاطع للمعادلة الخطية (13). يفيد استخدام هذا الموديل في حساب معدل الامصاص الابتدائي (h_{2th-ps}) مقدراً بـ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) حسب العلاقة: $h_{2th-ps} = k_2 \times q_e^2$ يمكن بواسطة هذه القيمة تقييم الألفة بين الفوسفات والركيزة عندما يتناهي الزمن إلى الصفر يتناهي مقلوب ($1/h_{2th-ps}$) إلى الصفر.

موديل الانتشارية الداخلية (موديل وبيير - موريس) Intraparticle diffusion Model: قدم هذا الموديل وبيير وموريس 1963، عندما افترضوا أن الامصاص على السطوح المسامية يتوقف على نصف القطر الحبيبي للركيزة r وانتشارية المحلول ضمن الركيزة D طبقاً للتابع $(D.t/r^2)^{1/2}$ ووجدوا بأنه عند الأزمنة الأولية من الامصاص تحدث الانتشارية البينية ضمن السطح (Dogan, et al., 2004 و Hameed, et al., 2008)، وأثبتت المعطيات التجريبية أن تغير الكمية المدمصة يستجيب خطياً بتغير الجذر التربيعي للزمن أكثر مما هو عليه بالنسبة لتغير زمن التلامس t ، لذا تعطي العلاقة بين q_t و $t^{1/2}$ خطأ مستقيماً:

$$q_t = D \cdot \sqrt{t} + B_{id} \quad (15)$$

تعتبر (D) عن معدل الانتشارية البينية للجزيئات داخل مسام الركيزة ($min^{-1/2}.mg.g^{-1}$)، فإذا كانت الانتشارية البينية هي الميكانيكية التي تحكم الامصاص على السطوح فمن المفترض بعلاقة وبيير موريس أن ترسم خطأ مستقيماً يمر من المبدأ أي معادلة الشكل ($Y=aX$) وتكون قيمة ($R^2 \leftarrow 1$). ويحسب الميل a قيمة الانتشارية البينية D ، أما قيمة القاطع B_{id} فتدل زيادة قيمتها على انحراف ميكانيكية الامصاص بتأثير ظاهرة الانتشارية الخارجية على السطوح Boundary layer effect. يُقدر تركيز الفوسفات في المحلول في جميع التجارب السابقة بطريقة Murphy و Riley (1962).

النتائج:

1- مواصفات خام البيلون الحلبى:

تدل التحاليل الكيميائية التي أجريت على الخام الطبيعي للبيلون الحلبى أنه يحتوي على نسبة عالية من كربونات الكالسيوم وأكاسيد الحديد 24 و 23 بالترتيب، فضلاً عن ذلك يسود الكالسيوم التبادلي على سطوح حبيباته، كما يتميز بقيمة مرتفعة للسطح النوعي SS = 80 ($m^2.g^{-1}$) جدول (1). تتميز بارتفاع قيمة pH قبل بعد الغسيل يدل على تشبع المواقع التبادلية للمونتمورينونيت بالكالسيوم والصوديوم، وهذا يعود إلى المنشأ الرسوبي لهذا الصخر في وسط غني بالقواعد وخصوصاً المغنيزيوم (عجيب، 1992).

الجدول 1. بعض المواصفات الكيميائية للبيلون الحلبى Nat -B

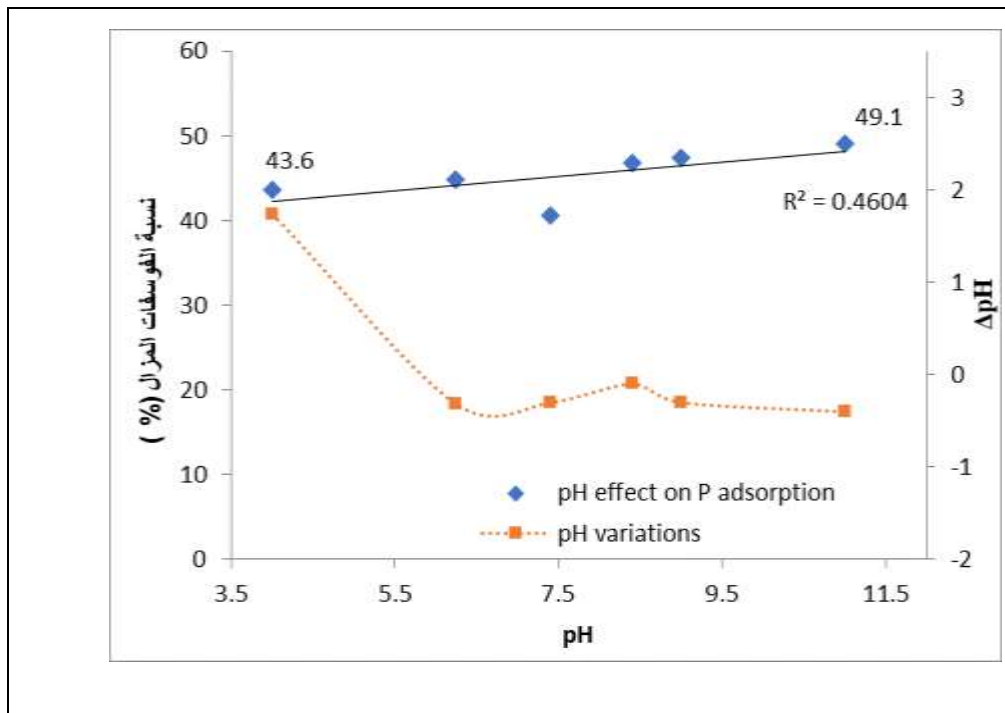
SS ⁽¹⁾	CEC	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	T-CaCO ₃	T-Fe ₂ O ₃	TOC	pH
$m^2.g^{-1}$	meq.100 g ⁻¹	mg.Kg ⁻¹		meq.100g ⁻¹ (2)		g.100 g ⁻¹			
80	71	1.05	0.5	28.2	37.11	24	23	0.0	11.2
±1.35	± 5.33					± 0.21	± 0.12 (3)		(8.9) ⁽⁴⁾

(1): قيمة السطح النوعي للبيلون الحلبى، CEC سعة التبادل الكاتيوني، TOC الكربون العضوي الكلي.

(2): تركيز الكاتيونات التبادلية. (3): تشير إلى الخطأ التجريبي عند مستوى معنوية ($p < 0.05$). (4): قيمة pH العينة المغسولة بالماء المقطر (مغسولة الأملاح).

2- أثر درجة الـ pH:

يتجلى أثر درجة pH على الامصاص في إبراز الطبيعة الفيزيائية للادمصاص بين ركيزة الادمصاص وشاردة الفوسفات، وفقاً لجانبين: الجانب الأول من خلال تأثيره على شحنة سطح ركيزة الادمصاص، وأما الجانب الآخر فيتجلى من خلال دور الهيدروجين/شوارد الهيدروكسيل (H^+ / OH^-) على حد سواء في ممانعة أو تحفيز ادمصاص الفوسفات على السطح (Stumm, 1992). يبين الشكل (1) أن ادمصاص الفوسفات على حبيبات البيلون مستقل عن تغير درجة الـ pH لكون التغير في درجة الـ pH يسبب تغيراً ضعيفاً في كمية الفوسفات المزال ($R^2=0.46$)، ويلاحظ أنه يزداد معدل تغير الـ pH كلما انخفضت درجة pH أقل من 6.25 حتى تصل إلى $\Delta pH = 1.74$ عند $pH_i = 4$.

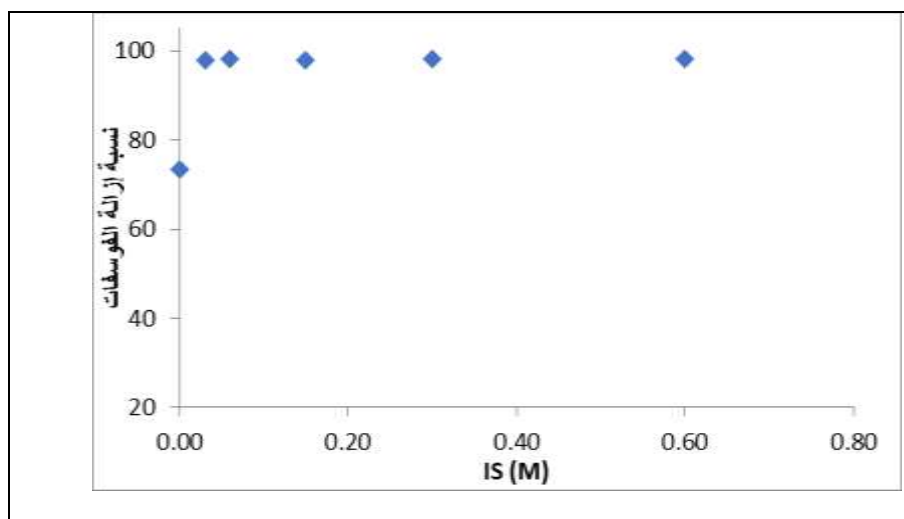


الشكل 1. تأثير تغير درجة الـ pH على كمية الفوسفات المزال، وتغير درجة الـ pH عند زمن التجربة (t = 4 hr) وتركيز بدائي للفوسفات (100 mg.L⁻¹).

تشير قيم النقاط \blacklozenge إلى تغير نسبة إزالة الفوسفات عند تزايد قيمة الـ pH البدائية، بينما تبين النقاط \blacksquare إلى تغيرات الـ pH بعد حدوث التوازن. وبين الخط المستقيم العلاقة الارتباطية بين نسبة الفوسفات المزال وبين درجة الـ pH عند مستوى معنوية (p= 0.001). حيث تدل على جودة متوسطة، أي أن تأثير الـ pH على تغير قدرة البيلون على إزالة الفوسفات محدود.

3- أثر القوة الأيونية (IS):

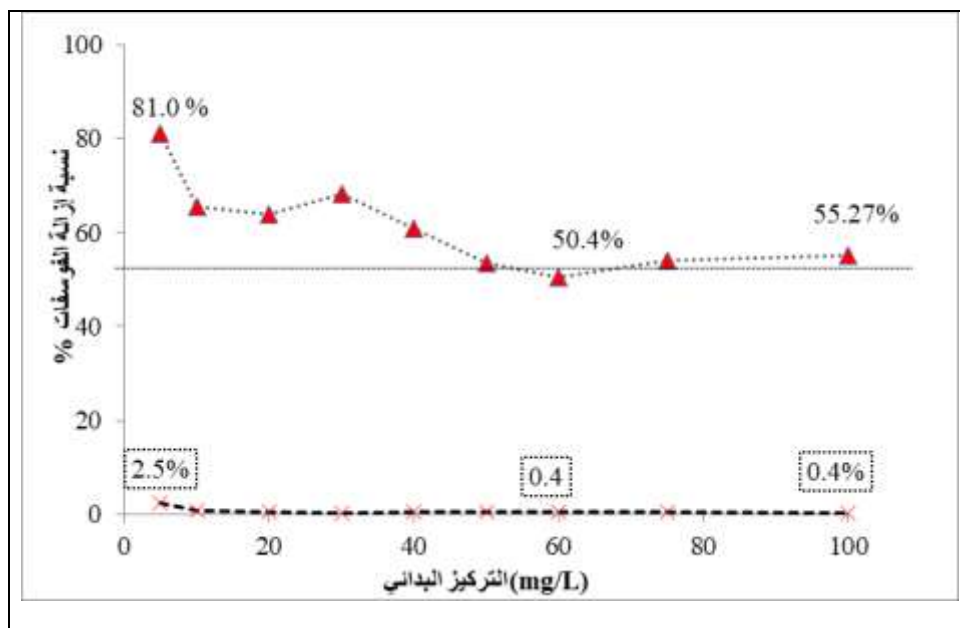
لم يؤثر ازدياد تركيز الالكتروليت على نسبة الفوسفات المزال من المحلول المائي، مهما ازدادت القوة الأيونية في المحلول (الشكل 2)، إذ إن ارتفاع القوة الأيونية يضغط على الطبقة الكهربائية المزدوجة على سطح الامصاص مما يسمح لأيونات الفوسفات أن تقترب أكثر على السطح ذو الشحنة السالبة، وهذا يفترض بان يخفّض من نسبة الإزالة فيما لو كان الامصاص قائماً على قوى التجاذب الكهربائي الساكن. لذا يمكن القول أن ارتباط الفوسفات مع السطح قد يكون ناجماً عن تبادل رباطات أو معقدات سطحية داخلية (Sposito, 2008) لأن هذا النوع من الارتباط غير قائم للتنافس مع أيونات الالكتروليت على المواقع الامصاصية (Perassi and Borgnino 2014).



الشكل 2. تأثير تغير القوة الأيونية على نسبة إزالة الفوسفات من المحلول.

4- دراسة فعالية الإزالة والتحرير ومنحنى الامصاص:

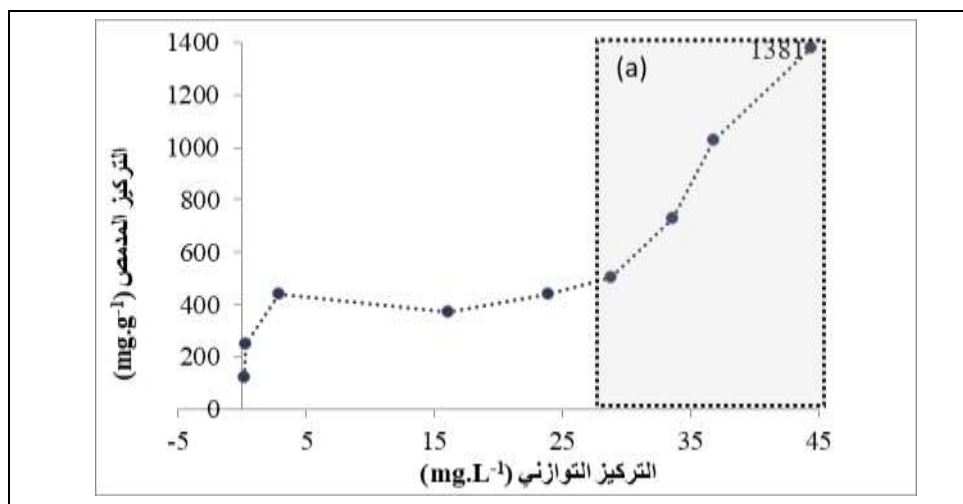
بالرغم من كون البيولون الحلبى غضاري التكوين، فقد قدمت دراسة فعالية الإزالة ودراسة الامصاص والتحرير نتائج مقبولة، إذ أظهرت النتائج أن كفاءة البيولون الحلبى على إزالة الفوسفات من المحاليل المائية - عند درجة pH وقوة أيونية ثابتين - ، قد أظهرت انخفاضاً في نسبة الفوسفات المزال من 81 % إلى 55.3 % تقريباً عند ازدياد التركيز البدائي من 5 mg.L^{-1} إلى 100 mg.L^{-1} . الشكل (3). ولا تكاد تذكر نسبة الفوسفات المتحرر إلى المحلول فهي لا تتجاوز 0.5 % من الكمية المدمصة، عدا عند التركيز البدائي الأول كانت نسبة الفوسفات المتحرر للمحلول بنسبة 2.5% من التركيز البدائي.



الشكل 3. تأثير تغير التركيز الابتدائي في نسبة إزالة الفوسفات من المحلول.

ولدى دراسة العلاقة بين كمية الفوسفات المدمصة (mg.g^{-1}) والتركيز في المحلول عند التوازن الترموديناميكي (mg.L^{-1})، يلاحظ من الشكل (4) ازدياد الامصاص مع ارتفاع التركيز البدائي ويصنع منحنى محدباً من النمط (L)، ويأخذ شكل عتبة strict plateau في المدى $30 - 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ، وهذا يشير إلى محدودية سعة الامصاص وإلى بلوغ حد التشبع (Limousin *et al*, 2007). وبعد

التركيز البدائي 50 mg.L^{-1} ، يتخذ المنحنى خطأً مقعراً ويزداد إلى الحد الذي تصل فيه الكمية المرتبطة من الفوسفات على السطح (1381 mg.L^{-1}) ، يدل ذلك على الحيود عن ظاهرة الامصاص، ويحتمل أن السبب في ذلك ظاهرة الترسيب المرافق coprecipitation للفوسفات على شكل فوسفات كاليوم (Sposito, 2008).



الشكل 4. العلاقة بين التركيز المدمص على سطح البيلون والتركيز التوازني في المحلول.

5- موديلات الامصاص:

تباينت نتائج موديلات الامصاص في قدرتها على التنبؤ بسعة ادمصاص الفوسفات على سطوح البيلون الحلي، فيدل الجدول (2) على عدم ملائمة موديل لانغموي ر في تفسير نتائج الامصاص ($R^2 = 0.53$)، ويعكس الموديلين الآخرين كانت قيمة $R^2 < 0.9$ إذ يعبر كل منهما على كون الامصاص يتم على سطوح غير متجانسة Heterogeneous. وجاءت قيمة $1/n$ في نموذج فريندليش أقل من الواحد ($1/n = 0.9$)، وهذا يفضي إلى حقيقة أن الامصاص نموذجي، بينما حدد موديل دوبنين - رادشكفيتش (DR) السعة الامصاصية العظمى للبيلون الحلي ($Q_{DR} = 1384.2 \text{ mg.g}^{-1}$)، وبلغت طاقة الامصاص

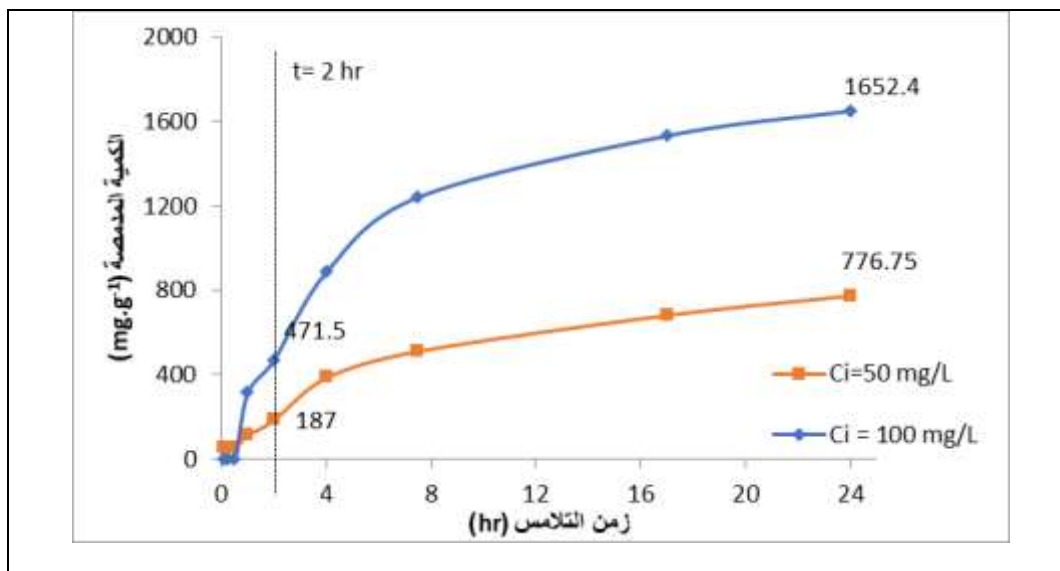
الجدول 2. الخصائص الامصاصية للفوسفات على سطوح البيلون الحلي

موديل لانغموي		$C_{eq}/Q = 0.0004 C_{eq} + 0.0287$	
R^2	$(L.mg^{-1}) K_{Lang}$	$(mg.g^{-1}) Q_{max}$	
0.525	0.013	2727.2	
موديل فريندليش		$\log Q = 0.0004 \log C_{eq} + 0.0287$	
R^2	K_{fr}	$1/n$	
0.973	36.62	0.90	
موديل دوبنين - رادشكفيتش		$\ln Q = -0.393 (e^2) + 7.2329$	
R^2	$K_{DR} (mol^2.KJ^{-2})$	$Q_{DR} (mg.g^{-1})$	$E (KJ.mol^{-1})$
0.914	30.39	1384.2	1.13

المحسوبة من العلاقة (11) $E = 1.13 (KJ.mol^{-1})$ ، وهي تدل على أن الامصاص يتصف بطبيعته الفيزيائية، من دون أن تتحدد الميكانيكية التي تجري بها عملية إزالة الفوسفات من المحلول المائي.

6- تأثير زمن التلامس:

تقدم دراسات الزمن توضيحاً حول أداء ادمصاص الفوسفات على سطوح حبيبات البيلون الحليبي. يبين الشكل (5) أن تدرج ادمصاص في الأزمنة القصيرة منخفض، ويزداد بصورة أسية بعد الربع ساعة الأولى من زمن التلامس، وعند الساعة الثانية من ادمصاص لم تمثل الكمية المدمصة إلا 24 % و 28 % من التركيز عند زمن التوازن، عند التركيزين البدائيين 50 و 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ بالترتيب.



الشكل 5. تغير الكمية المدمصة بتغير زمن التلامس.

7- موديلات الحركية:

يعرض في الجدول (3) ملخصاً عن الخصائص الحركية للفوسفات على سطح البيلون الحليبي وفقاً للموديلات الحركية الموديل الكاذب من الدرجة الأولى والدرجة الثانية، وموديل الانتشارية البينية.

الجدول 3. الخصائص الحركية للفوسفات على سطح البيلون، والمعادلات الخطية للموديلات والبارامترات المشتقة منها

SE %	q_{cal} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_{lag} min^{-1}	R^2	الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى	C_i $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
0.86	1613.07	0.030	70.98	$\log(q_e - q_t) = -0.069 t + 3.21$	100
2.3	727.44	0.023	0.991	$\log(q_e - q_t) = -0.054 t + 2.86$	50
SE %	q_{cal} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2	الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الثانية	C_i $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
6.8	2051.41	40.865×10^{-0}	60.99	$t/q_t = 0.0005 t + 0.0027$	100
6.1	938.75	1.84×10^{-04}	0.942	$t/q_t = 0.0011 t + 0.0062$	50
B_{ID}	D $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	R^2	موديل الانتشارية البينية	C_i $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
0.34	397.32	0.949	$Q_t = 0.0024 \sqrt{t} + 0.343$	100	
0.18	171.775	0.976	$Q_t = 0.0057 \sqrt{t} + 0.18$	50	

تنسب قدرة الموديل على التنبؤ بالميكانيكية التي تحكم العلاقة بين الفوسفات وسطح ادمصاص البيلون الحلبي إلى قوة العلاقة الارتباطية ($R^2 \rightarrow 1$) بين متغيري المعادلة الخطية المشتقة من كل موديل، كما تنسب إلى قيمة الخطأ التجريبي القياسي SE (%)، ويصلح عندما تكون قيمته أقل من 10%. لقد جاءت جميع الموديلات الرياضية التي تصف الحركية ملائمة في التنبؤ على حركة ادمصاص الفوسفات على سطح البيلون فقد بين الجدول (3) أن العلاقة الارتباطية بين البارامترات قوية ($R^2 > 0.9$). لقد قدم الموديلان الخطيان الكاذبان من الدرجة الأولى والدرجة الثانية تقديراً قوياً بأن انتشارية الفوسفات على السطح هي ميكانيكية سائدة، قائمة على أساس فيزيائي (وهذا يؤكد قيمة حرارة ادمصاص المحسوبة من قبل موديل DR)، لكنها تجري ببطء مع الزمن (قيمة K_{lag} المنخفضة)، كما تجري عملية الارتباط غير العكوس ببطء من خلال قيمة K_2 التي تعدّ من رتبة $10^{-4} \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ، وكما وجد أن هذين المعدلين (أي قيمة K_{lag} و قيمة K_2) تتناسب عكساً مع ازدياد التركيز البدائي. وعلى العكس من ذلك فكان معدل الانتشارية البنينة يتزايد مع التركيز البدائي، ويحتمل أن ميكانيكية الانتشارية البنينة ضمن طبقات الطين تلعب دوراً مهماً.

المناقشة:

بينت نتائج الخصائص ادمصاصية للفوسفات على سطوح البيلون والخصائص الحركية أن إزالة الفوسفات من المحلول قائم في بدايته على أساس فيزيائي (من خلال قيمة E في الجدول (2))، وتجري بمعدل بطيء مع الزمن (من خلال قيمة K_{lag} المنخفضة) لا تلبث أن تتطور إلى معقدات سطحية خارجية وداخلية، تخلف وراءها ارتفاعاً في درجة الـ pH وخصوصاً عندما تكون درجة الـ pH في المحلول أقل من 6.25 (الشكل 1) (Sposito, 2008)، وبالمثل فإن الطبيعة الكيميائية اللاعكوسة لارتباط الفوسفات مع الركيعة على سطوح البيلون. ومن المحتمل بأن سطوح الأكاسيد في البيلون تمثل ركيعة ادمصاص الفوسفاتي الرئيسية. وهذا انعكس في انخفاض الكمية التي تحررت إلى المحلول، واستقلالية التحرير عن تغيرات القوة الأيونية، وبدرجة أقل بتغيرات درجة الـ pH، كما تقدم قوة العلاقة الارتباطية في الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الثانية دليلاً حاسماً أن الميكانيكية الأساسية لادمصاص هو تفاعل كيميائي (Ho and McKay 1998). كما يلعب محتوى كربونات الكالسيوم في الخام المدروس دوراً مشاركاً في إزالة الفوسفات وخصوصاً عند درجات الـ pH التي تزيد عن 8 وفي تراكيز الفوسفات البدائية المنخفضة (الشكل 3)، وربما تكون هي المسؤولة عن حدوث الترسيب المرافق للفوسفات على شكل فوسفات الكالسيوم، وحدث الحيود عن ظاهرة ادمصاص (الشكل 4) عند التراكيز البدائية المرتفعة للفوسفات كما افترضها (Borgnino *et al.*, 2009).

ويمكن تفسير ما يجري بين الفوسفات المدمص وسطوح البنونيات المطلية بأكاسيد الحديد (الغوتيت / الهيماتيت) بحسب ما قدمه الباحثون (Dimirkou, *et al.*, 2002) و (Ioannou, *et al.*, 2013)، فقد افترضوا أن معقدات سطحية داخلية تنشأ بين الفوسفات وأكاسيد الحديد بروابط تشاركية تتطور بشكل بطيء، وتم وصفها بالتشكيل شبه البلوري quasi crystal formation على السطوح الخارجية للطبقات الطينية، بينما وصف (Chmielewská, *et al.*, 2013) ادمصاص الفوسفات على سطوح بنتونايت مشبع بالألمنيوم والمغنزيوم، بأنه انتشار بيني على شكل اندساس بين الطبقات الطينية Intercolation. وهذا مشابه إلى حد بعيد للظروف التجريبية التي خضع بها البيلون في الدراسة.

الاستنتاجات والتوصيات:

يعتبر البيلون الحلبي أحد الخامات الوطنية السورية التي أثبتت الدراسة أنه يتمتع بقدرة جيدة على إزالة الفوسفات من المحاليل المائية، فأثبتت النتائج أنه يقدر على إزالة أكثر من 50 - 80 % من الفوسفات في المحلول عند تدرج التركيز من 5 إلى 100 mg.L⁻¹. ولا تكاد تذكر نسبة الفوسفات المتحرر أكثر من 0.5%، مما يدل على الألفة القوية بين الفوسفات والبيلون، وانعكست بعدة شواهد:

(1) قوة جودة العلاقات الخطية لموديلي الامصاص فريندليش ودوينين-رادشكفيتش (R^2)، وهذا يصف طبيعة السطح غير المتجانسة للبيلون.

(2) التأثير الضعيف الذي تتأثر به فعالية الإزالة بتغير درجة الـ pH وبتغير القوة الأيونية، وهذه من ظواهر آلية تبادل الرباطات القائمة بين الفوسفات وسطح البيلون.

(3) وقوة العلاقة الخطية لموديلات الحركية وانخفاض مؤشر الخطأ التجريبي القياسي SE% بالإضافة إلى انخفاض ثوابت الحركية K_{1ag} و K_2 ، هذا يتنبأ بأن الامصاص يتجه إلى ظاهرة ادمصاص كيميائي تحدث ببطء. مما يؤكد على أن لأكاسيد الحديد وكربونات الكالسيوم الدور الأساسي لهذه الفعالية.

تعدّ هذه الدراسة خطوة أولية لتمهيد الطريق نحو توظيف خام البيلون الحلبي كمادة حاملة إذا تمت معاملتها بمحاليل فوسفورية، بحيث يمكن إدخالها كاسمدة فوسفاتية بطيئة التحرير للإنتاج الزراعي. بقدر الأهمية التي يتميز بها كركيزة ادمصاص تعيد في معالجة التلوث بالإثراء الغذائي بالفوسفات في البيئة الطبيعية.

المراجع:

العباسي، سونيا، وهند وهبة ومحمد سعيد المصري (2009)، إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود باستخدام البيلون الحلبي. مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية. 25 (2): 51-74.

العباسي، سونيا، وهند وهبة ومحمد سعيد المصري (2010)، تنشيط البيلون الحلبي المستخدم في إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود وفعالية استرداد الكروم منه. مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية. 26 (1): 47-57.

عجيب، علي سعيد (1992)، جيوكيمياء التربة، منشورات الكتب الجامعية، جامعة دمشق. 383 صفحة.

خرفان، سعد الدين ومحمد الخالد عبد الباقي وعدنان زين (2005) استخدام البيلون الحلبي لإزالة المواد العضوية وبعض الأيونات الأخرى من حمض الفوسفور التجاري السوري. تقرير دراسة علمية مخبرية (ه ط ذ س - م م / ت د ع 603)، مكتب التعدين المائي، هيئة الطاقة الذرية السورية. 16 صفحة.

Abou-Jamous, J. (1990). The use of some Syrian minerals (tuff and bentonite) for the treatment of radioactive wastes (No. AECS-C/FRSR--50). Final Report for Scientific Research. Atomic Energy Commission.

Abou-Jamous, J. (1992). Radioactive waste treatment using natural Syrian bentonite. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 162(2): 325-338.

Banat, F.A.; B. Al-Bashir, S. Al-Asheh; and O. Hayajneh (2000). Adsorption of phenol by Bentonite. Environmental pollution. 107(3): 391-398.

- Bhardwaj, D.; M. Sharma; P. Sharma; and R. Tomar (2012). Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*. 227: 292-300.
- Borgnino, L.; M.J. Avena; and C.P. De Pauli (2009). Synthesis and characterization of Fe (III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 341(1): 46-52.
- Cerri, G.; A. Langella; M. Pansini; and P. Cappelletti (2002). Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in northern Sardinia, Italy. *Clays and Clay Minerals*. 50(1): 127-135.
- Cheng, K.L.; T. Kurtz; and R.H. Bray (1953) Determination of calcium, magnesium, and iron in limestone. *Analytical Chemistry*. 24 (10): 1640-1641.
- Chmielewská, E.; R. Hodossyová; and M. Bujdoš (2013). Kinetic and thermodynamic studies for phosphate removal using natural adsorption materials. *Polish Journal of Environmental Studies*. 22(5).
- Chowdhury, S.; and P. Saha (2010). Pseudo-second-order kinetic model for sorption of malachite green onto sea shell: comparison of linear and non-linear methods. *Journal of the Institute of Integrative Omics and Applied Biotechnology*. IIOAB J., 1(3): 3-7.
- Correll, D.L. (1999). Phosphorus: a rate limiting nutrient in surface waters. *Poultry Science*. 78: 674–682.
- Dimirkou, A.; A. Ioannou; and M. Doula (2002). Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite–hematite systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. 97(1): 37-61.
- Doğan, M.; M. Alkan; A. Türkyilmaz; and Y. Özdemir (2004). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*. 109(1): 141-148.
- González-Pradas, E.; M. Villafranca-Sánchez; and A. Gallego-Campo (1992). Effects of experimental variables on phosphate adsorption on bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 54(3): 291-295.
- 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.
- Ho, Y.S.; and G. McKay (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*. 76(4): 332-340.
- Ho, Y.S.; and G. McKay (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 76(4): 822-827.
- Hutson N.D.; and R.T. Yang (1997). Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*. (3):189-195.
- Ioannou, Z.; A. Dimirkou; and A. Ioannou (2013). Phosphate adsorption from aqueous solutions onto goethite, bentonite, and bentonite–goethite system. *Water, Air, and Soil Pollution*. 224(3): 1374.
- Kassem, M. (2015). Performance evaluation of natural bentonite loaded with zinc oxide for the photocatalytic degradation of methyl red. *Revue Roumaine De Chimie*. 60(10): 957-963.

- Khan, M.N. and F. Mohammad (2014). Eutrophication of Lake. in A. A. Ansari, S. S. Gill (eds.), Eutrophication: Challenges and Solutions; Volume II, Springer Science and Business Media. Dordrecht. Netherlands. 55-71.
- Limousin, G.; J. P. Gaudet; L. Charlet; S. Szenknect; V. Barthe`s; and M. Krimissa (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry. (22):249–275.
- Misra D. N. (1969). Adsorption on heterogeneous surfaces. A Dubinin- Radushkevich equation. Surface Science. (18):367-372.
- Perassi, I.; and L. Borgnino (2014). Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO₃-montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. Geoderma. 232:600-608.
- Sears, G.W. (1956). Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. Analytical Chemistry. 28(12):1981-1983.
- Sposito, G. (2008). The chemistry of soils. Oxford university press.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. A Wiley-Interscience publication.
- Tang, Y.K.; T. Zhang-Fa; W. Guang-Tao; L. Zhong-Min; and L. Da-Wen (2006). Removal of phosphate from aqueous solution with modified bentonite. The Chinese Journal of Process Engineering. 6(2): 197 – 200.
- Walkley, A.; and I.A. Black (1934) An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science. 37(1):29-38.
- 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.
- Yao, Y.; B. Gao; J. Chen; and L. Yang (2013). Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. Environmental Science and Technology. 47(15): 8700-8708.
- Zamparas, M.; P. Stathi; Y. Deligiannakis; and I. Zacharias (2011). Removal of phosphate from natural waters using modified bentonites, Proceedings of the 3rd International CEMEPE & SECOTOX Conference Skiathos, Greece. June 19-24:1011-1016.
- Zamparas, M.; A. Gianni; P. Stathi; Y. Deligiannakis; and I. Zacharias (2012). Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. Applied Clay Science. 62: 101-106.

Potential Usage of Natural Syrian Bentonite (Bayloun) in Phosphate Removal from Aqueous Solutions

Zyad Hatem^{*(1)} Leila Habib⁽¹⁾ and Mohammad Ghafar⁽²⁾

Department of Water and soil sciences, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia,

Department of environmental chemistry, High institute of environmental researches, Tishreen University, Lattakia, Syria.

* (Corresponding author: Zyad Hatem E-Mail : zyad.s.hat@gmail.com.)

Received: 03/01/2018

Accepted: 04/04/2018

Abstract

Aleppo Bentonite (Bayloun) is one of Syrian ores used for many industrial purposes. This study aims to evaluate Bayloun validity for phosphate (P) treatment in water solutions. Batch experiments were carried out to study P sorption on Bayloun surfaces where initial P concentration had ranged between 5- 100 mg.L⁻¹, and kinetics study was applied where contact time effect is taken place from 5 min to 24 hours. Besides, pH effect and ion strength effect on phosphate removal efficiency were also studied. Results proved that Bayloun had good ability to P removal from water solutions with 50 – 80% as P concentration gradient 5 to 100 mg.L⁻¹. Desorbed P ratio were no more than 0.5% describing the high affinity between P and Bayloun, moreover, it was confirmed that adsorption models of Freundlich and Dubinin- Radushkevich had high linear regression ($R^2 > 0.9$), describing the heterogeneous surfaces of Bayloun. It was shown restricted effect of pH and ion strength on removal efficiency, as a result of ligand exchange mechanism phenomena between P and Bayloun surface. In the other hand, high linear regression value of kinetic models ($R^2 > 0.9$) and standard error ratio (<10%) explained that models predictably describes chemisorption phenomena, but the low value of K_{lag} and K_2 indicated that adsorption occurs quietly slow. Bayloun efficiency can be explained by iron oxides and calcite content. This research showed that Bayloun ore was capable to be used for environmental purposes and pollution treatment processing.

Keywords: Aleppo Bayloun, Removal efficiency, Phosphate kinetics.