

Thermodynamic Study of phenol ,O-hydroxy phenol ,p-amino phenol and 2,4,6-trinitro phenol Adsorption charcoal derived from coconut shell

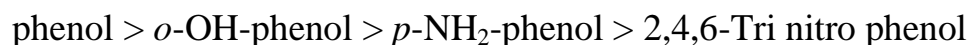
دراسة ثرموديناميكية لامتزاز الفينول واورثو هيدروكسي فينول وبارا امينو فينول و 2،4،6-ثلاثي نايثرو فينول على سطح الفحم المشتق من قشور جوز الهند

عباس حمود الخفاجي ، لقاء حسين كاظم

جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات /قسم الكيمياء

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة قابلية سطح الفحم المشتق من قشور الجوز كمادة امتزاز جديدة لامتزاز الفينول والاورثو هيدروكسي فينول وبارا امينو فينول و 2،4،6-ثلاثي نايثرو فينول من المحاليل المائية ، وأوضحت النتائج إن امتزاز الفينول وبعض مشتقاته هي من نوع (S₃) حسب تصنيف جيلز (Giles) . جرت دراسة تأثير المجاميع الدافعة والساحبة للالكترونات المعوضة على حلقة الفينول وقد وجد إن هناك انخفاض في سعة امتزاز المشتقات مقارنة مع المركب الأصلي حيث وجد إن المجموعة الدافعة للالكترونات تقلل من سعة الامتزاز مقارنة بالمجاميع الساحبة للالكترونات وكما في التسلسل التالي:



أظهرت نتائج هذه الدراسة بان امتزاز الفينول وبعض مشتقاته على الفحم المشتق عند أربع درجات حرارية مختلفة اختلافا في السلوك الامتزازي للمركبات عند ارتفاع درجة الحرارة أكثر من 288K حيث يلاحظ زيادة الامتزاز بارتفاع درجة الحرارة حيث يكون الامتزاز فيزيائيا وماصا للحرارة (Endothermic) ، وتم دراسة تأثير حامضية المحلول في عملية الامتزاز وفي المدى من (pH= 2-12). كما تم حساب معامل التوزيع والنسبة المئوية للإزالة حيث أظهرت النتائج ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة معامل التوزيع ، والنسبة المئوية للإزالة عند 288K بالنسبة للفينول كانت 67.9% والاورثو هيدروكسي فينول 54% والبارا امينو فينول 49.7% و 2،4،6-ثلاثي نايثرو فينول 36.8% .

Abstract:

In this work a study was carried out to estimate the ability of charcoal derived from coconut shell as a new adsorbent for adsorption and removal of phenol ,o-OH phenol ,p- NH₂ phenol and 2,4,6-tri nitro phenol from aqueous solution ,and the results show the isotherms were (S₃) according to Giles classification .

The effect of introducing electron with drawing groups and electron donating groups which substituted in the aromatic ring on the adsorption process has been investigated ,the results showed that the derivatives is less in adsorption capacity than the adsorption capacity for the origin compound as the following order :-



Adsorption of phenol and some derivatives was examined as a function of temperature by large 288K .The extent of adsorption as found to increase with the

increase in temperature (Endothermic). The study show that the adsorption at different pH media in the rang (2-12).

Distribution coefficient and removal percentage were calculated, results obtained shows the distribution coefficient increase as the temperature increase ,and removal percentage within 288k of phenol (67.9%),*o*-hydroxy phenol (54%),*p*-amino phenol (49.7) and 2,4,6-trinitro phenol (36.8%).

المقدمة :- Introduction

يعد تلوث المياه بالمواد السامة مثل المعادن والإحياء المجهرية والمركبات العضوية ومنها الفينول ومشتقاته ولما لهم من تأثير على صحة الإنسان مسببة الأمراض المزمنة والخطيرة منها الأمراض العقلية والتهاب الكبد والكلية⁽¹⁾، فالتركيبة العالية من الفينول تسبب غثيان، دوار، العمى وكذلك ضعف وفقدان الشهية واستنشاقه يسبب صداع ويؤثر على الجهاز التنفسي ويسبب امراض السرطان والإسهال و البول الداكن وهدم كريات الدم الحمراء فيعتبر اكبر وزنا من الماء لذا فان كمية قليلة منه تسبب تسمم الماء وبالتالي الموت^(2,3)، وبما إن الفينول ومشتقاته من الملوثات الصناعية الخطرة وتلوث المياه به تعتبر مشكلة قائمة لكونه يدخل ومشتقاته في العديد من الصناعات مثل صناعة البلاستيك الإصباغ والمبيدات الحشرية والصناعات الكيماوية المختلفة ويجب إن لا تتجاوز نسبته (0.1 ملغم/ لتر) في مياه الصرف الصناعي⁽⁴⁾، ويعد الفينول من المواد الكيماوية المصنعة فهو ينتج من تحلل المخلفات الحيوانية والنباتية والمواد العضوية الأخرى، فقد اثبت التجارب إن بإمكان جسم الإنسان التخلص من الفينول خلال عملية التبول في مدة زمنية تتراوح 48 ساعة وبتركيز 0.3 ملغم / لتر في الماء⁽⁵⁾.

ان للفينول ومشتقاته فوائد حيث يعتبر ثلاثي كلوروفينول مادة معقمة كما إن لفعالية الفينول والريزورسينول دورا في عملية بلمرة الفورمالدهيد لتكوين الباكتيت ومواد لاصقة⁽⁶⁾، إما المحاليل المخففة منه فتستعمل كمطهرات قاتلة للجراثيم مثل هكسيل ريزورسينول الذي يستعمل لغسل الفم وأقراص للاستحلاب لعلاج الحنجرة⁽⁷⁾، ويستعمل الكربون المسامي في امتزاز سائل صلب لأزله الفينول القليل القطبية⁽⁸⁾ ومشتقاته التي تظهر كمخلفات في مياه المجاري والأنهار وتركزت البحوث الحديثة عليه^(10,9).

تعد طريقة إزالة الملوثات بالامتزاز من الطرق المعروفة التي لها تطبيقات صناعية، حيث يستخدم الفحم بكثرة في التخلص من بعض الملوثات العضوية ذات التراكيز الواطنة، وتعد هذه الطريقة من أكثر الطرق التقنية والاقتصادية المستخدمة في إزالة اللون والرائحة والمواد الكيماوية السامة من المياه الملوثة^(11,12)، وتركزت الجهود والأبحاث كافة لتطوير هذه الطريقة باستعمال الفحم المشتق من قشور جوز ذات الكلفة الواطنة والفعالية العالية في إزالة المواد الكيماوية العضوية وغيرها من الشوائب. وقد قامت شركة شل الكربون الهندية بتصنيع الفحم من قشور جوز الهند ولما له من فعالية في إزالة الملوثات العضوية لان الفحم بطبيعته يحتوي ايونات موجبة تجذب الايونات السالبة في الملوثات العضوية التي تعتبر ذات طعم ورائحة ولون الماء الملوث⁽¹³⁻¹⁵⁾. فهناك العديد من الدراسات الحديثة والمختلفة على السطوح المسامية مثل الصخور السيلسية⁽¹⁶⁾، البنونيت⁽¹⁷⁾، قطب الذهب⁽¹⁸⁾، الزيولايت⁽¹⁹⁾، الكربون المنشط الفعال⁽²⁰⁾ لازالة الملوثات المائية.

الجزء العملي Experimental part

Chemicals

المواد

تم استخدام المواد الكيماوية الآتية وجميعها ذات نقاوة عالية ومجهزة من شركات مختلفة مثل الفينول من شركة B.D.H (98%)، بارا-امينوفينول، 2،4،6- ثلاثي نايتروفينول وبارا-هيدروكسي فينول من شركة Fluka (97%) .

الأجهزة المستعملة Instruments

استخدم في هذا البحث مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية Shimadzu 24 U.V-Visible spectrophotometer, Japan(U.V.1700) كما واستخدم حمام مائي مسيطر على درجة حرارته ومزود بجهاز رج مستمر (Shaking Water bath Sensitive balance, Sartorius , w- Percision , IndicatorGCA USA ,Scientific chicago Germany وجهاز الدالة الحامضية pH-meter, HANNA , Portugal و جهاز الطرد المركزي , Megafygal 1.0 , Oven Memmert ,Edelstahi Co./ W-Germany وفرن كهربائي Centrifugal Herouse sepatch,

تحضير المحاليل

Preparation of Solutions

حضرت المحاليل المستخدمة في هذه الدراسة بإذابة 0.3gm من كل مادة في لتر واحد من الماء المقطر وذلك لتحضير بتركيز 300ppm ومن هذه المحاليل المركزة تم تحضير محاليل مخففة وضمن تراكيز تراوح مداها من (10-100ppm) وذلك بنقل حجم مناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر.

تحضير السطح الماز

Preparation of adsorbent

حضر السطح الماز بأخذ كمية كبيرة من قشور جوز الهند المتوفرة في الاسواق المحلية كفضلات طبيعية اذ تم غسلها بالماء المقطر جيدا للتخلص من الشوائب ثم جففت بدرجة 100°C ولمدة 60 دقيقة لإزالة الرطوبة بعدها طحنت القشور جيدا وهيئت المواقع الفعالة للسطح المحضروحرقت القشور المطحونه بدرجة 600°C واخضعت الى عملية فرز الاحجام باستخدام منخل بحجم (600) مايكرون لامتزاز الفينول ومشتقاته .

تحديد زمن الاتزان

Determination of contact time

لغرض تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة تم اخذ تراكيز (50-100 mg/L) من كل مركب في تماس مع 0.3gm من السطح وعند درجة حرارة 15°C وتبع ذلك اخذ عينات من كل مركب في فترات زمنية متتالية وتم تحليلها لمعرفة التغير في التركيز مع الزمن فكان الزمن اللازم لحدوث الاتزان هو 2-3 ساعة .

ايزوثيرمات الامتزاز

Isotherms of Adsorption

لغرض ايجاد ايزوثيرمات الامتزاز للمركبات قيد الدراسة، تم تحضير عشرة تراكيز من كل مادة في قناني حجمية سعة 100ml بعد ذلك اخذ 20ml منها ووضعت في تماس مع 0.3gm من السطح في قنينة حجمية سعة 50ml ووضعت القناني في حمام مائي مزود بجهاز رج ذات غطاء محكم لمدة 2-3 ساعة عند درجة حرارة 15°C ثم وضعت بعد ذلك في جهاز الطرد المركزي لمدة نصف ساعة وبسرعة 3000rpm تبع ذلك ترشيح المحاليل باستخدام ورق ترشيح من نوع Qualitative filter papers وبعد الفصل تم تحليل النماذج باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية / فوق البنفسجية لتعيين التركيز عند الاتزان من منحنى المعايرة وتم حساب كمية المادة الممتزة (Qe) باستخدام العلاقة الاتية (21)

$$Q_e = \frac{V_{sol}(C_o - C_e)}{m} \dots \dots \dots (1)$$

حيث ان

Qe=كمية المادة الممتزة (mg/g)

C₀=التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة (mg/L)

Ce=التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة (mg/L)

m= وزن المادة الممتزة (g)

V_{sol}= الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة

تعيين قيم النسبة المئوية للازالة ومعامل التوزيع

Determination of distribution coefficient and removal percentage values

تم ايجاد نسبة الازالة ومعامل التوزيع بعد معرفة تراكيز الفينول ومشتقاته المتبقية بعد الامتزاز وفق المعادلات الاتية (22,23).

$$Remove\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot \frac{V}{M} \dots \dots \dots (3)$$

Removal%=النسبة المئوية للازالة

K_d =معامل التوزيع (مجرد من الوحدات)

دراسة تأثير الدالة الحامضية

Effect of pH

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على امتزاز المركبات بعد تثبيت افضل زمن للامتزاز وذلك ضمن مدى (PH 2-12).

دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الترموديناميكية⁽²⁴⁾.

Effect of temperature and thermodynamic functions

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز الفينول ومشتقاته أذ أجريت الدراسة بدرجات حرارية تراوح مداها من

(318K و308 و298 و288) باستعمال حمام مائي هزاز . كما تم تعيين كمية الحرارة (ΔH) المصاحبة للامتزاز وبرسم قيم $\ln K_d$

مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ استنادا الى معادلة فان ت هوف Van't Hoff equation⁽²⁵⁾.

$$\log K_d = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + \text{con}.....(4)$$

اما التغير في قيمة الطاقة الحرة فتم حسابها من المعادلة الاتية⁽²⁶⁾

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d.....(5)$$

كذلك امكن الحصول على قيم التغير في الانتروبي من خلال تطبيق المعادلة الاتية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.....(6)$$

ΔH = مقدار التغير في الانثالي (KJ/mol)

ΔG = مقدار التغير في الطاقة الحرة (KJ/mol)

ΔS = مقدار التغير في انتروبي التفاعل (J./mol.K)

R = الثابت العام للغازات (8.314J/mol.K)

T = درجة الحرارة المطلقة (K)

K_d = معامل التوزيع

Results & Discussion

النتائج والمناقشة :-

Quantly of Adsorption

كمية الامتزاز

يوضح الشكل (1) ايزوثيرمات امتزاز كل من الفينول و بارا-امينوفينول واورثو-هيدروكسي فينول و 2،4،6-ثلاثي

نايترو فينول على سطح الفحم المشتق من قشور الجوز عند درجة الحرارة 288K. ويمكن الاستدلال من هذه ايزوثيرمات الى

تداخل المادة الممتزة بالسطح الماز عبر انواع من القوى منها التداخلات الالكتروستاتيكية ، قوى التشتت⁽²⁴⁾.

الفينولات مركبات حامضية الى حد ما والمحاليل المائية للقواعد الهيدروكسيلية تحول الفينولات الى املاحها ، وفي حالة

الفينولات المعوضة بمجاميع دافعة للالكترونات فانها ستقلل من حامضية الفينول وبالتالي تقلل من استقرارية ايون الفينوكسايد⁽²⁷⁾.

جرت معالجة النتائج في ضوء معادلة فرنشلش الاتية⁽²⁸⁾:-

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e.....(7)$$

عند رسم $\log Q_e$ مقابل $\log C_e$ نحصل على خط مستقيم وتحسب ثوابت المعادلة K_f ، n من ميل وقاطع مستقيم معادلة فرنشلش

كما في الجدول (1) والشكل (2).

ومعادلة لانكماير كالاتي⁽²⁹⁾ :-

$$C_e / Q_e = \frac{1}{k} + \frac{a}{k} C_e.....(8)$$

عند رسم Ce/Qe مقابل Ce نحصل على خط مستقيم k, a ثابت معادلة لانكماير التي يمكن حسابها من ميل وقاطع الخط المستقيم كما في الجدول (1) والشكل (3).

يمكن تفسير النتائج على ان امتزاز الفينول اعلى من مشتقاته بسبب عدم وجود مجموعة معوضة على الحلقة مما يجعلها اكثر استقرارا بسبب توجة الجزيئة على السطح عموديا وبالتالي تحتل مساحة سطحية قليلة⁽³⁰⁾. اما عند التعويض بمجموعه ساحبة للالكترونات سوف تسبب حدوث إعاقه فراغية للجزيئة مقارنة مع الفينول مما تجبر الجزيئة على التوجة بشكل موازي للسطح وبالتالي سترتبط الجزيئة بموقع اضافي عن طريق المجموعة المعوضة على الفينول وستحتل مساحة كبيرة تعمل على تقليل امتزازها على السطح، ولكون مجموعة (-OH) ساحبة للالكترونات فسوف تعمل على زيادة الالفة الالكترونية للحلقة وبالتالي تكوين معقد مستقر على السطح مما يزيد من امتزازه وعند مقارنته مع البارامينو فينول المعوض بمجموعه دافعة للالكترونات (-NH₂) اذ انها تعمل على تقليل الالفة الالكترونية للحلقة مما يقلل من استقرارية المعقد المتكون على السطح فتسبب نقصان الامتزاز، اما المركب 2,4,6-ثلاثي نايثرو فينول فقد وجد باناه اقل امتزازا بسبب الاعاقه الفراغية للمجاميع المعوضة على الحلقة واحتلالها مساحة سطحية كبيرة⁽³¹⁾.

Effect of contact time

تأثير زمن الاتزان

تم دراسة تأثير زمن الاتزان على عملية الامتزاز للفينول ومشتقاته حيث استعملت تراكيز تراوحت بين (50-100mg/L) وتم رجها لفترات زمنية مختلفة ما بين (3.5-1 ساعة) ويوضح الشكل (4) حالة الاتزان لكل من الفينول ومشتقاته عند الازمان (2,3 ساعات) ويمكن تفسير ذلك لاحتواء الفينول ومشتقاته على شحنة سالبة تسهل عملية الارتباط بذرات السطح الماز⁽³²⁾.

Effect of pH

تأثير الدالة الحامضية

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على عملية الامتزاز للفينول ومشتقاته، حيث استعمل محلول ذو تركيز (50,100mg/L) وتم رجها بازمان مثلي للمركبات قيد الدراسة (2و3 ساعات) وذلك ضمن المدى (2-12) pH حيث تم تغيير pH المحلول باستعمال محاليل مخففة من HCl و NaOH. وجد ان نسبة الازالة تزداد في الاوساط الحامضية بين (4-6) pH ويعود تفسير ذلك لحدوث تنافس بين ايونات الهيدروكسيل وايونات الفينول ومشتقاته على المواقع الفعالة للسطح الماز، كما لوحظ ان افضل نسبة للإزالة كانت عند الاوساط الحامضية العالية والمتعادلة كما في الشكل (5).

دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الثرموديناميكية

Effect of temperature and thermodynamic functions

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز للفينول ومشتقاته حيث استعمل محلول ذو تركيز (50,100mg/L) ولمدة (2و3 ساعات) وبدالة حامضية pH=7 واجريت الدراسة في درجات حرارية تراوحت بين (18K و298 و288). ووجد بان كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة أي ان العملية من النوع الماص للحرارة (Endothermic) كما في الشكل (6) حيث ترتبط المركبات مع المواقع الفعالة للسطح الماز عن طريق التداخلات الالكتروستاتيكية نتيجة لاحتواء المركبات قيد الدراسة شحنات سالبة فتسهل عملية الارتباط مع الشحنات الموجبة للسطح الماز⁽³³⁾. كما تم تعيين القيم الثرموديناميكية ΔH , ΔG , ΔS كما مبينة الجدول (2) والشكل (7) ومعامل التوزيع كما في الجدول (3).

الجدول (1) :- ثوابت فرنلدش ولانكماير لامتزاز الفينول ومشتقاته على سطح الفحم المشتق من قشور الجوز

عند 288K .

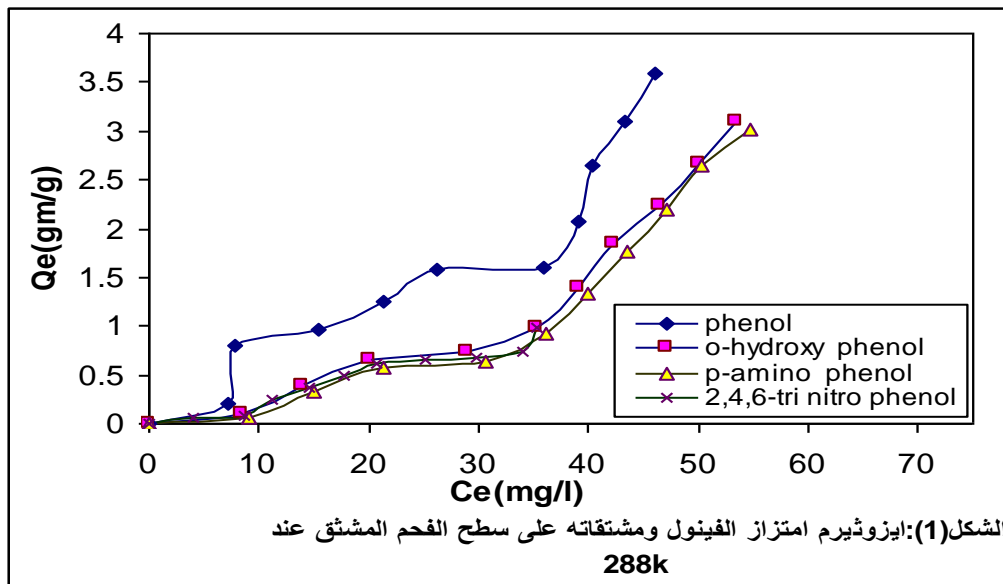
Compounds	Langmuir constants			Freundlich constants		
	K_L	-a	R^2	K_F	n	R^2
Phenol	0.0445	0.0074	0.1189	0.0429	0.9006	0.8409
<i>o</i> -OH-phenol	0.0154	0.0127	0.7583	0.00099	0.5045	0.9563
<i>p</i> -NH ₂ -phenol	0.02213	0.0106	0.6401	0.0037	0.605	0.9496
2, 4, 6-trinitro phenol	0.01829	0.00986	0.298	0.00864	0.7553	0.928

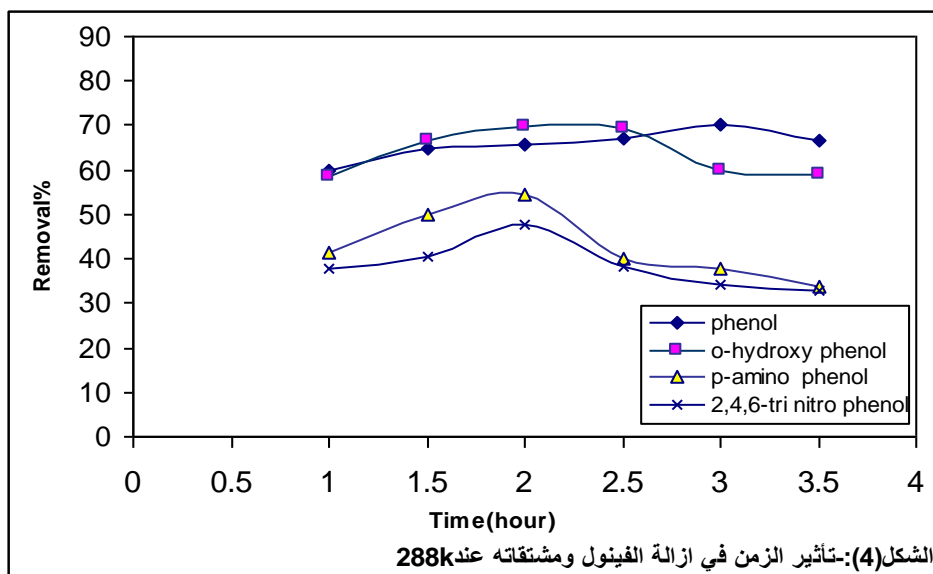
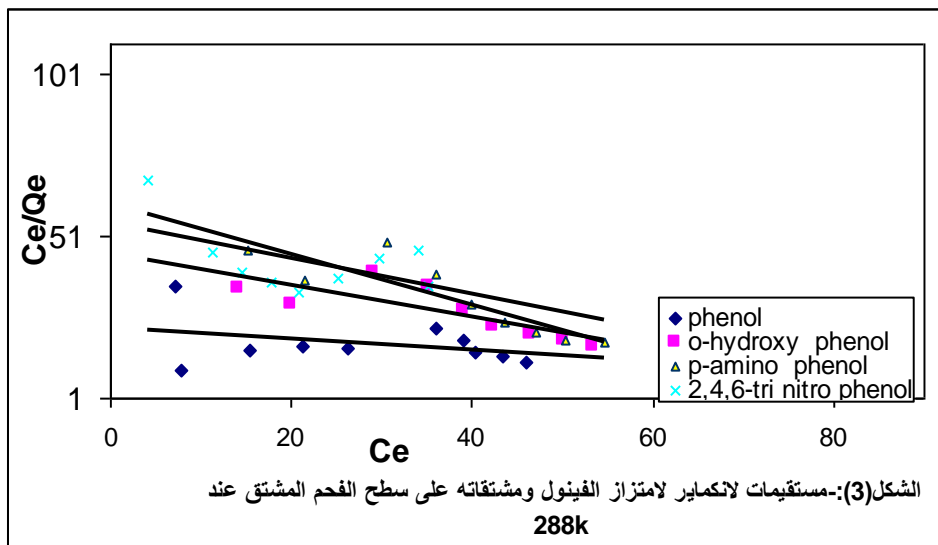
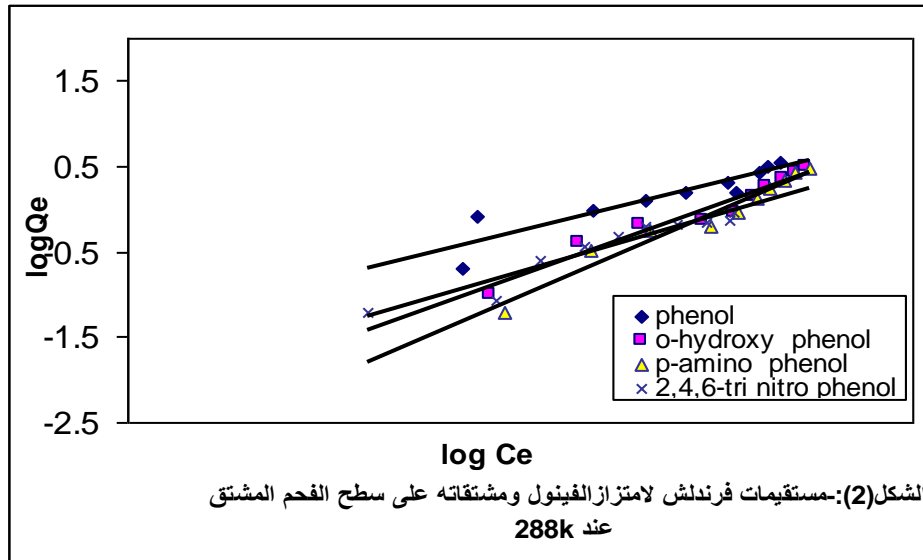
الجدول (2):- القيم الترموديناميكية ومقدار تغطيه السطح لامتزاز الفينول ومشتقاته على سطح الفحم المشتق من قشور الجوز عند 288K

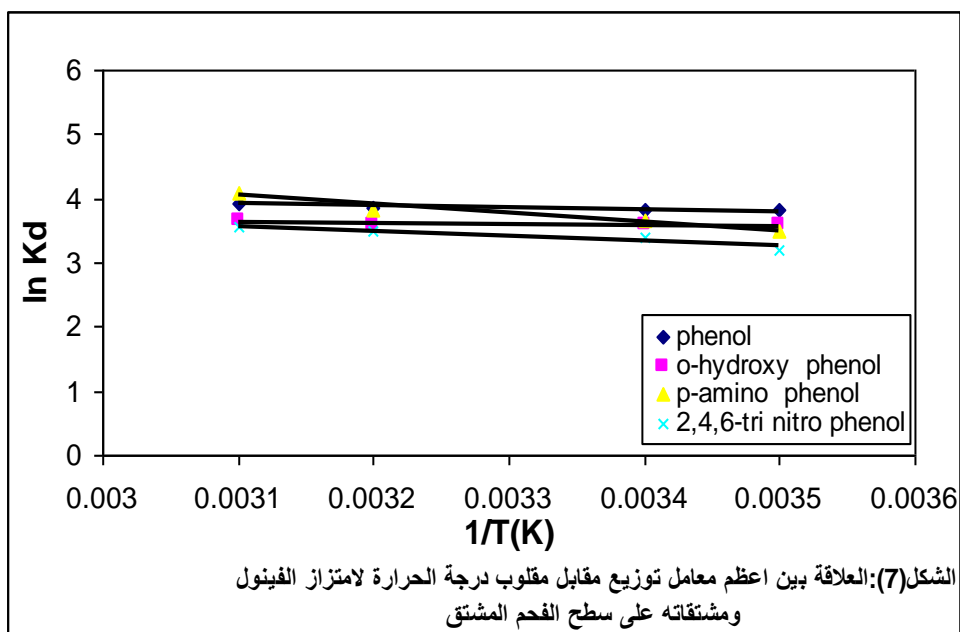
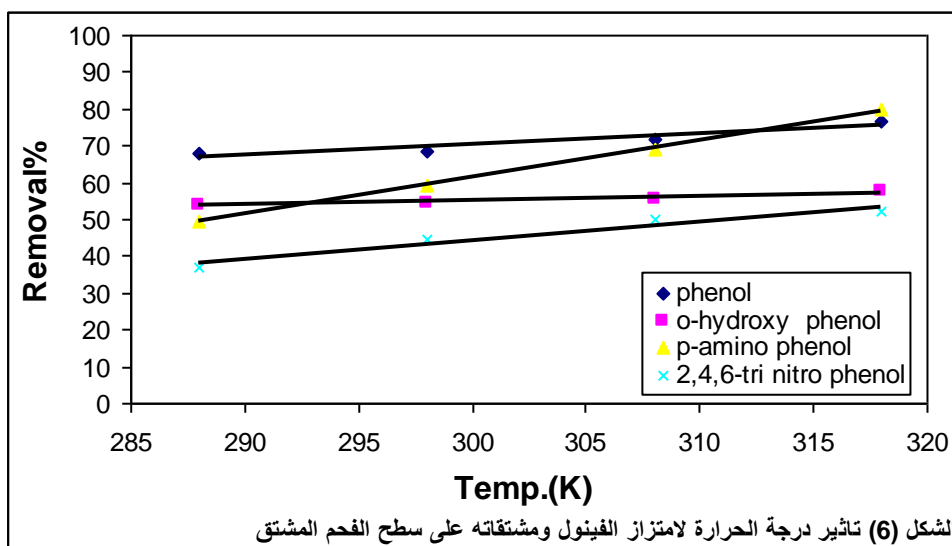
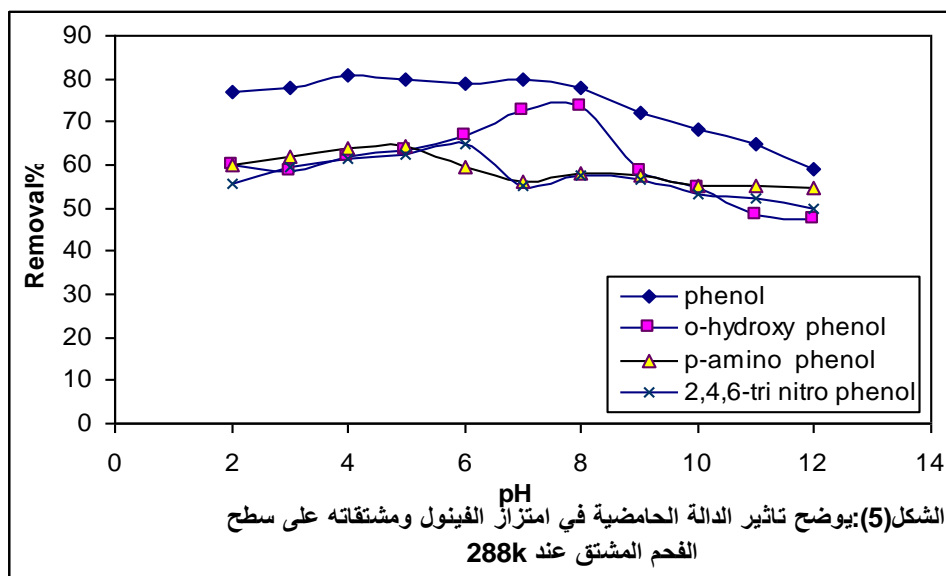
Compounds	ΔH (KJ/Mole)	ΔG (KJ.Mole)	ΔS (J/K.Mole)
Phenol	10.3176	8.314	65.6132
<i>o</i> -OH-phenol	10.292	7.844	62.972
<i>p</i> -NH ₂ -phenol	8.2538	7.6573	55.246
2,4,6-trinitro phenol	1.5702	7.595	31.823

الجدول (3):- قيم معامل التوزيع لامتزاز الفينول ومشتقاته على سطح الفحم المشتق من قشور الجوز

Temp.(K)	Phenol	<i>o</i> -hydroxy-phenol	<i>p</i> -amino phenol	2,4,6-trinitro phenol
	K_d	K_d	K_d	K_d
288	0.679	0.54	0.497	0.368
298	0.686	0.545	0.593	0.446
308	0.715	0.555	0.692	0.50
318	0.769	0.575	0.799	52







References

المصادر

- 1- محمد، اياد فاضل، دراسة قابلية امتزاز الفينول والكوروفينول من محاليتها المائية بأستخدام احد الاطيان العراقية Attapulgitite ومعاملتها مع البيوريا كمعقد ومن ثم بلمره المعقد مع الفورمالديهايد للحصول على بوليمر (Aufp) ، رساله ماجستير ، جامعة بابل ،(2004)
- 2-Starte of Ohio Environmental protection on Agency "pollution prevention opportunities for P.B.T. Chemicals " , Report No.(100),(2002)
- 3- G.R.Peyton and W.H.Gta , Enviro ., Sci., Tech., 22(7) ,76(1988).
- 4- م. د.احمد المحمود ، الامن الصناعي وحماية البيئة ، منشورات جامعة البعث ،(1995-1996).
- 5- سعود العود ، مقالات منشورة عن تلوث مياه الشرب وخطورتها ، ص 1-3 ،(2007).
- 6-ريليز ، سمش ترجمة د.خولة احمد فليح وجماعته ، ك.العضوية الاساسية ، ص 11،(1983).
- 7- هارت وشوتر ، ترجمة د.رعد اسماعيل وجماعته ،ك.العضوية ، ص 4 ،(1978).
- 8-C.T.Hsieh teng H. influence of meso pore Volume and adsorbate size on adso. Capacities of activated Carbons in aqueous Solutions ,38(6) , 863-9 , (2001).
- 9-L.R.Radovis etal, Carbon Materials as adsorbents in aqueous Solutions in : Vol 27 , New York ,Marcel Dekker , P:227-405,(2001).
- 10-C.Moreno-Castilla , Adsorption of organic Molecular from aqueous Solutions on Carbon Materials , 42(1), 83-94 , (2004).
- 11-D.M.Ruthven , "principales of Adsorption processes " ;John wily and sons ,New York ,(1984).
- 12-F.L.Slejko,"Adsorption Technology " ; Marcel Dekker , New York ,(1985).
- 13-M.Slejki , "Adsorption Engineering " ; Elsevier , Amsterdam (1990).
- 14- D.P.Valen Zuřla and A.L.Myers , "Adsorption Equilibrium Date handbook" , prentice Hall , Englewood Cliffs , (1989).
- 15-المياه ومرشحاتها ، ص 1-5 ،مقالة ،(2007).
- 16- حبيب سنى عدنان ، دراسة حركيات امتزاز المركبات الفينولية على مسحوق الصخور السيليسية ، اطروحة ماجستير ، جامعة الكوفة ، (2000).
- 17- H.Abbas , J .Hussain , H.Lekaa , "Behavior Adsorption study of phenol , Picric acid and p-amino phenol by powder Bentonite , 1 , 29 , (2007).
- 18-S.Radrigo Neves , etal , Journal Bvaz .Chem., Soc. , Vol.15,No.2 ,224-231 (2004)
- 19-S. f. Lulv ,etal ,Carbon 43 , 1156-1164 , (2005).
- 20-Q.A.Riaz , etal ., turk Journal of .Chem., 26 , 357-361,(2002).
- 21-J.N.Murem and Bucher E.A.,22,Properties of liquid sand Solutions , John wiley and Sons ,New York, 225,(1983).
- 22- د.ياسر حورية و م.محمد رحال ، معالجة المياه الملوثة بالفينول بالفحم الفعال المنشط كهربائيا ، المجلد 25 ، العدد 3 ،مجلة جامعة البعث ، 2003.
- 23-F.W.Fifield and D.Kealey ; "principles and practice of Analytical Chemistry" , Black well Science Ltd., New York , p.85.,(2000).
- 24- h. Kanaekos: sation , Y.Maejlma and M.nakamura and L.litters ,22(6), 1631-1641 , (1989).
- 25- P.Atkins etal , Atkins Phy. , Chem. , Oxford Univ. , 100-102 , (2006).
- 26- R.W .Gaikwad ., elect. J. of enviro ., Agr. and Food Chemistry , 3(4) , 702 , (2004).
- 27-R.T.Mowison and K.O.wugo , Wat ,Res ,16 , 73-82,(1982).
- 28- A. S.AL-Kaim, etal ,Scientific J. OF Karbalaa university , (2007) .
- 29- K. K.H.P. Choy., Langmuir isotherm models applied to the Multicom Ponent Sorption of acide dues from effluent onto carbon , J. of Chem. , and Eng , 45(4) , 575-584 ,(2000).
- 30)-E.H.M.Wright , Chem. ,Soc.,(B),pp.355-360 ,(1960).
- 31-A.D.,James,Adsorption of Nutral organic matter from fresh water Environ ments aluminum oxide .conta.,and sedi.,vol(2),279-303,(1980).
- 32-D.Tilaki and R.Ali ; Dif ,Pol. ,Con. ,Dublin ,8,p.35 , (2003).
- 33-G.H.Hu and F.Haghsresht.,ARCcenter for functional Nanomaterials ,2,p.19,(2001).