

## Characterization of Syrian Nano metric Zeolite Ore Modified by Using Cationic Surfactant (Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide = HDTMA-Br)

Dr. Leila Habib\*  
Dr. Areej Adra\*\*  
Dr. Ibrahim Alghoraibi \*\*\*  
Batool Salameh\*\*\*\*

(Received 9 / 11 / 2021. Accepted 24/ 3 /2022 )

### □ ABSTRACT □

The objective of this research was to study the possibility of modifying physicochemical properties of Syrian Natural zeolite ore (NZ) and characterization it, in order to improve its capacity to bind anionic metals such as phosphate. Modification process executed by grinding zeolite to Nano scale, then the external surface was modified by the use of cationic surfactant Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTMA-Br). Surfactant modified Nano zeolites (SMNZ) were prepared by treatment of crushed natural zeolite with graduated concentrations of surface surfactant HDTMA-Br in order to achieve three rates of surface modification levels 50, 100 and 200% of NZ-ECEC, which equal to 26.5 meq/100g. Some chemical and mineralogical structure of NZ and modified (SMNZ) were studied by the use of many techniques such as (AFM), (SEM), and (FTIR). AFM images demonstrate that mean diameter of grinded zeolite were between 10 and 60 nanometer, which indicate that grinding process was successful to achieve the nanoscale granules. also SEM images demonstrate mainly the presence of Phillipsite and Analsim as a dominate zeolitic minerals in NZ samples, surface modification of NZ led to absence of clear edge of zeolite grains due to the application of surfactant material. FTIR spectroscopy analysis of (SMNZ) sample showed successful placement of surfactant on NZ Phosphate. Adsorption results showed that SMNZ capable to remove 89% of phosphate in solution, this demonstrate that surface modification of NZ was successful.

**Key words:** Natural Syrian Zeolite Ore, Nano size zeolite, Surface modification, Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide (HDTMA-Br), Scanning Electron Microscope, Atomic Force Microscope. Fourier-transform Infrared Spectroscopy.

---

\* Professor in in soil and water sciences department. Agriculture faculty. Tishreen University. Lattakia- Syria. Email: [leilahabib@tishreen.edu.sy](mailto:leilahabib@tishreen.edu.sy)

\*\*Assistant Professor- Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University. Lattakia. Syria. E-mail: [Areej.adra@tishreen.edu.sy](mailto:Areej.adra@tishreen.edu.sy)

\*\*\*Assistant Professor in physic department. Faculty of sciences. Damascus University. Damascus- Syria. Email: [i.alghoraibi@gmail.com](mailto:i.alghoraibi@gmail.com)

\*\*\*\*PhD student in soil and water sciences department. Agriculture faculty. Tishreen University. Lattakia- Syria. E-mail: [batool.a.Salameh@tishreen.edu.sy](mailto:batool.a.Salameh@tishreen.edu.sy)

## توصيف خام الزيوليت السوري النانومتري المعدل سطحيا باستخدام مادة فعّالة سطحياً كاتيونية (HDTMA-Br)

د. ليلي حبيب\*

د. أريج عدرة\*\*

د. ابراهيم الغريبي\*\*\*

بتول سلامة\*\*\*\*

(تاريخ الإيداع 9 / 11 / 2021. قبل للنشر في 24 / 3 / 2022)

### □ ملخص □

يهدف البحث الى دراسة إمكانية تعديل الخواص الفيزيوكيميائية لخام الزيوليت السوري المأخوذ من منطقة السيس وتوصيفه، وذلك بغية تحسين قدرته على ربط الأنيونات المعدنية كالفوسفات. تمت عمليات التعديل من خلال طحنه الى مستوى النانومتر، ومن ثم اجراء تعديل لسطحه الخارجي باستخدام هكسا ديثيل تريميثيل الأمونيوم بروميد (HDTMA-Br). حُضِر النانوزيوليت المعدل سطحيا عبر معاملة عينات من النانوزيوليت، بتركيز متدرجة من المادة المعدلة للسطح (HDTMA-Br) لتحقيق مستويات تغطية نظرية للسطح الخارجي 50-100-200% من سعة التبادل الكاتيونية الخارجية للنانوزيوليت (ECEC)، والتي بلغت حوالي 26.5 مليمكافئ/100 غ. دُرست بعض الخصائص الكيميائية والتركيبية-الفيزيائية للنانوزيوليت الطبيعي والمعدل سطحيا باستخدام عدة تقنيات وهي: مجهر القوة الذرية (AFM)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDX)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR). حيث بينت صور مجهر القوة الذرية (AFM) أن القطر الوسطي لحبيبات الزيوليت المطحونة تراوح بين 10 و 60 نانومتر، مما يشير لنجاح عملية الطحن والوصول بأبعاد الحبيبات إلى المجال النانومتري. كما أظهرت صور مجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لحبيبات النانوزيوليت الطبيعي وجود فلزات الزيوليت من نوع الفليبيسايت والأنالسيم. أدت عملية التعديل السطحي الى غياب الحواف الواضحة للحبيبات الزيوليتية نتيجة توضع المادة الفعالة على السطح. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للنانوزيوليت المعدل سطحيا توضع المادة الفعالة على سطح النانوزيوليت، وعدم تعرضها للتخريب نتيجة عملية التحميل. بينت النتائج التجريبية تفوقا ملحوظا للنانوزيوليت المعدل سطحيا لادمصاص شاردة الفوسفات مقارنة مع نظيره الطبيعي، حيث تمكن من إزالة 89% من الفوسفات، مما يشير إلى نجاح عملية التعديل السطحي للخام الزيوليتي النانومتري.

**الكلمات المفتاحية:** خام الزيوليت السوري، الزيوليت النانومتري، التعديل السطحي، هكسا ديثيل تريميثيل الأمونيوم

\* أستاذ-قسم علوم التربة والمياه-كلية الزراعة-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية leilahabib@tishreen.edu.sy

\*\*مدرس قسم الكيمياء البيئية-المعهد العالي لبحوث البيئة-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية. Areej.adra@tishreen.edu.sy

\*\*\*مدرس-قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة دمشق-سورية. i.alghoraibi@gmail.com

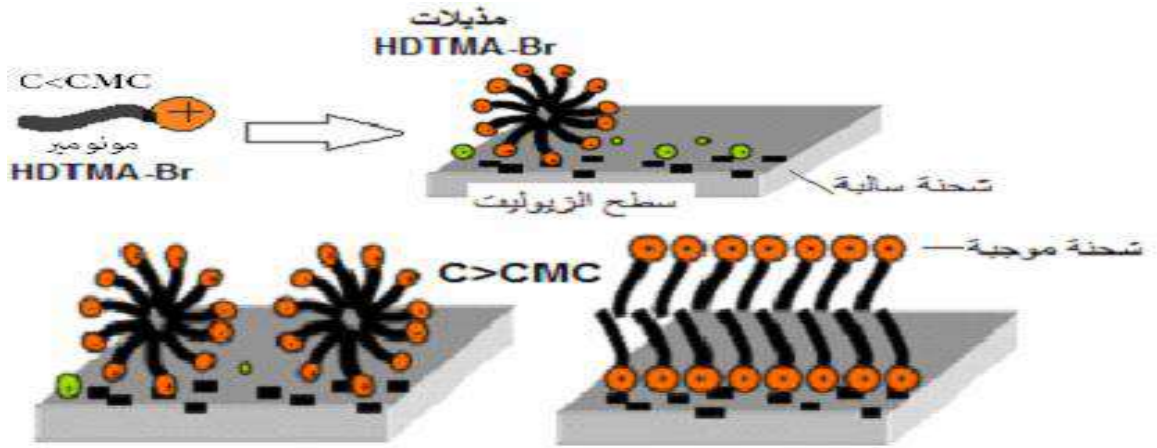
\*\*\*\*طالبة دكتوراه-قسم علوم التربة والمياه-كلية الزراعة-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية batool.a.Salameh@tishreen.edu.sy

**مقدمة:**

تتمتع الزيوليتات نتيجةً لخواصها البنوية والتركيبية، بإمكانية استخدامها في مجال واسع من التطبيقات سواء الزراعية، البيئية، والاقتصادية، لذلك حظيت منذ اكتشافها في العام 1756 اهتماماً كبيراً من الناحيتين النظرية والعملية. تتبع الزيوليتات مجموعة السليكا الهيكلية (Tectosilicates) وهي مجموعة من المعادن الألومينوسيليكاتية للقواعد القلوية والقلوية الترابية (Ca, Mg, Na, K). تتميز ببنية بلورية ثلاثية الأبعاد، ناتجة عن ارتباط رباعيات الوجوه السيليكاتية (SiO<sub>4</sub>) والألومينية (AlO<sub>4</sub>) بواسطة الزوايا الأربعة لذرات الأوكسجين، لتشكل أقفاصاً وقنواتاً واسعة، مما يعطيها ميزات هامة بالعمليات الفيزيوكيميائية (Brek, 1974). استُخدم الزيوليت الخام في كثير من الدراسات والأبحاث بوضعه الطبيعي دون إجراء أي تعديلات عليه، فقد أدت إضافة الزيوليت الخام للتربة إلى تحسّن خواصها الفيزيائية والكيميائية، إضافة إلى تحسّن في نمو النباتات، وذلك نظراً لخواصه البلورية وامتلاكه سطوح نوعية وسعات تبادل كاتيونية كبيرة (Akbar *et al.*, 1999; Wang and Peng, 2010). كما أدت إضافة الزيوليت إلى التربة مترافقا مع السماد المعدني إلى تحسين كفاءة استخدام الفوسفور والبوتاس الممتص من قبل النبات مقارنة مع التسميد المعدني بمفرده (Latifah *et al.*, 2017). كما استخدم خام الزيوليت على نطاق واسع في معالجة التربة والمياه الملوثة بالعناصر الثقيلة كالرصاص والكاميوم والنيكل، ليقوم بدور مبادل كاتيني لهذه العناصر (Shamsham and Salameh and Habib, 2019; Raheb *et al.*, 2014; Nassra, 2010).

نظراً لامتلاك الزيوليتات شحنة سطح سالبة، لذا تكون ألفتها قليلة أو شبه معدومة لادمصاص الأنيونات والمركبات العضوية اللاقطبية (Sullivan *et al.*, 1998; Jiang *et al.*, 2003)، مما دفع الباحثين للتفكير في إجراء تعديلات مختلفة عليه، سواء كانت فيزيائية أو كيميائية أو كليهما، ليصبح أكثر كفاءة وفعالية في أدائه، الأمر الذي فتح آفاق جديدة لتطبيقاته في مجالات كثيرة.

استخدمت طرائق تعديل مختلفة للخام الزيوليتي، لتتناسب مع الغرض من إجراء عملية التعديل، كالمعاملة بالأحماض أو القلويات أو الأملاح ومعاملته حرارياً أو استخدام معدلات السطح الكاتيونية (Haggerty and Bowman, 1994; Li et al., 2009; Lin et al., 2010; Bowman. , 2003). تعدّ عملية تعديل شحنة السطح السالبة للزيوليت وتحويلها إلى موجبة، أحد أهم آليات التعديل المستخدمة، للحصول على زيوليت معدل سطحياً يعمل كمبادل أنيوني قليل التكلفة (Jimenez-Cedillo, *et al.*, 2011; Sullivan, *et al.*, 2003). ينتج الزيوليت المعدل سطحياً من خلال معاملة الزيوليت مع المعدلات السطحية الكاتيونية (Surfactant)، ولعل أهمها أملاح الأمينات الرباعية، كالهكساديثيل تريميثيل الأمونيوم بروميد HDTMA-Br (Li and Bowman *et al.*, 1997) حيث تتبادل كاتيونات المعدل السطحي انتقائياً مع الكاتيونات المعدنية الأصلية، لتشكل غطاءً عضوياً ثابتاً (الطبقة المضاعفة)، يغطي السطح الخارجية للزيوليت، يوضح الشكل (1) آلية تشكل الطبقة الأحادية والطبقة المضاعفة من جزيئات الـ HDTMA-Br المسؤولة عن عكس شحنة سطح الزيوليت وتحويلها من سالبة إلى موجبة وارتباطها بالتركيز الحرج (CMC) للمادة الفعالة سطحياً.



الشكل (1) آلية تشكيل الطبقة الأحادية والطبقة المضاعفة وارتباطها بالتركيز (Wibowo *et al.*, 2011)

استخدم الزيوليت المعدل سطحيا في ربط الأنيونات المختلفة، كالنترات والفوسفات من المياه العادمة (Bhardwaj *et al.*, 2008) (Aprutesei *et al.*, 2008)؛ كما أظهر الزيوليت المعدل سطحيا باستخدام HDTMA-Br تقوفاً على نظيره الطبيعي، في ربط وتحرير شوارد الفوسفات والنترات وعمل كسماد بطيء التحرير لهما (Bansiwal *et al.*, 2003)؛ تم تعديل سطح خام الزيوليت السوري الطبيعي من قبل (Hommaid and Hamdo, 2006)؛ Li, 2003) وحصلوا على زيوليت معدل سطحيا، ذو قدرة جيدة على إزالة الملوثات الأنيونية كالكرومات  $CrO_4^{2-}$  من المحاليل المائية.

يكتسب الزيوليت عند طحنه وصولاً إلى المستوى النانومتري ( $10^{-9}m$ ) خواصاً فيزيائية وكيميائية مختلفة عن تلك عندما يكون في حالته العيانية (bulk)، وذلك لكون المادة النانوية تتمتع بمساحة سطح عالية ومسامية عالية جداً. ففي دراسة سابقة، تم تعديل الزيوليت الطبيعي وتحويله إلى نانومتري (معالجته حرارياً وكيميائياً)، وذلك عبر كسر السلاسل الطويلة الموجودة في التركيب الزيوليتي وبالتالي تتحرر الكاتيونات وجزيئات الماء المحجوزة ضمن مسامات الزيوليت، وبالتالي الحصول على بنية نانومترية يمكن استخدامها كسماد بطيء التحرير ومديد الفعالية (Tsintskaladze *et al.*, 2016). كما استخدم خام الزيوليت المطحون إلى مستوى النانومتر، كركيزة لتحميل الفوسفور والبوتاسيوم، وأظهر هذا السماد النانومتري تقوفاً على نظيره السماد المعدني التقليدي، من حيث طول المدة الزمنية لتحرير العنصر المغذي (Rajonee *et al.*, 2017).

في سورية، حظيت خامات الزيوليت الطبيعية باهتمام متزايد خلال السنوات الأخيرة باعتبارها منظومة طبيعية صديقة للبيئة، آمنة الاستخدام، رخيصة الثمن، ومتوفرة طبيعياً. توجد التوضعات الحاملة للزيوليت، ذات الجدوى الاقتصادية في القطر العربي السوري، في منطقة الحماد السورية مكتشفة في ثلاثة مواقع هي تلال مكحلات، تل السيس وتل أم أذن (Al-safarjalani, 2011). بلغت نسبة الفلزات الزيوليتية في عينات الخام الزيوليتي المأخوذة من منطقة تل أم أذن 30-35% (Kawass and Raheb, 2005). ان امتلاك الزيوليت السوري سعة التبادل الكاتيونية ومساحة سطوح (داخلية وخارجية) كبيرة، جعلت منه ركيزة مناسبة لإجراء عملية التعديل السطحي، بالإضافة إلى أن توفره بكميات كبيرة وسهولة عملية استثماره نتيجة تكشفه بالقرب من السطح، مما جعله خامة طبيعية، قابلة للاستثمار في مجالات كثيرة (Al-safarjalani *et al.*, 2010).

بناءً على ما سبق، نجد أن أغلب الدراسات ركزت على إجراء تعديل على البنية السطحية للزيوليت الخام، وذلك عن طريق إجراء معاملات كيميائية كتطعيمه بالأكاسيد أو معاملته بمواد فعالة سطحياً أو عن طريق معالجته حرارياً، أو

تعديله فيزيائياً عبر طحنه وصولاً لأبعاد حبيبات نانوية، وبالتالي الحصول على أداء وكفاءة أفضل للزيوليت المعدل بالمقارنة مع الزيوليت الطبيعي الخام. لذلك سنقوم في هذه الدراسة، بإجراء نوعين من التعديل على خام الزيوليت السوري، الأول فيزيائي وذلك عبر طحنه إلى مستوى النانومتر، والآخر كيميائي عبر إجراء تعديل لسطحه باستخدام HDTMA-Br كمادة فعالة سطحياً كاتيونية، ومن ثم توصيف ودراسة خصائصه الفيزيائية والكيميائية بعد إجراء عملية التعديل.

## أهمية البحث وأهدافه:

تتمثل أهمية الدراسة في الحصول على شكل جديد من الزيوليت النانومتري المعدل سطحياً، وتبسيط الضوء على عدد من الطرائق والتقنيات المستخدمة في توصيفه واختبار بعض خصائصه المميزة كمؤشر لأدائه كمبادل أيوني للفوسفات، الأمر الذي يشرح المنتج لاستخدامه لاحقاً كسماد فوسفاتي بطيء التحرير. يهدف البحث إلى دراسة إمكانية تحسين الخواص الفيزيائية والكيميائية لخام الزيوليت السوري، كعمليات التبادل الشاردية وادمصاص الأيونات (الفوسفات)، كنتيجة لعملية التعديل المنفذة، وبالتالي إمكانية استخدامه لاحقاً كركيزة لتحميل شوارد الفوسفات عليها.

## طرائق البحث ومواده:

### 1- تحضير عينات خام الزيوليت:

تم الحصول على عينة خام الزيوليت من البحوث العلمية الزراعية (دمشق)، ويعود مصدرها إلى منطقة السيس (تلال مكيجلات)، التي تبعد حوالي (170 كم) جنوب شرق دمشق. طحنت الحبيبات الكبيرة ثم غسلت العينة بالماء المقطر عدة مرات، جففت هوائياً ثم بالفرن على درجة حرارة 50م°، ونُخلت 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)، وسوف نستخدم في هذه الدراسة، مصطلح النانوزيوليت للإشارة إلى الخام الزيوليتي المطحون إلى مستوى النانومتر. أما بالنسبة للتحليل الفلزي لخام الزيوليت فبينت نتائج دراسة سابقة (Hattem et al., 2017) على عينات زيوليت خام مأخوذة من نفس المنطقة (المكيجلات) الأطوار الفلزية المسيطرة ضمن الخام، باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).

### 2- تقدير السعة التبادلية الكاتيونية:

تم قياس كلاً من سعتي التبادل الكاتيونية الكلية (Total Cation Exchange Capacity= TCEC) والخارجية (External Cation Exchange Capacity= ECEC). قُدرت السعة التبادلية الكاتيونية الكلية باستخدام طريقة (Ming and Dixon, 1987)، عبر معاملة عدة عينات من النانوزيوليت وزن كل منها 1غ مع محلول حجمه 50 مل من خلات الصوديوم (pH5، 1 N) مدة 12 ساعة، يليه عملية طرد مركزي على سرعة 4000د/د مدة 15 د ثم وترشيح باستخدام ورق ترشيح (MN640d) والاحتفاظ بالرشاحة، بعد ذلك عوملت العينات بمحلول خلات الأمونيوم (1 N). تم قياس تركيز الصوديوم في الرشاحة باستعمال جهاز القياس الضوئي اللهب (flame photometer)، وحُسبت

قيمة سعة التبادل الكاتيونية الكلية (TCEC). عُيِّنت سعة التبادل الكاتيونية الخارجية بنفس الطريقة المتبعة في تقدير CEC، ولكن بعد إشباع جميع المواقع التبادلية بالصوديوم، تمت إزاحة كاتيونات الصوديوم الخارجية فقط، عبر معاملة العينة بمحلول مائي للمادة الفعالة سطحياً (HDTMA-Br) تركيزه (1N)، قيس تركيز الصوديوم في الرشاحة باستخدام جهاز القياس الضوئي اللهب وحُسبت سعة التبادل الكاتيونية الخارجية. استخدمت هذه القيمة بإجراء تعديل سطح النانوزيوليت عند مستويات تحميل مختلفة من قيمة ECEC.

### 3- تعديل النانوزيوليت سطحياً باستخدام HDTMA-Br (الستروميد):

استخدمت HDTMA-Br كمادة فعالة سطحياً كاتيونية في إجراء عملية التعديل السطحي، وهي عبارة عن بوردرة بيضاء اللون، صيغتها الجزيئية (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr). حضر محلول مائي من هذه المادة عبر حلها بماء ثنائي التقطير بنسبة 1 HDTMA-Br:5H<sub>2</sub>O

تمت عملية تعديل السطح للنانوزيوليت بالاعتماد على قيمة ECEC والتي بلغت قيمتها 26.5 ميلي مكافئ/100غ. حضرت ثلاث معدلات من الستروميد 50% و 100% و 200% من ECEC. حسبت كمية الستروميد اللازمة لتعديل سطح عينة معروفة الوزن من النانوزيوليت مثلاً: لتحضير 1غ من النانوزيوليت المعدل بمعدل 50% ECEC يتوجب أخذ محلول من HDTMA-Br حجمه 100 مل تركيزه 1.32 meq/l. أضيف محلول المادة المعدلة لعينة النانوزيوليت وتركت على الهزاز مدة 24 ساعة، ثم عملية طرد مركزي على سرعة 4000 د/د ولمدة 15د ثم تمت عملية الترشيح باستخدام ورق ترشيح (MN 640d)، للحصول على النانوزيوليت المعدل حيث تم تجفيفه في الفرن عند الحرارة 40 م° والاحتفاظ به لتوصيفه وإجراء التحاليل المطلوبة لاحقاً. سميت عينات النانوزيوليت المعدل سطحياً بمستويات 50% و 100% و 200% ECEC (SMZ3, SMZ2, SMZ1) على الترتيب. ومن أجل تعيين تركيز (HDTMA-Br) المدمص المدمصة فعلياً على سطح النانوزيوليت، قُدرت كمية الكربون العضوي (OC) في عينة النانوزيوليت المعدل سطحياً، بطريقة الهضم الرطب (Walkley and Black, 1934) باعتبار أن المادة الفعالة سطحياً هي المصدر الوحيد للكربون العضوي في العينة.

### 4- اختبار قدرة النانوزيوليت المعدل على الامصاص:

اختبرت قدرة النانوزيوليت المعدل سطحياً على امتصاص الأيونات (شاردة الفوسفات)، بالمقارنة مع النانوزيوليت الطبيعي، عبر رج (0.5g) من النانوزيوليت مع 50 مل من محلول فوسفوري تركيزه 5ppm باستخدام هزاز دوراني مدة 4سا على سرعة 150د/د. فصل النانوزيوليت عن المحلول بعملية الطرد المركزي والترشيح. حسبت النسبة المئوية للفوسفور المدمص من العلاقة التالية:

$$ads\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

حيث ads% تمثل نسبة المئوية الفوسفور المدمص، C<sub>0</sub>، Ce يمثلان التركيز الأولي والتوازني للفوسفور مقدرًا بـ (mg/l) على الترتيب. تم قياس تركيز الفوسفور في المحاليل الفوسفورية باستخدام طريقة موليبديات الأمونيوم وحمض الأسكوريك، وقيس تركيز الفوسفور باستخدام جهاز الطيف الضوئي (Spectrophotometer) عند طول موجة 882 نانومتر.

### 5- قياس نقطة الشحنة الصفرية (pHpzc):

تعتبر نقطة الشحنة الصفرية إحدى المؤشرات الأكثر أهمية فيما يتعلق بالخصائص الكيميائية والالكترونية للمادة، حيث تحدد كيمياء السطح بالخاصية الحمضية أو القاعدية (Dong-Su, 2003). قيست درجة pH<sub>pzc</sub> من خلال ضبط

درجة الـ pH لمحلول NaCl تركيزه (0.01M) على درجات لا pH تراوحت بين 2 و 12 باستخدام محلولين من الـ HCl و NaOH. تم حساب نقطة الشحنة الصفرية لكلا الركيزتين (نانوزيوليت الطبيعي NZ، النانوزيوليت المعدل سطحياً (SMZ) عبر إضافة 0.15mg من كل ركيزة إلى 50ml من محلول NaCl عند كل درجة، ثم قيست درجة الـ pH النهائية (أي بعد وضعها على هزاز دوراني مدة 24 ساعة). بعد ذلك رُسم المخطط البياني الذي يمثل العلاقة بين الفرق بين درجة الـ pH النهائية (أو الفرق بين النهائية والبدئية  $\Delta pH$ ) بتابعية درجة الـ pH البدئية. تم تحديد درجة الـ pH التي تتساوى عندها درجتا الـ pH النهائية والبدئية، والتي تمثل نقطة الشحنة الصفرية الـ pH<sub>pzc</sub> للنانوزيوليت (Jiao, Y. et al., 2017).

#### 6- قياس المساحة السطحية النوعية (SSA):

استخدمت طريقة ايتلين غليكول مونو ايتير (EGME=Ethylene Glycol mono ether) لقياس المساحة السطحية الكلية (Carter *etal.*,1965, Suits *etal.*,2002). تم قياس المساحة السطحية لكل من الخام الزيوليتي وللنانوزيوليت الطبيعي، تعتمد هذه الطريقة على اشباع عينة الزيوليت بمادة EGME حتى التوازن، عبر وضع العينة في مجففة موصولة مع مضخة تخلية، وتركها مدة 24 ساعة حتى الوصول الى ثبات وزن العينة. يتم حساب المساحة السطحية من خلال معرفة كمية السائل EGME المدمصة على سطح العينة، بافتراض أن الادمصاص يتم على شكل طبقة وحيدة من الجزيئات بالاعتماد على العلاقة:

$$SSA = \frac{Wa}{Ws * 0.000286} \quad (2)$$

حيث SSA المساحة السطحية النوعية  $g/m^2$ ، Wa وزن EGME المدمص على العينة بـ g، Ws وزن عينة النانوزيوليت، 0.000286 وزن EGME اللازم لتشكيل طبقة أحادية على متر مربع من السطح.

#### 7- تقنيات توصيف النانوزيوليت الخام والمعدل سطحياً:

استخدمت عدة طرائق في توصيف الزيوليت وتحديد خصائصه من الناحيتين الكيميائية والتركيبية -الفلزية منها: مجهر القوة الذرية (AFM=Atomic Force Microscope)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FTTR)، وجهاز فلورة الأشعة السينية (XRF=X-Ray Fluorescence)، والمجهر الإلكتروني الماسح المزود بتقنية مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX= Energy-dispersive X-ray spectroscopy):

● استخدم مجهر القوة الذرية (AFM) صنع شركة Nanosurf السويسرية، طراز EasyScan2 باستخدام نمط النقر (Tapping mode) في كلية العلوم /جامعة دمشق، بهدف دراسة تضاريس السطح وقياس أبعاد حبيبات الزيوليت بعد طحنه الى مستوى النانومتر، حيث تمت معالجة الصور المأخوذة بواسطة برنامج خاص لمعالجة الصور (Nanosurf Easyscan) ملحق بالمجهر.

● أجريت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينات النانوزيوليت الطبيعي والمعدلة سطحياً، لدى المخبر المركزي لكلية العلوم/جامعة تشرين، وذلك بهدف تحديد الزمر الوظيفي (Functional Groups). استخدم جهاز نوع (ST/IR 460 plus Jasco)، حيث مزجت العينة مع حبيبات بروميد البوتاسيوم KBr وكان الطيف المسجل ضمن المجال  $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ .

● استخدم المجهر الإلكتروني الماسح المزود بتقنية مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX) نوع Tescan Vega2 XMU للحصول على معلومات حول مورفولوجيا السطح الخارجي، والتركيب المعدني (العنصري) والبنية البلورية للمادة. حيث تم نثر الزيوليت المطحون على حامل من الألمنيوم بعد طليه بلاصق من الكربون.

● كما حُلل التركيب المعدني العنصري للزيوليت، باستخدام جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF)، لدى مؤسسة أسمنت طرطوس.

## النتائج والمناقشة:

أولاً: الخصائص الكيميائية للخام الزيوليتي الطبيعي والمعدل:

### 1- التركيب الكيميائي:

يبين الجدول رقم (1) التركيب الكيميائي لعينة النانوزيوليت الطبيعي (محتوى الأكاسيد)، باستخدام جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF). حسب نسبة  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  وبلغت 3.7 وبالتالي يعدّ هذا الزيوليت متوسط المحتوى من السليكا كونها تقع ضمن المجال  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.53-11.76)$  حسب (Csicsery, 1986). يمكن من خلال معرفة هذه النسبة التنبؤ بنوع الفلز الزيوليتي فهي تقع ضمن المجالات [2-3] بالنسبة لفلز الأتالسيم  $\text{Na}_{16-n} \text{Ca} (\text{H}_2\text{O})_{16}$  [2-4] وضمن المجال  $[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]$  بالنسبة لفلز الفليسايت  $\text{K}_2(\text{Ca},\text{Na}_2)(\text{H}_2\text{O})_{12}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$  (Baerlocher et al., 2007). تعدّ نسبة الـ (Si/Al) في الزيوليت مهمة، حيث أنه كلما ارتفعت هذه النسبة زادت كل من الثباتية الحرارية والمقاومة للأحماض والكراهية للماء، بينما تنخفض سعة التبادل الأيونية. كما لوحظ ارتفاع في محتوى الحديد والمغنيزيوم التي قد تتواجد على شكل أكاسيد (غوتيت وهيماتيت) وكذلك الكالسيوم الذي يتواجد على شكل كربونات الكالسيوم (كالسيت). تتوافق هذه القيم مع نتائج دراسات سابقة (Hommaid et al., 2015; Alsafarjalani et al., 2010)

الجدول (1) محتوى النانوزيوليت من الأكاسيد باستخدام تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF)							
المركبات	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_2$	الفاقد بالحرق
النسبة %	36.30	9.80	12.99	10.44	15.52	0.3	16.20

### 2- السعة التبادلية الكاتيونية:

قدّرت سعة التبادل الكاتيونية الكلية للنانوزيوليت الطبيعي (TCEC) بحوالي 80meq/100g وهذه القيمة قريبة من القيمة التي حصل عليها (Habib and Younes, 2019) لعينة زيوليت خام مأخوذة من نفس المنطقة، وبلغت 89meq/100g. بشكل عام تعتبر هذه القيم منخفضة إذا ما قورنت بأنواع الزيوليت الأخرى، والتي تتراوح غالبا بين 90-300meq/100g.

أما بالنسبة لسعة التبادل الكاتيونية الخارجية (ECEC) فبلغت 26.5meq/100g تعد هذه القيمة منخفضة إذا ما قورنت مع قيم أخرى للزيوليت السوري، والتي تراوحت بين 51-79meq/100g (Hommaid et al., 2015).

### 3- مساحة السطح النوعي:

يعد السطح النوعي أحد أهم خصائص المواد البلورية ذات البنية المسامية كالزيوليت، لامتلاكه خواصاً تحفيزية (catalysis). قدرت قيمة السطح النوعي لكل من الخام الزيوليتي غير المطحون وللنانوزيوليت الطبيعي، وبلغتا  $(9.5, 76.5 \text{ m}^2/\text{g})$  على الترتيب. هذه القيم قريبة لدراسات سابقة، حيث تراوحت قيمة السطح النوعي لعينات من الزيوليت السوري الخام المأخوذة من منطقة أم أذن، والمقدّرة باستخدام طريقة (BET) بين  $60-120 \text{ m}^2/\text{g}$  (Kawas and Raheb, 2005). بلغت قيمة السطح النوعي لزيوليت طبيعي هندي، مطحون إلى مستوى النانومتر  $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$  (Ramesh et al., 2014). ربما يعود السبب في انخفاض قيمة السطح النوعي بالنسبة للنانوزيوليت



الطبيعي إلى أن الجزيئات العضوية ومن بينها (EGME) ذات حجم كبير جداً، وبالتالي لن تتمكن من الولوج إلى القنوات (المسامات) الدقيقة والمتوسطة الأقطار للزيوليت (Kallo, 1995)، بالإضافة لكون النانوزيوليت المستخدم مادة خام ويحوي كثير من الفلزات الثانوية المرافقة غير الزيوليتية.

#### 4-تعديل سطح النانوزيوليت بنسب تغطية مختلفة من المادة الفعالة:

يوضح الجدول (2) كميات الستروميد (HDTMA-Br) المدمصة على سطح النانوزيوليت المعدل سطحيا (SMZ1, SMZ2, SMZ3)، ونسبتها إلى سعة التبادل الكاتيونية الخارجية عند مستوى التغطية الكاملة (100%). كما حددت قيمة نقطة الشحنة الصفرية  $pH_{pzc}$  للنانوزيوليت الطبيعي والمعدل سطحيا.

الجدول (2) النسب الفعلية لادمصاص المادة الفعالة سطحيا على النانوزيوليت وقيم $pH_{pzc}$					
	OC g C/g zeolite	HDTMA-Br (g)	HDTMA- Br meq/g	ECEC(%100) (%)	$pH_{pzc}$
SMZ1	0.023	0.0367	0.1009	38	8.8
SMZ2	0.05029	0.0803	0.220	83	8.8
SMZ3	0.09881	0.0967	0.3637	160	8.8

نلاحظ من الجدول (2) أن كمية كاتيونات المادة الفعالة سطحيا (HDTMA-Br) المدمصة على السطح، تعتمد بشكل أساسي على تركيز المادة الفعالة المضافة (المتاحة) في المحلول، حيث ازدادت مع ازدياد التركيز، نتيجة لتشكل طبقة مضاعفة (doublelayer) بشكل كامل أو جزئي، بسبب تشكل هذه الطبقة تغيراً في شحنة السطح السالبة وقلبها إلى موجبة (Dionisiou and Matsi, 2016). بلغت كمية المادة الفعالة المدمصة التي تقابل درجة التغطية 100% حوالي 0.22meq/g وهي معادلة تقريبا لسعة التبادلية الخارجية للنانوزيوليت الطبيعي. من جهة أخرى نلاحظ انخفاضا في كمية المادة الفعالة المدمصة، عن النسبة النظرية المراد تحضيرها، حيث بلغت نسبة تغطية السطح 160% عند مستوى التغطية النظرية 200% أي أنه لم يتم ربط كامل الكمية على سطوح النانوزيوليت، ربما يعود السبب لطبيعة السطح وتركيب الخام الزيوليتي حيث أن خام الزيوليت السوري يحوي نسبة قليلة من فلزات الزيوليت تبلغ حوالي (30-35%) (Kawass and Raheb, 2005)، وقد تم التأكد من نجاح عملية التعديل السطحي باستخدام تحليل (FTIR).

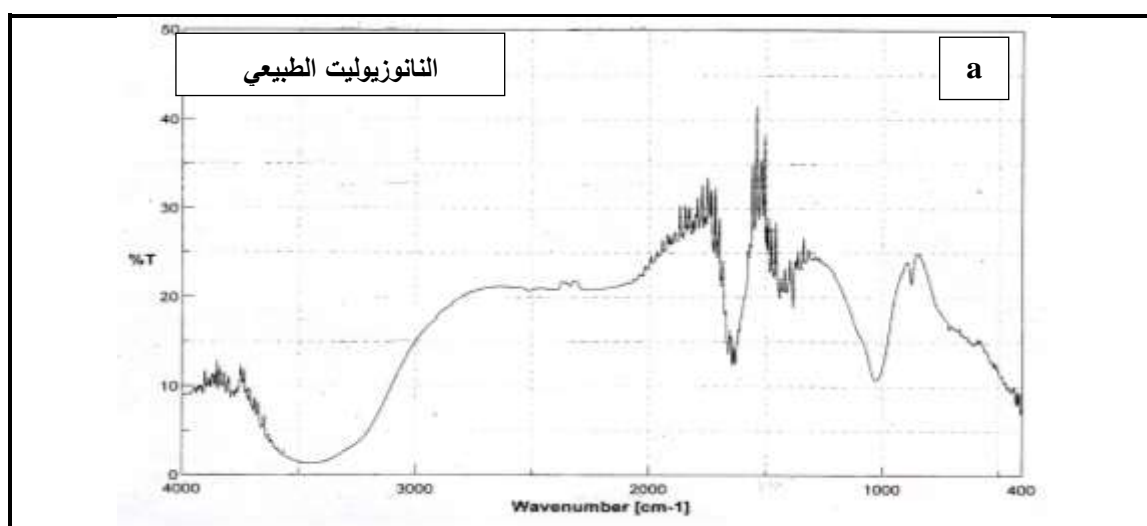
من المعروف أن الزيوليت يملك شحنة سطح سالبة وهي شحنة دائمة غير معتمدة على درجة الـ pH، كونها ناتجة عن عملية الاحلال الأيوني المتمائل، وبالتالي كما هو متوقع، كان تأثير عملية التعديل السطحي منخفضاً حيث أدت لارتفاع بسيط في قيمة  $pH_{pzc}$  من 8.6 بالنسبة للنانوزيوليت الطبيعي ووصلت إلى 8.8 بالنسبة للنانوزيوليت المعدل مهما كانت نسبة التغطية بالمادة الفعالة سطحيا، كما هو واضح في الجدول (2). يفسر ذلك بأن هذه القيمة ترتبط بتركيب الزيوليت ونسبة السليكا إلى الألمنيوم فيه. تتفق هذه القيمة مع قيمة  $pH_{pzc}$  لأنواع زيوليت أخرى، حيث بلغت قيمتها 8 بالنسبة لزيوليت من نوع الكلينوبتيلوليت ذو نسبة Si:Al=5:2 ومعدل سطحيا بـ (HDTMA-Br) (Onyango *etal.*, 2011). في حين بلغت قيمة  $pH_{pzc}$  للزيوليت الإيراني 6.20 (Ghomashi *etal.*, 2020).

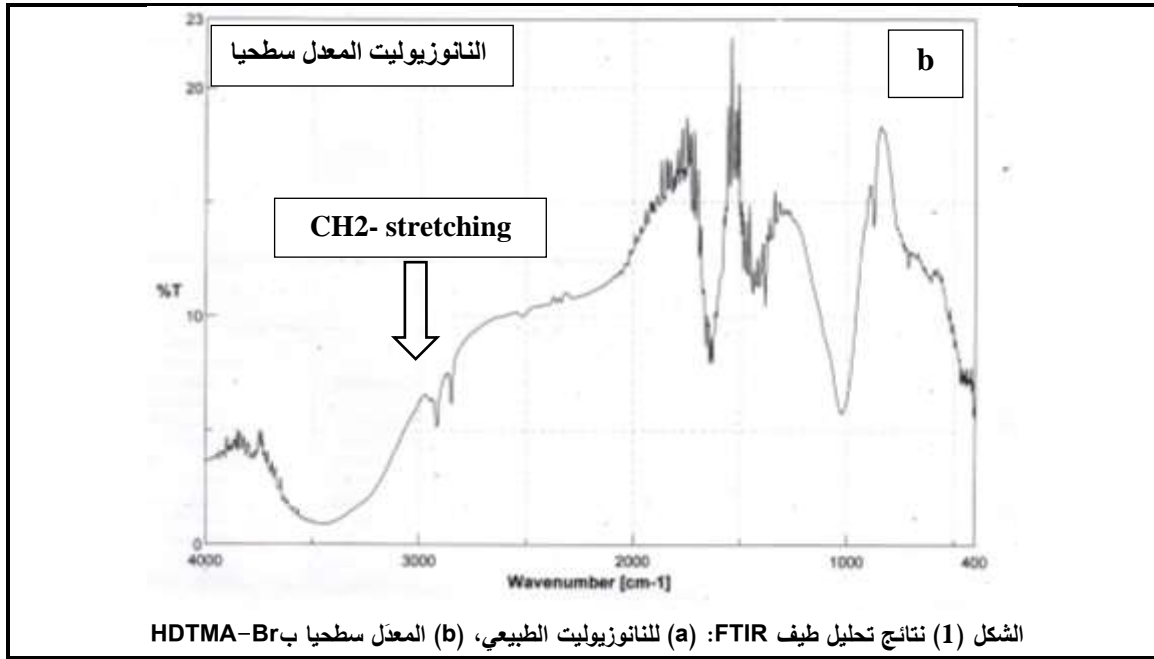
## 5- دراسة طيف الأشعة الحمراء (FTIR):

تعود عصابات الامتصاص الأساسية في طيف الزيوليت إلى الاهتزازات الداخلية لرابعيات الوجوه، سواء السليكاتية ( $SiO_4$ ) أو الألومينية ( $AlO_4$ )، وإلى جسر الربط  $Si-O-Si$  و  $Si-O-Al$  (Perraki and Orfanoudaki, 2004). يظهر الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة النانوزيوليت الطبيعي والمعدل سطحياً، وتظهر حزم الامتصاص التالية:

عصبة امتصاص عند القمة  $950\text{cm}^{-1}$  تعود لاهتزازات رباعيات الوجوه ( $Si-O-Si$ ) و ( $Si-O-Al$ ) وهي موجودة لدى كل أنواع الزيوليت، وتنتج عن الاهتزازات الداخلية لرابعيات الوجوه، وتتبع نمط الشد اللامتناظر ( $T-O-T$  asymmetric stretching mode). تشير عصبة الامتصاص عند القمة  $1030\text{cm}^{-1}$  إلى نموذج اهتزاز امتطاطي لا تناظري للرابطة ( $T-O$ ). هنالك عصابات الامتصاص الناتجة عن وجود الماء الزيوليتي، حيث تشير حزمة الامتصاص حول  $3480\text{cm}^{-1}$  لارتباط مجاميع الهيدروكسيل ( $-OH$ ) مع الكاتيونات، وعصبة الامتصاص عند  $1630\text{cm}^{-1}$  تعود لاهتزازات الانحناء (bending) للماء (Perraki and Orfanoudaki, 2004).

أما بالنسبة للنانوزيوليت المعدل سطحياً، فقد حصلنا على الطيف نفسه، مهما كان مستوى التعديل السطحي الشكل (1:b)، لذلك تم اختيار طيف أحد التعديلات لمقارنته مع طيف النانوزيوليت الطبيعي. حيث ظهرت عصابات الامتصاص نفسها الموجودة لدى طيف النانوزيوليت الطبيعي، بالإضافة إلى عصبي امتصاص واضحتين عند الطولين الموجيين ( $2920-2840\text{cm}^{-1}$ ) والتي تعود لنموذج الامتطاط المتناظر (symmetric stretching mode) لروابط  $C-H$  ( $-CH_2$ ) لمجموعات الميثيلين في سلسلة الهكسا ديثيل، والتي تشير إلى أن سطح النانوزيوليت مغطى بكمية معينة، من كاتيون اليكلي للأمونيوم، هو HDTMA-Br وهذه العصابات موجودة في طيف FTIR الخاص بالمادة الفعالة سطحياً بـ HDTMA-Br (Guan et al., 2010)، مما يبين عدم تخرب بنية المادة المعدلة HDTMA-Br لدى توضعها على سطح النانوزيوليت، وبالتالي نجاح عملية التعديل السطحي للنانوزيوليت.

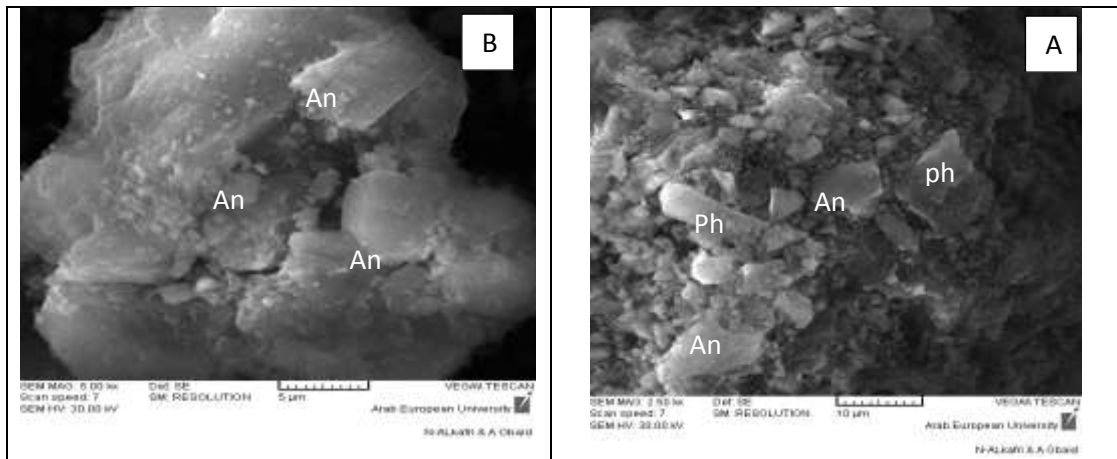




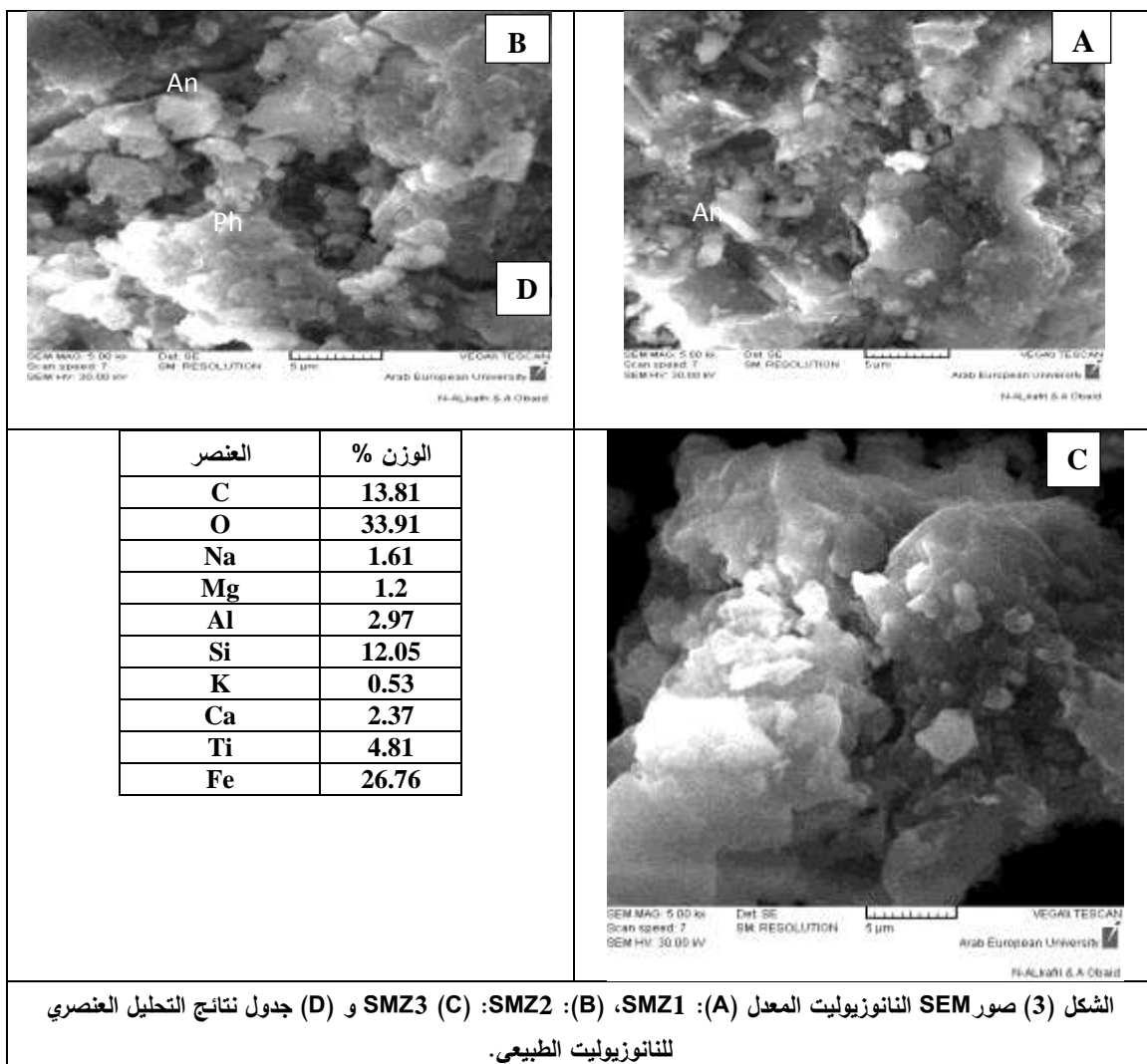
ثانياً: نتائج دراسة الخصائص الفلزية-التركيبية والمورفولوجية:

1- نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM-EDX):

يظهر الشكلان (2 و 3) مورفولوجيا السطح والتركيب الفلزي لكل من النانوزيوليت الطبيعي والنانوزيوليت المعدل سطحياً بـ HDTMA-Br بمستوياته الثلاثة، على الترتيب.

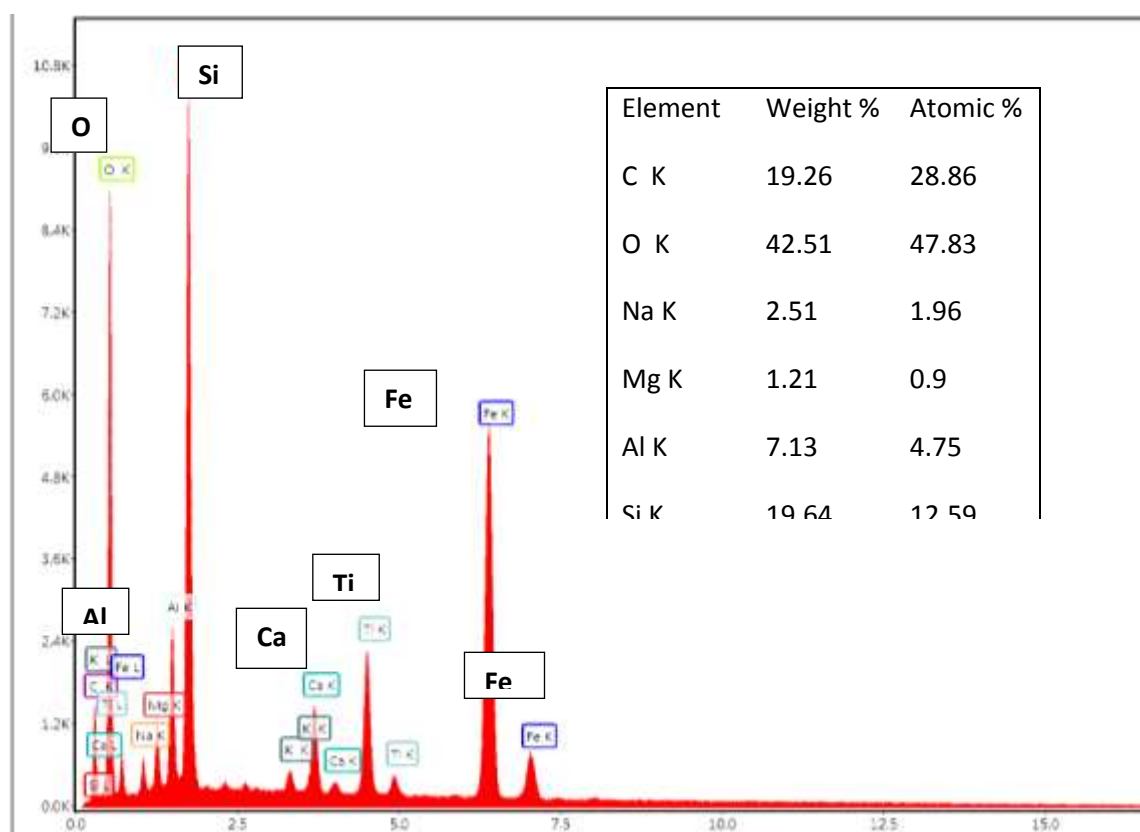


الشكل (2) صورة SEM للنانوزيوليت الطبيعي تظهر بلورات موشورية الشكل للفليسايت (Ph) وبلورات بشكل شبه منحرف للألوسيم (An) ويرافقها وجود واسع لحبيبات ناعمة من الرمل و الكالسيت.



الشكل (3) صور SEM النانوزيوليت المعدل (A): SMZ1، (B): SMZ2، (C) SMZ3 و (D) جدول نتائج التحليل العنصري للنانوزيوليت الطبيعي.

حيث تظهر بلورات الفليبيسايت (Phi) هرمية الشكل والمتداخلة مع بلورات الأناالسيم التي يمكن تمييزها بالمجهر الإلكتروني الماسح بشكل ثنائيات وجوه خماسية الأضلاع أو بشكل شبه منحرف. كما ظهرت بلورات فردية من الأناالسيم مكعبية الشكل (الشكل B: 2). وهذا يتوافق مع نتائج التي تم الحصول عليها من تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لعينات خام زيوليت مأخوذة من المنطقة نفسها، والتي بينت سيطرة فلزي الأناالسيم والفليبيسايت مع وجود فلزات مرافقة غير زيوليتية كالكوارتز والكالسيت (Hattem et al, 2017). كما بينت دراسة أخرى أجريت على خام الزيوليت السوري مأخوذة من مناطق (أم أذن، مكحلات، وجبال السيس)، سيطرة ثلاثة أطوار زيوليتية بشكل أساسي، هي الأناالسيم والفليبيسايت والشبازايت وبلغت نسبتها حوالي 80% من الطف الزيوليتي (El-Kammar et al., 2014). أدت عملية التعديل السطحي الى غياب أو صعوبة تمييز حواف وحدود البلورات في الزيوليت المعدل سطحيا، الشكل (3: A,B,C)، وذلك بسبب ادمصاص المادة الفعالة سطحيا على السطح الخارجي لبلورات الزيوليت بالإضافة تشكل الطبقة المزدوجة وتغطيتها للسطح الخارجي للنانوزيوليت.

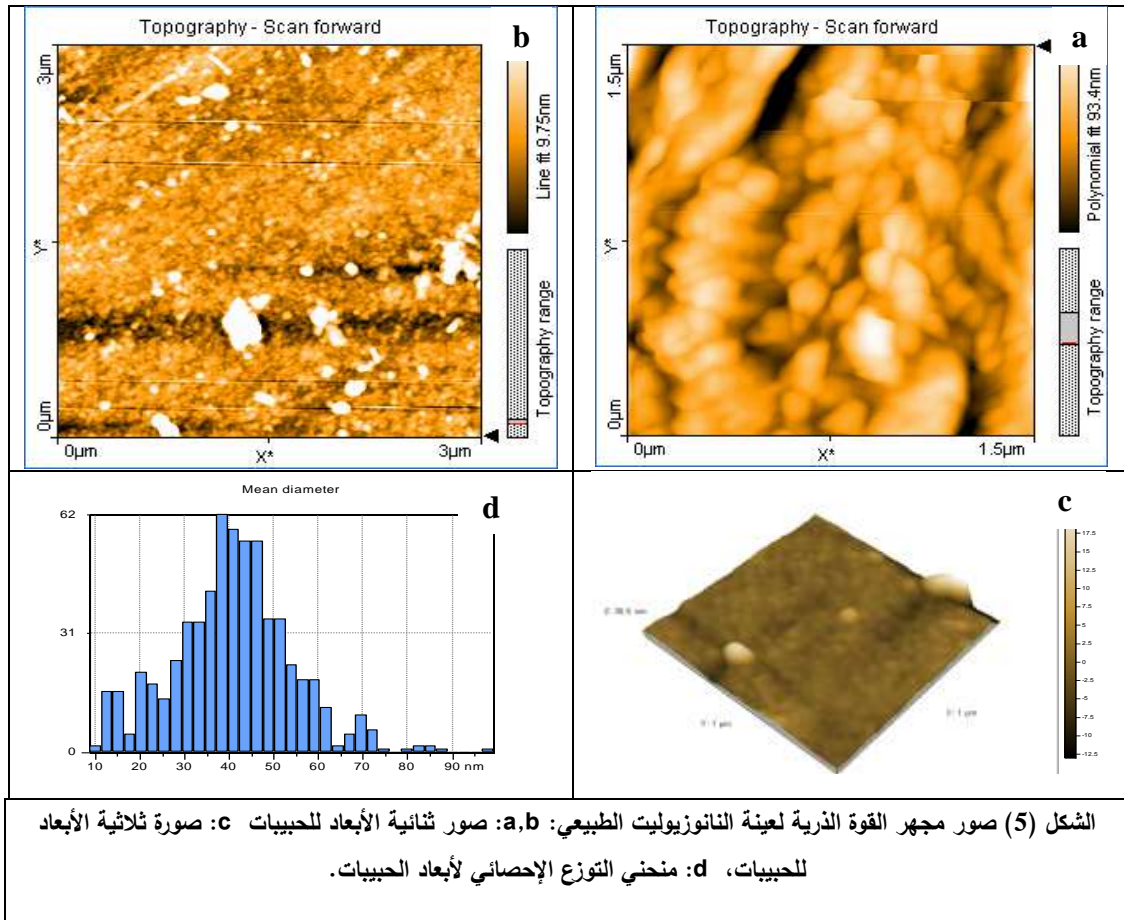


الشكل (4) طيف تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) للنانوزيوليت الطبيعي

يظهر الشكل (4) نتائج تحليل مطيافية تشتت الأشعة السينية (EDX)، حيث يتبين وجود العناصر البنوية للزيوليت الطبيعي وفي مقدمتها عنصرا السليكون والألمنيوم والكاتيونات التبادلية مع الألمنيوم، كالسيوم والحديد والمغنسيوم التي تتميز البنية الزيوليتية والتي تمتلك أهمية كبيرة في عملية التبادل الأيوني. بلغت نسبة Si/Al في الشبكة البلورية للنانوزيوليت نحو 2.75 وبالتالي يعتبر الزيوليت متوسط المحتوى من السليكا كون قيمة Si/Al تقع في المجال (Si/Al=2-5) (Apreutesei et al., 2008)، وهذا يتوافق مع نتائج الـ XRF لنفس العينة، وللمقارنة بلغت قيمة نسبة الـ Si/Al بالنسبة للزيوليت الأردني (Almjadleh, et al., 2014) 2.96. يفسر ارتفاع النسب المئوية للحديد الثلاثي لكون عينة الخام الزيوليتي تحتوي على نسبة من أكاسيد الحديد حوالي 13% وهذا يتوافق مع نتائج التحليل الكيميائي للأكاسيد لعينة النانوزيوليت الخام. نلاحظ انخفاض في نسبة البوتاسيوم ربما يفسر ذلك كون الفلز الزيوليتي الأساسي هو الأنالسيم صيغته الكيميائية  $Na_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}].16H_2O$  الذي يحوي على الصوديوم في بنيته البلورية. كما لوحظ وجود أكسيد الكالسيوم، وهذا يعود لوجود أملاح الكربونات كشوائب ضمن الخام الزيوليتي وبشكل أساسي الكالسييت، أما نسبة الكربون الكبيرة فتعزى لحامل الكربون الذي وضعت عليه العينة.

## 2-مجهر القوة الذرية (AFM):

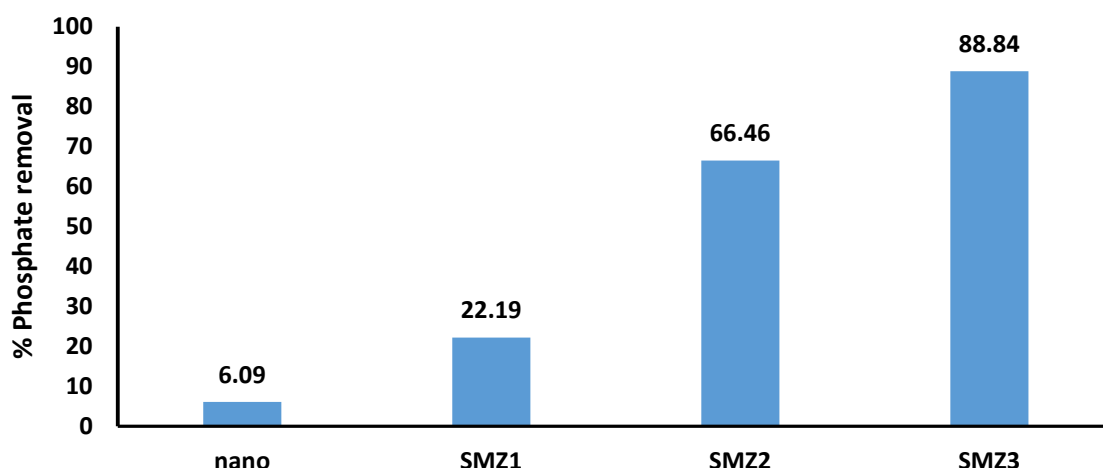
يبين الشكل (5) صور الـ (AFM) ثنائية وثلاثية الأبعاد، حيث يظهر طبوغرافيا السطح لحبيبات الزيوليت المطحونة إلى مستوى النانومتر. حسب السطح النوعي الحجمي والقطر الوسطي للحبيبات وبلغا  $0.286 \mu m$ ،  $17146 m^2/m^3$  على الترتيب. تراوح متوسط قطر الحبيبات بين 10-60nm، كما تم حساب متوسط الجذر التربيعي لخشونة السطح  $Rq$  وبلغ  $1.901 nm$ .



تُلاحظ من طوبوغرافيا السطح أنّ الحبيبات النانوية المتشكّلة، تأخذ شكلاً شبه كروياً متجانساً، من حيث الشكل وتوزيع الأبعاد وكثافة الحبيبات. كما هو واضح من منحنى التوزيع الإحصائي للأقطار الحبيبية الشكل (d-5) يتبين أنّ التوزيع متطابقاً، ويأخذ شكلاً غوسياً، وهذا يدل على التجانس في توزيع الأبعاد للحبيبات المطحونة. تؤكد هذه النتيجة نجاح عملية الطحن، والوصول إلى حبيبات بحجم النانومتر، ومتجانسة من حيث الشكل والأبعاد.

#### ثالثاً: الاختبار الأولي للنانوزيوليت المعدل سطحياً:

اختبر النانوزيوليت المعدل سطحياً بمستوياته الثلاثة وهي (SMZ1 – SMZ2 – SMZ3) في ربط شوارد الفوسفات من محلولها المائي، وقورنت النتائج مع النانوزيوليت الطبيعي غير المعدل وفي الشروط نفسها. يوضح الشكل (6) الازدياد الواضح في نسبة ادمصاص الفوسفات نتيجة عملية التعديل السطحي، كما ازدادت نسبة ادمصاص الفوسفات مع ازدياد مستوى التعديل السطحي. تفوّق النانوزيوليت المعدل سطحياً بمستوياته الثلاثة في قدرته على ادمصاص الفوسفات، وبلغت النسبة المئوية لادمصاص الفوسفور حوالي 89% بالنسبة لـ SMZ3 بالمقارنة مع النانوزيوليت الطبيعي، الذي تمكن من ادمصاص نحو 6.09% فقط من الفوسفات بسبب امتلاك سطح النانوزيوليت الطبيعي لشحنة صافية سالبة تعيق ادمصاص الأنيونات سالبة الشحنة.



الشكل (6) النسبة المئوية لشاردة الفوسفات المدمصة على سطح للنانوزيوليت الطبيعي (Nano) والنانوزيوليت المعدل سطحياً (التركيز الأولي للفوسفور 5ppm، تركيز المعلق 1%، زمن الخض 24 سا)

يمكن تفسير ادمصاص شوارد الفوسفات على سطح النانوزيوليت الطبيعي، بوجود آليات أخرى للادمصاص تتضمن حدوث تفاعل بين الأنيونات والكاتيونات المميّه للزيوليت، بواسطة روابط هيدروجينية أو استبدال الأنيونات مع مجاميع الهيدروكسيل المرتبطة مع الألمنيوم، أو حدوث جذب أو استبدال للأنيونات على المواقع البروتونية Ghomashi *et al.*, 2020). ان الازدياد الكبير والواضح في قدرة النانوزيوليت المعدل سطحياً على ادمصاص الفوسفات، يؤكد نجاح عملية التعديل السطحي للنانوزيوليت بـ HDTMA-Br وتحقيق الهدف من اجراء هذه الدراسة.

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات:

درست عينات من خام الزيوليت السوري مأخوذة من منطقة السيس، تم طحنها إلى مستوى النانومتر ومعاملتها بالمادة الفعالة سطحياً HDTMA-Br عند درجات تغطية مختلفة تراوحت بين 50 و 200% من ECEC. ووصفت العينات بطرائق فيزيائية وكيميائية مختلفة قبل وبعد عملية التعديل، كما اختبرت كفاءة النانوزيوليت المعدل سطحياً في إزالته شاردة الفوسفات من محاليل مائية، وكانت أهم النتائج التي توصلت إليها الدراسة:

- بلغت سعة التبادل الكاتيونية الخارجية للنانوزيوليت الخام 26.5meq/100g في حين وصلت سعة التبادل الكاتيونية الكلية إلى 80meq/100g.
- بينت صور مجهر القوة الذرية أن القطر الوسطي لحبيبات الزيوليت المطحونة تراوح بين 10-60 نانومتر مما يشير لنجاح عملية الطحن والوصول بالحبيبات إلى المجال النانومتري.
- أظهر طيف IR للنانوزيوليت المعدل سطحياً نجاح توضع المادة الفعالة على سطح النانوزيوليت وعدم تعرضها للتخريب نتيجة عملية التحميل.
- بينت صور SEM للنانوزيوليت الطبيعي وجود بلورات الفليبيسايت هرمية الشكل وبلورات شبه منحرف أو مكعبية الشكل تعود لفلز الأناليم، إضافة الى وجود حبيبات ناعمة من الرمل والكالسيت والكوارتز. أدت عملية التعديل

السطحي إلى غياب الشكل الواضح والمحدد للبلورات، نتيجة توضع المادة الفعالة على السطح بشكل طبقة عضوية مضاعفة.

• أثبت اختبار النانوزيوليت المعدل تفوقا ملحوظا على نظيره الطبيعي في قدرته على ادمصاص الفوسفات من محاليل مائية، مما يضيف دليلا جديدا على نجاح عملية التعديل السطحي وإمكانية استخدام خام الزيوليت السوري لتحميل شاردة الفوسفات بعد طحنه لمستوى النانومتر وتعديله بمادة فعالة سطحية.

#### التوصيات:

- دراسة واختبار بعض الشروط المؤثرة على عملية ادمصاص الفوسفات على سطح النانوزيوليت المعدل سطحية إضافة إلى مستوى التعديل السطحي، كتأثير درجة الـ pH الأولية وعامل الزمن، بهدف تحديد الشروط المثلى والوقوف على طبيعة الامصاص وتحديد بارامتراته.
- اجراء عملية تحميل الفوسفات (السماد الفوسفاتي المعدني) على سطح النانوزيوليت المعدل سطحية بمستويات (200 و 300 % ECEC)، واختبار مدى قدرتها على التحرير البطيء للفوسفات بالمقارنة مع السماد المعدني.

#### References:

1. AKBAR, S; KHATOON, S; SHEHNAZ, R; HUSSAIN, T. *Natural zeolites structures, classification, origin, occurrence and importance*. Science International (Lahore). Vol.11, No.1, 1999, 73–78.
2. ALMJADLEH, M; ALASHEH, S; RAHEB, I. *Use of Natural and Modified Jordanian Zeolitic Tuff for Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions*. Jordan Journal of Civil Engineering Jordan, Vol. 8, No. 3, 2014, 332-343.
3. ALSAFARJALANI, A. Al; MASSONNE, H.J; THEYE, T. *Chemical composition of zeolite ore in the Al-Sis Formation outcropping in the Syrian Hamad area*. Alexandria science exchange journal, 31(3): 2010, 107-126 (In Arabic). Available on: <http://alexexch.org/File/2010003103/Ar/1989.pdf>.
4. ALSAFARJALANI, A. *Characterization of the Olivine Sands, in Tell Al-Sis Area, in Syrian Hamad*. Damascus University Journal of Agricultural Sciences Syria, Vol. 27, No. 2, 2011, 97-110.
5. APREUTESEI, R. E; CATRINESCU, C; TEODOSIU, C. *Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification*. Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ) Romania. Vol.7, No.2, 2008, 149-161. Mineralogical, Petrographical and Geochemical
6. BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L. B; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier. 2007
7. BANSIWAL, A K; RAYALU, S. S; LABHASETWAR, N. K; JUWARKAR, A. A; DEVOTTA, S. *Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus*. Journal of Agricultural and Food Chemistry India, Vol.54, No. 13, 2006, 4773-4779.
8. BHARDWAJ, D; SHARMA, M; SHARMA, P; TOMAR, R. *Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer*. Journal of Hazardous Materials India, Vol. 227–228, 2012, 292–300.



9. BOWMAN, R.S. A review. *Applications of surfactant-modified zeolite to environmental remediation*. Microporous and Mesoporous Materials, USA. Vol. 61 ,2003, 43–56
10. BOWMAN, R.S., HAGGERTY, G.M., HUDDLESTON, R.G., NEEL, D., FLYNN, M.M. *Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites*. ACS Symp. Ser. 594, 1995, 54–64, Washington.
11. BREK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves, structure, chemistry and use*. John & Wely Sons, New York.1974, 860.
12. CARTER, D. L; HEILMAN, M. D; GONZALES, C. L. “Ethylene Glycol Monomethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals,” *Soil Science*, Vol. 100, No. 5, 1965, 356–360.
13. CSICSERY, S.M. *Catalysis by shape selective zeolites - science and technology*. Pure & Appl Chem USA, V.58, N.6, 1986, 841-856.
14. DIONISIOU, N.S.; MATSI, T. *Natural and surfactant-modified zeolite for the removal of pollutants (mainly inorganic) from natural waters and wastewaters*. In *Environmental Materials and Waste*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2016, pp. 591–606.
15. DONG-SU, K. *Measurement of point of zero charge of bentonite by solubilization technique and its dependence of surface potential on pH*. *Environ. Eng. Res Korea*, Vol. 8, No. 4, 2003, 222-227.
16. EL-KAMMAR, A., MELEGY, A., & MIRO, G. *Mineralogical and geochemical characterization of natural zeolites from southwest Syria*. *Arabian Journal of Geosciences Egypt*, V. 8, N. 7, 2014, 4589-4601.
17. GHOMASHI, P; CHARKHI, A; KAZEMEINI, M; YOUSEFI, T. *Removal of fluoride from wastewater by natural and modified Nano Clinoptilolite Zeolite*. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, V.5, N.3, 2020, 270-282.
18. GUAN, H; BESTLAND, E; ZHU, C; ZHU, H; ALBERTSDOTTIR, D; HUTSON, J; ELLIS, A. V. *Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites*. *Journal of hazardous materials*, Vol.183 (1-3), 2010, 616-621.
19. HABIB, L and YOUNES, S. *The Ability of Natural Syrian zeolite ore to bind and release of ammonium and its effect on Rye-grass response to nitrogen*. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series*. Syria. Vol. (04) No. (1).2018. 113-128.
20. HAGGERTY, G. M., and BOWMAN, R. S. *Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite*. *Environmental Science & Technology New Mexico*, V.28, N.3, 1994, 452-458.
21. HATEM, Z., HABIB, L., and GHAFAR, M. *Phosphate removal from natural waters by natural Syrian Zeolitic ore: sorption study*. *Am. J. innov. res. appl. sci.* V.5, N. 6, 2017, 445-453.
22. HOMMAID, O; HAMDO, J; SAFI, M. *A new form of Syrian Zeolite Modified by Cationic Surfactant (Preparation and Characterization)*. *Damascus University Journal for Biological Sciences*, Syria.V.31, N1, 2015, 323-341.

- 23.** JIANG, C; JIA, L; HE, Y; ZHANG, B; KIRUMBA, G; XIE, J. *Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite*. J. Colloid Interface Sci, Vol. 402, 2003, 246-252.
- 24.** JIAO, Y., HAN, D., LU, Y., RONG, Y., FANG, L., LIU, Y., & HAN, R. (). Characterization of pine-sawdust pyrolytic char activated by phosphoric acid through microwave irradiation and adsorption property toward CDNB in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 77, 2017, 247-255.
- 25.** JIMÉNEZ-CEDILLO, M. J., OLGUÍN, M. T., FALL, C., & COLÍN, A. Adsorption capacity of iron-or iron–manganese-modified zeolite-rich tuffs for As (III) and As (V) water pollutants. *Applied Clay Science*, 54(3-4), 2011, 206-216.
- 26.** KALLO, D. *Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment*. Chemical research center, Institute for chemistry, Hungarian academy of sciences, 1995, Budapest, Hungary.
- 27.** KAWASS, H.A; RAHEB, I. *Characterization of the Syrian Ores Containing Zeolite in Om Ezen Area*. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series, Syria, Vol. 27, No. 1, 2005,69-78.
- 28.** LATIFAH, O; AHMED, O. H; ABDULMAJID, N. M. *Short Term Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite*. *Compost science & utilization Malaysia*, 306, 2017, 152-159.
- 29.** LI, Z and BOWMAN, R.S. *Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite*, *Environ. Sci. Technology USA*. V. 31, No. 8, 1997, 2407-2412.
- 30.** LI, Z. *Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release*. *Microporous and Mesoporous Materials* 61, 2003, 181–188..
- 31.** LIN, H; GUO, L.L; JIANG, L.Y. *Preparation of antibacterial adsorption materials and application in reclaimed water treatment*. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 32, 2010, 644–649.
- 32.** LL, X; FAN, Q; YANG, Y.L; CHEN, L; ZHANG, L. *Adsorption performance of trace phosphorus removal by modified active aluminum oxide*. *J. Beijing Univ. Technol.* 35 6, 2009, 825–829.
- 33.** MING, D. W and DIXON, J. B. *Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method*. *Clays and clay minerals Texas*, V.35, N.6, 1987, 463-468.
- 34.** NIKASHINA, V.A., MYAOSDOV, B.F. *Environmental applications of modified natural zeolites*. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Russia, V. 19, 1999, 335-343.
- 35.** ONYANGO, M. S., KITTINYA, J., HADEBE, N., OJIJO, V. O., & OCHIENG, A. Sorption of melanoidin onto surfactant modified zeolite. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 17(4), 2011, 385-395..
- 36.** PERRAKI, T and ORFANOUDAKI, A. *Mineralogical study of zeolites from Pentalofofos area*, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, V. 25, (1-2), 2004, 9-16.
- 37.** RAHEB, I; SULEIMAN, S; ESMAEEL, I. *Removal of phenol from aqueous solutions using natural Syrian zeolite*. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series*, Syria, Vol. (04) No. (1), 2014, 62-67.

- 38.** RAJONEE, A.A; ZAMAN, S. AND HUQ, S.M.I. *Preparation, Characterization and Evaluation of Efficacy of Phosphorus and Potassium Incorporated Nano Fertilizer.* Advances in Nanoparticles, 6, 2017, 62-74.
- 39.** RAMESH, K., REDDY, K. S., RASHMI, I., & BISWAS, A. K. Porosity distribution, surface area, and morphology of synthetic potassium zeolites: A SEM and N<sub>2</sub> adsorption study. Communications in soil science and plant analysis, 45(16), 2014, 2171-2181.
- 40.** SALAMEH, B and HABIB, L. *Ability of Natural Zeolite Ore to Bind Cadmium from Aqueous Solutions.* Syrian Journal of Agricultural Research – SJAR Syria, V.6, N. 3, 2019, 280-295.
- 41.** SHAMSHAM, S and NASSAR, R. *Study the effect of zeolite on cadmium, lead, zinc, and copper adsorption in some Syrian soils.* J. soil Sci. and Agric. Engineering. Mansoura University., Vol. 1, N. 6, 2010, 555-566.
- 42.** SUITS, L.D ; SHEAHAN, T ; CERATO, A ; LUTENEGGER, A. *Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method.* Geotechnical Testing Journal, USA, Vol. 25, No. 3, 2002.
- 43.** SULLIVAN, E. J., BOWMAN, R. S., & LEGIEC, I. A. Sorption of Arsenic from Soil-Washing Leachate by Surfactant-Modified Zeolite. Journal of environmental quality, 32(6), 2003. 2387-2391.
- 44.** SULLIVAN, E. J; CAREYB, J. W; BOWMAN, R. *Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite,* Journal of Colloid and Interface Science, V. 206, Issue 2, 1998, 369-380.
- 45.** TSINTSKALADZE, G; EPRIKASHVILI, L; URUSHADZE, T; KORDZAKHIA, T; SHARASHENIDZE, T; ZAUTASHVILI, M; BURJANADZE, M. *Nano modified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity.* Annals of Agrarian Science, V.14, V.3, 2016, 163-168.
- 46.** WALKLEY, A & BLACK, I. A. *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), 1934, 29-38.
- 47.** WANG, S and PENG.Y. A review. *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment.* Chemical Engineering Journal Australia, issue.156, 2010, 11-24.
- 48.** WIBOWO W, UTARI T, YUNARTI R. T. Anion Exchange Capacity of Chromate on Modified Zeolite Clinoptilolite with HDTMA-Br and Its Regeneration, makara, sains. V 15, no. 1, 2011, 53-57..