



دکتر علی مهری‌زاد، نویسنده  
مسئول مقاله، عضو هیات علمی  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد  
تبریز

## بررسی جذب سطحی ۴ کلرو ۲ نیترو فنل از محلول‌های آبی بر روی بنتونیت عامل‌دار

علی مهری‌زاد<sup>۱\*</sup>، پروین غربانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز

<sup>۲</sup> گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر

**چکیده:** در این تحقیق از جاذب طبیعی و ارزان قیمت بنتونیت در حذف ترکیب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل از محلول‌های آبی استفاده شد. ابتدا بنتونیت ساده و عامل‌دار شده با سورفکتانت‌های تترابوتیل آمونیوم پدید و ستیل تری متیل آمونیوم برمید تهیه شد و سپس جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بر روی آن‌ها بررسی شد. مطالعه طیف‌های تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) جاذب‌های تهیه شده نشان داد که عامل‌دار شدن بنتونیت با هر دو نوع سورفکتانت به خوبی صورت گرفته است. ارزیابی اثر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب سطحی نشان داد که عامل‌دار کردن سطح بنتونیت نقش بسزایی در افزایش میزان جذب سطحی دارد که دلیل آن را به افزایش میزان برهمکنش‌های مولکولی بین جاذب و جذب شونده می‌توان نسبت داد. نتایج نشان داد که سرعت جذب سطحی توسط هر سه نوع جاذب در لحظات اولیه سریع بوده و پس از گذشت زمان اندکی (حدود ۱۵ دقیقه) لحظه تعادل فرا می‌رسد. همچنین مشخص شد که با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت اولیه جذب شونده و در محیط‌های اسیدی و خنثی حداکثر راندمان جذب سطحی رخ می‌دهد. بررسی مدل‌های غیرخطی ایزوترم‌های جذب سطحی نشان داد که داده‌ها برای هر سه نوع جاذب به خوبی از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کنند.

کلمات کلیدی: ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، بنتونیت، جذب سطحی، ایزوترم

### ۱- مقدمه

فنل و مشتقات آن از جمله مواد اولیه تولید ترکیبات میان دستی و پایین دستی صنایع می‌باشند که به علت تقاضای روزافزون مشتقات تولید شده از فنل، روز به روز به تولید آن در جهان افزوده می‌شود. این نوع ترکیبات به طور لایتناهی در طبیعت باقی مانده و خود به خود تجزیه شیمیایی نمی‌شوند [۱]. پساب‌های صنایع تولیدکننده حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، رنگ، داروسازی و همچنین آب‌های سطحی و آب رودخانه‌ها دارای مقادیر متنوعی از مشتقات فنلی هستند که مستلزم حذف می‌باشند [۲]. ۴-کلرو-۲-نیترو فنل از جمله ترکیبات فنلی مقاومی است که به صورت آزاد تا زمان نامعلوم در طبیعت باقی مانده و با روش‌های تخریب بیولوژیکی، حتی به مقادیر جزئی، قابل تجزیه نیست [۳]. به منظور کاهش و یا حذف کامل این ترکیب از محلول‌های آبی از روش‌های مختلفی مثل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته [۴ و ۵] و جذب سطحی [۶-۸] استفاده شده است. استفاده از جاذب‌های طبیعی و ارزان قیمت نظیر بنتونیت از اهداف اصلی کاربرد فرآیند جذب سطحی در تصفیه آلاینده‌هاست. بنتونیت اصلاح شده به عنوان یک ماده با قابلیت بالا برای حذف آلاینده‌های آبریز از محلول‌های آبی ارائه شده است و بنابراین یک عامل بسیار امیدوارکننده در کنترل محیط‌زیست و کاهش علف‌کش‌ها (سموم دفع آفات) است [۹ و ۱۰]. نتایج بررسی جذب سطحی ترکیب ۴-تولوئن سولفونیک اسید بر روی بنتونیت عامل‌دار شده با سورفکتانت اکتا دسیل تری متیل آمونیوم برمید نشان داد که حداکثر راندمان جذب سطحی در دمای ۴۵°C، سرعت همزدن ۱۷۰ دور در دقیقه، ۱/۵ g از جاذب و در غلظت اولیه ۵۰۰ mg/L اتفاق می‌افتد [۱۱]. در پژوهش دیگری جذب سطحی فنل بر روی بنتونیت عامل‌دار شده با سورفکتانت‌های هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید و فنیل تری متیل آمونیوم برمید مطالعه و مشخص شد که جذب سطحی

فل بر روی بنتونیت اصلاح شده به مراتب بهتر از بنتونیت خام است. همچنین معلوم شد که میزان جذب سطحی با افزایش دما افزایش می‌یابد که حاکی از گرماگیر بودن فرآیند بود. بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی بر روی جاذب‌های عامل‌دار شده نیز نشان داد که از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می‌کنند [۱۲]. در تحقیق حاضر ابتدا بنتونیت با دو نوع سورفکتانت (تترا بوتیل آمونیوم یدید و ستیل تری متیل آمونیوم برمید) عامل‌دار شد و سپس کارآئی جاذب‌ها در جذب سطحی ۴- کلرو-۲- نیترو فل مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، ایزوترم جذب سطحی نیز بررسی شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

۴-کلرو-۲-نیتروفل (4C2NP) از شرکت فلوکا آلمان، بنتونیت (B) از شرکت شیمیایی دایجانگ کره جنوبی، تترا بوتیل آمونیوم یدید (TBAI) و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای تهیه جاذب عامل‌دار، ۱۰ g بنتونیت داخل ارلن مایر ۲۵۰ mL ریخته شد و مقدار ۹۰ mL آب مقطر به آن اضافه شد. درحالی که محتویات ارلن بر روی همزن مغناطیسی همزده می‌شد، مقدار ۱ g سورفکتانت به آرامی به آن اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای آزمایشگاه همزده شد. محتویات ارلن از کاغذ صافی عبور داده شد و بعد از سه مرتبه شستشو با آب مقطر، به مدت ۳ ساعت در داخل آون با دمای ۱۰۵°C قرار داده شد تا پودر مورد نظر حاصل شود. جهت ارزیابی کیفیت پودرهای تهیه شده، طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) بنتونیت و پودرهای عامل‌دار شده تهیه شد.

آزمایشات جذب سطحی ناپیوسته با استفاده از سه نوع جاذب (B، B-TBAI و B-CTAB) به منظور ارزیابی تأثیر متغیرهای عملیاتی انجام شد. در هر آزمایش، مقدار ۲۵۰ mL از محلول 4C2NP (با غلظت و pH معین) در ارلن مایر ریخته شد و بعد از اضافه نمودن جاذب، در دمای اتاق با همزن مغناطیسی همزده شد. در فواصل زمانی معین، نمونه‌برداری از ظرف انجام شد و پس از عبور از کاغذ صافی و به کمک دستگاه سانتیفریوژ نمونه‌ها صاف شدند. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (HACH/DR 5000) و در طول موج جذب ماکزیمم 4C2NP ( $\lambda_{max} = 220 \text{ nm}$ )، مقدار غلظت محلول‌ها تعیین شد. برای تعیین راندمان جذب سطحی 4C2NP و نیز مقدار جذب شده آن بر روی سطح جاذب در لحظه تعادل به ترتیب از روابط (۱) و (۲) استفاده شد:

$$Adsorption (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

در این روابط  $C_0$ ،  $C_t$  و  $C_e$  به ترتیب، غلظت اولیه، غلظت در لحظات مختلف و غلظت تعادلی محلول 4C2NP (بر حسب mg/L) می‌باشد.  $V$  حجم محلول (L) و  $m$  وزن جاذب (g) است.

از مدل‌های غیرخطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچو تمکین (به ترتیب معادلات ۳ الی ۵) برای ارزیابی برازش داده‌های تعادلی جذب سطحی استفاده شد.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

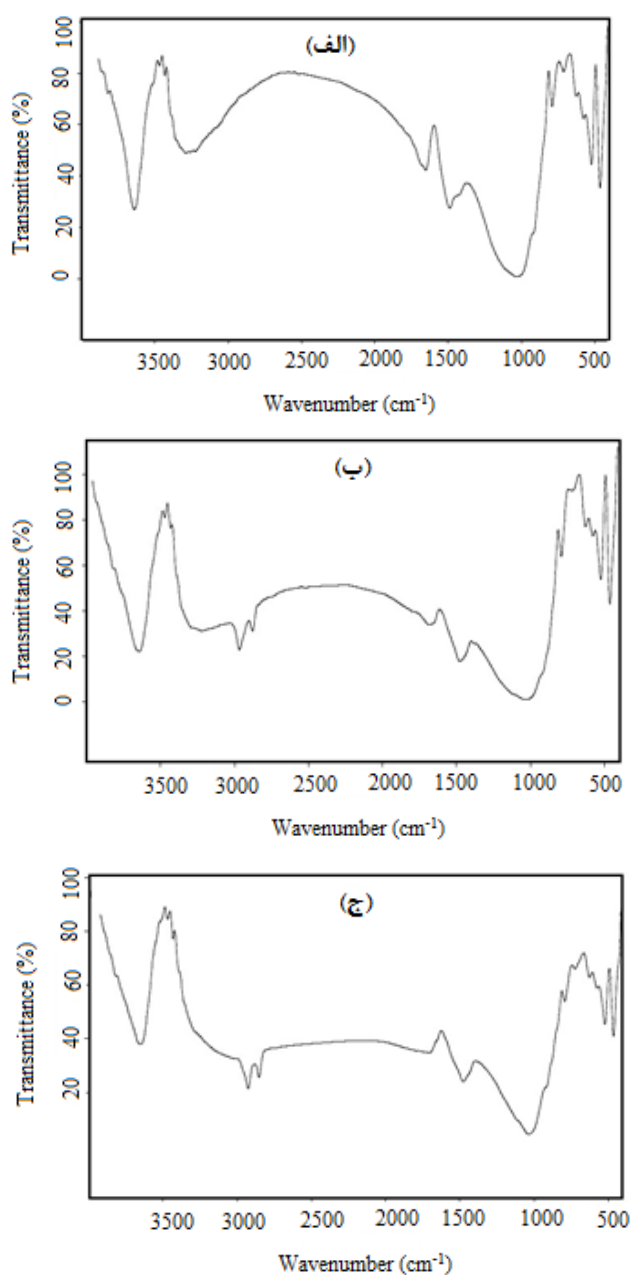
$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

$$q_e = B_1 \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

در این روابط  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب غلظت و ظرفیت جذب تعادلی،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب 4C2NP بر روی سطح جاذب و  $K_L$  ثابت تعادل جذب سطحی است.  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ هستند که  $K_F$  ظرفیت جذب سطحی و  $n$  تمایل به جذب سطحی را نشان می‌دهد.  $B_1$  و  $K_T$  نیز ثابت‌های ایزوترم تمکین می‌باشند که به ترتیب در ارتباط با میزان گرمای جذب سطحی و ثابت پیوند تعادلی هستند [۱۳-۱۵].

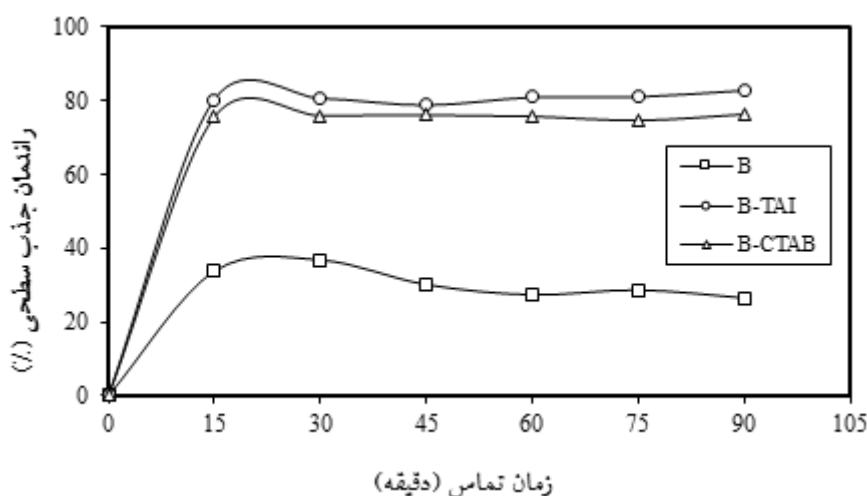
## ۳- نتایج و بحث

طیف FT-IR بنتونیت خام و بنتونیت عامل دار شده در شکل ۱ نشان داده شده است. مقایسه شکل ظاهری طیف‌ها نشان می‌دهد که عامل دار شدن بنتونیت خام با هر دو نوع سورفکتانت به خوبی صورت پذیرفته است. با توجه به شکل ۱-الف پیک‌های مشخصه بنتونیت خام که در محدوده  $3640-3432 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل اختصاص دارند [۱۶]. از طرف دیگر، پیک‌های مربوط به آلومینیوم، منیزیم و تعداد محدود مولکول‌های آب موجود در ساختار بنتونیت در ناحیه  $1652 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. پیک مربوط به ناحیه  $1039 \text{ cm}^{-1}$  نیز به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si بنتونیت اختصاص دارد. همچنین پیک‌هایی که از  $713$  الی  $840 \text{ cm}^{-1}$  کشیده شده‌اند از مشخصات کوارتز موجود در بنتونیت خام هستند و پیک‌های مربوط به نواحی  $523-423 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاشات خمشی OSiO نسبت داد [۱۷]. پس از عامل دار شدن بنتونیت با TBAI و CTAB (شکل ۱-ب و ۱-ج) یک جفت پیک در نواحی  $2850$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیل و متیلن می‌باشند.



شکل ۱- طیف FT-IR (الف) B، (ب) B-TBAI و (ج) B-CTAB

با توجه به اینکه تعیین مدت زمان تماس یکی از عوامل مهم و تعیین کننده در فرآیند جذب سطحی می‌باشد لذا محلولی به غلظت  $50 \text{ mg/L}$  ( $\text{pH} \approx 5/6$ ) خود محلول برابر  $5/6$ ) تهیه شد و پس از افزودن  $1 \text{ g}$  از جاذب در دمای اتاق به مدت  $90$  دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی همزده شد و در فواصل زمانی  $15$  دقیقه نمونه‌برداری صورت گرفت. شکل ۲ نشان می‌دهد که سرعت جذب سطحی ترکیب  $4\text{C}2\text{NP}$  توسط هر سه نوع جاذب در لحظات اولیه سریع بوده و پس از گذشت زمان اندکی لحظه تعادل فرا می‌رسد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس جاذبها بسیار زیاد بوده اما به تدریج، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از جایگاه‌های بیرونی به درونی جاذبها کنترل می‌شود [۱۸]. نکته حائز اهمیت در شکل ۲، وجود تفاوت فاحش در میزان جذب سطحی توسط B (حدود  $30\%$ ) با مقدار آن بر روی جاذب‌های عامل‌دار شده (بیش از  $75\%$ ) است. در واقع پوشش سطح بنتونیت توسط سورفکتانت‌ها موجب افزایش برهمکنش‌های مولکولی بین مولکول‌های  $4\text{C}2\text{NP}$  و سطوح جاذب‌های عامل‌دار می‌شود و لذا میزان جذب سطحی بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۱۲].



شکل ۲- اثر مدت زمان تماس در راندمان حذف  $4\text{C}2\text{NP}$

برای مطالعه اثر مقدار جاذب، آزمایشات در پنج مقدار مختلف جاذب ( $1, 2, 3, 4, 5 \text{ g}$ ) و یکسان بودن سایر عوامل ( $250 \text{ mL}$  محلول  $4\text{C}2\text{NP}$  با غلظت  $50 \text{ mg/L}$  و  $\text{pH} \approx 5/6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$ ) در مدت زمان تعادلی  $15$  دقیقه دنبال شد. نتایج نشان داد که با افزایش جاذب، میزان جذب سطحی بر روی جاذبها افزایش می‌یابد. بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی آن افزایش یافته و در نتیجه، راندمان جذب سطحی بالا می‌رود. نتایج مشابهی در مطالعه جذب سطحی  $4\text{-}$  تولوئن سولفونیک اسید بر روی بنتونیت عامل‌دار شده با سورفکتانت اکتا دسیل تری متیل آمونیوم برمید و نیز در بررسی حذف فنل توسط بنتونیت به روش جذب سطحی حاصل شد [۱۱ و ۱۹]. به منظور بررسی اثر  $\text{pH}$  محلول در میزان جذب سطحی، محلول‌هایی با  $\text{pH}$  برابر  $3, 7, 9$  با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه  $\text{pH}$  متر تهیه شد. در این مرحله،  $\text{pH}$  محلول به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها ( $250 \text{ mL}$  محلول  $4\text{C}2\text{NP}$  با غلظت  $50 \text{ mg/L}$ ،  $1 \text{ g}$  جاذب و دمای  $25^\circ\text{C}$ ) در مدت زمان تعادلی انجام شد. بر اساس نتایج حاصل مشخص شد که حداکثر راندمان جذب سطحی ترکیب  $4\text{C}2\text{NP}$  بر روی جاذبها در  $\text{pH}$  های خنثی و اسیدی اتفاق می‌افتد. در محلول‌های آبی حاوی گونه‌های جذب شونده با قابلیت یونیزه شدن (مثل ترکیب  $4\text{C}2\text{NP}$ )، در  $\text{pH}$  هایی که جاذب و جذب شونده دارای بار الکتریکی ناهمنام هستند، به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی، جذب سطحی بیشترین مقدار ممکن را دارا است. نتایج بدست آمده از تعیین  $\text{pH}$  نقطه بار صفر ( $\text{pH}$  of zero point charge) بنتونیت خام و عامل‌دار شده با هر دو نوع سورفکتانت نشان داد که  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  جاذبها حدود  $6$  است. با توجه به مقدار  $\text{pK}_a$  ترکیب  $4\text{C}2\text{NP}$  ( $\text{pK}_a = 6/46$ )، این ترکیب در محلول‌های آبی و در  $\text{pH} > 6/46$  یونیزه شده و آنیون  $4\text{-}$  کلرو- $2\text{-}$  نیترو فئات را ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر، در  $\text{pH} < \text{pK}_a$  این ترکیب بصورت مولکولی ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_3$ ) و در  $\text{pH} > \text{pK}_a$  عمدتاً بصورت آنیونی ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNO}_3^-$ ) می‌باشد. از توضیحات اخیر می‌توان نتیجه گرفت که حداکثر راندمان حذف ترکیب  $4\text{C}2\text{NP}$  بر روی جاذبها در  $\text{pH} < 6/46$  اتفاق می‌افتد. در واقع در  $\text{pH} > 6/46$  و با تشکیل آنیون  $4\text{-}$  کلرو- $2\text{-}$  نیترو فئات،

در اثر ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین آنیون‌های ۴-کلرو-۲-نیترو فئات و سطح منفی جاذب‌ها میزان جذب سطحی کاهش می‌یابد. برای بررسی اثر غلظت اولیه محلول 4C2NP در میزان جذب سطحی، محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L تهیه شد و بعد از اضافه نمودن جاذب، آزمایشات دنبال شد. در این آزمایش‌ها تنها متغیر، غلظت اولیه محلول بوده و بقیه پارامترها ثابت در نظر گرفته شد و آزمایشات در مدت زمان تعادلی دنبال شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ترکیب 4C2NP میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب‌ها کاهش می‌یابد. مطالعات ایزوترمی در غلظت‌های مختلفی از محلول 4C2NP (۵۰-۱۰ mg/L) با ۱ g از جاذب، در دمای ۲۵°C، pH خود محلول (۶/۵≈pH) و مدت زمان تعادلی ۱۵ دقیقه انجام شد. تخمین ثابت‌های ایزوترمی با استفاده از نرم‌افزار پلی‌مت (نسخه ۶/۱۰) انجام شد که ثابت‌های ایزوترمی به همراه مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

جدول ۱- داده‌های ایزوترم‌های جذب سطحی 4C2NP بر روی بنتونیت ساده و عامل‌دار

B-CTAB	B-TBAI	B	پارامترها	مدل ایزوترم
۱۶/۲۶	۱۱/۸۲	۵/۵۵	$q_m$ (mg/g)	
۰/۱۰	۰/۲۹	۰/۰۷	$K_L$ (L/mg)	لانگمویر
۰/۹۴	۰/۹۱	۰/۸۷	$R^2$	
۱/۶۵	۲/۷۰	۰/۶۴	$K_F[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	
۱/۴۰	۱/۷۵	۱/۸۵	n	فروندلیچ
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	$R^2$	
۳/۴۳	۲/۹۴	۱/۳۴	$B_1$	
۱/۱۰	۲/۳۷	۰/۵۹	$K_T(\text{L/g})$	تمکین
۰/۹۶	۰/۸۹	۰/۹۲	$R^2$	

از مقایسه مقادیر مندرج در جدول ۱ ملاحظه می‌شود که برای هر سه نوع جاذب، مدل فروندلیچ با  $R^2$  بالاتر تطابق بهتری را با داده‌های تعادلی جذب سطحی دارد. در این مدل، هرگاه مقدار n کمتر از یک باشد جذب سطحی، فیزیکی و در غیر اینصورت شیمیایی است [۲۰]. در مطالعه حاضر، مقدار n بزرگ‌تر از یک برای هر سه نوع جاذب بیانگر جذب سطحی شیمیایی 4C2NP بر روی بنتونیت و گونه‌های عامل‌دار آن می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از این تحقیق حاکی از آن است که فرآیند جذب بر روی سطح جاذب‌ها بعد از ۱۵ دقیقه به تعادل می‌رسد. ارزیابی اثر مقدار جاذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب سطحی افزایش می‌یابد. بررسی اثر غلظت اولیه ترکیب 4C2NP نشان داد که با افزایش غلظت، مکان‌های فعال جاذب سریع‌تر اشغال شده و دیگر جاذب قادر به جذب سطحی بیشتری از ترکیب آلی نمی‌باشد. در واقع اشباع شدن جاذب، مانع از جذب بیشتر می‌گردد. مطالعه اثر pH نشان داد که حداکثر راندمان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها در محیط‌های خنثی و اسیدی اتفاق می‌افتد. از بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی نیز مشخص شد که جذب 4C2NP بر روی هر سه نوع جاذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌نماید.

## مراجع

- [1] Fang HH, Chen O. Toxicity of phenols toward aerobic biogranules. *Water Research* 1997; 31(9):2229–2242.
- [2] ZareenK, Anjaneyulu Y. Influence of soil components on adsorption–desorption of hazardous organics-development of low cost technology for reclamation of hazardous waste dumpsites. *Journal of Hazardous Materials*, B2005; 118(1-3):161–169.
- [3] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 1993; 93(2):671–698.
- [4] Saritha P, Aparana C, Himabindu V, Anjaneyulu Y. Advanced oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol (4C-2-NP)- A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 149(3):609-614.
- [5] Gharbani P, Khosravi M, Tabatabaie SM, Zare K, Dastmalchi S, Mehrizad A. Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2010; 7(2):377-384.
- [6] Adami S, Fakhri A. Adsorption of 4-chloro-2-nitrophenol by zero valent iron nanoparticles and Pd-doped zero valent iron nanoparticles surfaces: isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Physical Chemistry and Biophysics* 2013; 3(2):1-5.
- [7] Mehrizad A, Aghaie M, Gharbani P, Dastmalchi S, Monajjemi M, Zare K. Comparison of 4-chloro-2-nitrophenol adsorption on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2012; 9(5):1-6.
- [8] Mehrizad A, Zare K, Aghaie H, Dastmalchi S. Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano-titanium dioxide. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2012; 9(2): 355-360.
- [9] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* 1999; 15(1-2):11-29.
- [10] Carter MR, Stewart BA. *Structure and Organic matter Storage in Agricultural soils*. CRC Press, Boca Raton, FL; 1995.
- [11] Yildiz N, Kapucu H, Alimli C. Adsorption of 4-toluene sulfonic acid on modified bentonite: Optimization by Response Surface Methodology. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science* 2003; 27:397-407.
- [12] Alkaram UF, Mukhlis AA, Al-Dujaili AH. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 169(1-3):324-332.
- [13] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of American Chemical Society* 1916; 38(11):2221–2295.
- [14] Freundlich HMF. Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1906; 57(A):385-470.
- [15] Temkin M, Pyzhev V. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *Journal of Physical Chemistry* 1939; 13:851-867.
- [16] Wilson MJ. *Clay Mineralogy Spectroscopic and Determinative Methods*. UK. Chapman and Hall; 1994.
- [17] Farmer CV. *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society. London; 1974.
- [18] Anbia M, Ghaffari A. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer. *Applied Surface Science* 2009; 255(23):9487–9492.
- [19] Ehssan N, Yehia E. Adsorption of phenol from aqueous solutions by local Egyptian bentonite. *Journal of American Science* 2012; 8(8):581-589.
- [20] Behnajady MA, Bimeghdar S. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal* 2014; 239(1):105-113.