جمهورية العـــراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسيـــة – كلية العلوم

قسـم علوم الكيمياء

تحضير مفاعل ضوئي جديد للتخلص من بعض ملوثات الماء

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم علوم الكيمياء

وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

علي عبد الكاظم عبد الصاحب

بإشراف

أ.م. احمد كاظم الحسناوي

1440 هـ

2019م

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مَنْ نَشَاءُ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة يوسف (جزء من الآية 76)

الإهداء

الى رسول الانسانية ونور الاسلام محمد (صل الله علية وآله وسلم)

والى اهل بيته الاطهار الذين قيل فيهم :

(ملح الارض , و زينة الدنيا ,وحلى العالم ,والسنام الاضخم ,والكاهل الاعظم ,ولباب كل جوهر كريم ,وسر كل عنصر شريف ,والطينة البيضاء, والمغرس المبارك ,والنصاب الوثيق, ومعدن الفهم ,وينبوع العلم. . . .)

الى نبض الحياة ومنبع الحنان . . . . . أمي

الى معلمي الغالي ومنار دربي . . . . . أبي

الى سندي وأعزاء قلبي. . . . . .اخوتي واخواتي

الشكر والتقدير

الشكر والحمد لله سياج النعم الذي قدرني في مواصلة دراستي واكمال جهدي المتواضع , الذي هو ثمرة لجهود بذلت لمساعدتي في اتمامه لذا , اجد نفسي ملزماً لتقديم عرفان الجميل لكل من اسهم في ابداء او تقديم اي رأي او مشورة ولكل من احيوا قلبي بنور علمهم.

لذا اتقدم بشكري وتقديري لمشرفي الاستاذ

(احمد كاظم الحسناوي)

لتوجيه ومتابعته وإشرافه المتواصل خلال مرحلة البحث واتقدم بالشكر والعرفان الى عمادة كلية العلوم وقسم علوم الكيمياء واساتذته لما بذلوه من جهود علمية خلال مراحل دراستي الاولية والعليا .

وأخيرا أودُ ان اشكر أسرتي لما قدموا لي من دعم مادي ومعنوي .

التلوث Pollution

يُعبر عن التلوث بأنه دخول عناصر غريبة إلى نظام بيئي سواء كانت مواد كيميائية او فيزيائية أو أثار جانبيه حياتيه للأنشطة الصناعية بحيث تؤدي إلى إلحاق الضرر بالإنسان مباشرة عن طريق الماء و المنتوجات الزراعية او إي نوع من أنواع الكائنات الحية الموجودة فيه أو يعزى إلى اختلال التوازن في واحد او أكثر من عناصر ذلك النظام [1] . ويحدث التلوّث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء أو الماء أو التربة بوجود بعض المواد العضوية و اللاعضوية الضارة أو بسبب ازدياد نسب بعض المكونات الأساسية في البيئة عن النسب الطبيعية أو نقصها أو بدخول عناصر جديدة إلى نظام لم تكن موجودة فيه أصلا ويحصل ذلك بشكل أساسي عن بعض النشاطات التي يقوم بها الإنسان مثل العمليات الصناعية والإنشاءات العمرانية وحرق الوقود في وسائل النقل وغيرها وكذلك من الممكن أنْ يحدث نتيجة الكوارث الطبيعية كالبراكين والأعاصير [2]. يعد التلوّث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الإنسان والبيئة خاصة بعد التطور التقني المرافق للحياة المعاصرة ولذلك أصبح الحد منه من أهم الأولويات في العالم [3] .

2-1 التلوث المائي Water pollution

يُعرف التلوث المائي بأنه التغيرات الفيزيائية و البيولوجية التي تحدث في المياه . وهناك الكثير من المظاهر التي تشير إلى تلوث المياه منها : قلة الأوكسجين المذاب , زيادة درجة الحرارة , وجود فضلات سامة وزيادة التعكير... الخ حيث يؤدي تلوث المياه بسبب طرح الفضلات الغازية والسائلة والصلبة , والمواد المشعة إلى تغيرات في لونه, طعمه, عكورته, رائحته, دالته الحامضية, كثافته ولزوجته . مما يؤدي إلى أضرار بالصحة والحياة والبيئة وعدم صلاحية استعمالها للأغراض المنزلية , والصناعية , والزراعية [4,1] .

إن مياه البحار والأنهار تحتوي على تراكيز معينة من العديد من المواد العضوية و اللاعضوية الذائبة وغير الذائبة والعالقة ويختلف نوع هذه المواد وتركيزها اختلافا كبيرا حيث اكتشف أكثر من (700) نوع من الملوثات العضوية في مصادر مياه الشرب لاسيما تلك التي أصلها من المبيدات الحشرية والمركبات العضوية المكلورة فضلاً عن أُحادي كلورو بنزين (Mono chloro benzene) من الفضلات الصناعية والأصباغ العضوية والمستحضرات الصيدلانية والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات والمخلفات النفطية وبسبب المخاطر التي تشكلها على البيئة و صحة الإنسان تعتبر من أهم أولويات الرصد البيئي للوكالات البيئية [5] . تشمل الملوثات

المائية تلك القابلة للتحلل مثل (مياه الصرف الصحي)، وكذلك غير القابلة للتحلل مثل المبيدات الهيدروكربونية المكلورة والأصباغ الصناعية والمعادن الثقيلة وايوناتها السامة التي تمثل خطرا على صحة الإنسان (مثل: الرصاص, الكادميوم, الكروم, النحاس, الزئبق, و الخارصين) في بعض النفايات الصناعية السائلة [6] .

المعادن الثقيلة هي نوع من الملوَّثات إذ أن لتراكم أيوناتها السامة في المياه الصناعية قلق كبير في السنوات الأخيرة . والتلوَّث بالمعادن الثقيلة الموجودة في مجاري النفايات المائية ناتجة من العديد من الصناعات مثل : مرافق الطلاء المعدني وعمليات التعدين [7]. هذه المعادن الثقيلة لا يتم تحللها وتتراكم في الكائنات الحية مما تسبب مختلف الأمراض والاضطرابات [8].

ويعد التلوث بالأصباغ مصدراً رئيسياً لتلوث البيئة الذي يؤدي إلى تكون حالة غير مرغوب فيها ليس فقط بسبب ألوانها ولكن بسبب الكثير من نواتج التفكك السامة التي تكون مسببة للسرطان مثل مركبات البنزيدين والنفثالين والمركبات الأروماتية الأخرى [10,9] . إن العديد من الأصباغ تكون صعبة التفكُك بسبب تركيبها المعقد ومصادر إنتاجها ، وهناك العديد من الأصباغ المختلفة مثل الأصباغ الحامضية ، القاعدية ، و أصباغ الأزو وغيرها .

الطرائق الكيميائية الضوئية Photochemical processes

إن الأكسدة بواسطة الأوزون و بيروكسيد الهيدروجين للمركبات العضوية ليست أكسدة تامة تحولها إلى CO_2 وH_2O في كثير من الحالات [41]. في بعض التفاعلات نواتج الأكسدة الوسطية المتبقية في المحلول قد تكون أكثر سمية من المركب الأولي ولاكتمال تفاعلات الأكسدة يتم ذلك بوجود الأشعة فوق البنفسجية حيث أن العديد من الملوثات العضوية تمتص الأشعة في حدود من nm (200- 300).

1-7-1 عمليات الأكسدة الضوئية المتجانسة

Homogeneous photochemical oxidation processes

تحدث العمليات المتجانسة في طور أحادي ويتم باستعمال الأوزون والأشعة فوق البنفسجية (O_3/UV)، بيروكسيد الهيدروجين والأشعة فوق البنفسجية (H_2O_2 / UV) ، كاشف فنتون (H_2O_2 مع خليط من ملح الحديد (II)) و بعض التقنيات مجتمعه مثل الاوزون و بيروكسيد الهيدروجين و الأشعة فوق البنفسجية (O_3/ H_2O_2 / UV) حيث تولد جذور الهيدروكسيل [46] .

1-1-7-1 الأكسدة الضوئية باستعمال الأوزون (O_3/UV)

Photooxidation by ozone (O_3/UV)

الأوزون يمتص الأشعة فوق البنفسجية بسهولة في الطول الموجي ما بين nm (280-200) ويستعمل في هذه العملية مصباح زئبقي واطئ الضغط [43] . حيث يتم إنتاج H_2O_2 كوسيط للتفاعل والتي تتحلل إلى $HO^{\bullet}$ [44] :

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad \text{..... (11-1)}$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad \text{.....(12-1)}$$

$$2\ O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ HO^{\bullet} + 3\ O_2 \quad \text{..... (13-1)}$$

توجد عوامل عده تؤثر على سرعة أكسدة الملوثات العضوية مثل درجة الحرارة, pH المحلول, شدة أشعة UV, نوع الملوث وتركيز الجذور. أن عملية O_3/UV تكون أكثر فعالية عندما تكون المركبات لها قابلية على التحلل عند امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من خلال عملية التشعيع وكذلك من خلال تفاعلها مع جذور الهيدروكسيل [47] .

عمليات الأكسدة الضوئية غير المتجانسة

Heterogeneous photocatalysis oxidation processes

تعمل على أساس التحلل الضوئي للملوثات مع الضوء باستعمال أشباه الموصلات وتعتبر أنظمة تحفيز غير متجانسة لأنها تستعمل طورين صلب وسائل [53-55] . هناك مجموعة متنوعة من أشباه الموصلات وصفت كمحفزات للتحلل الضوئي لأنواع عديدة من الملوثات العضوية في المياه ومنها أكاسيد المعادن الصلبة مثل أوكسيد الزنك و أوكسيد التيتانيوم [54,55] . في السنوات الماضية طور العلماء الكثير من الطرائق لفهم آلية التحلل الضوئي ويمكن وصف التفاعل الحاصل على سطح شبة الموصل بست خطوات [56] :

1- امتصاص الفوتونات التي لها طاقة مساوية أو تزيد على طاقة فجوة الطاقة Eg في شبه الموصل.

2- انتقال الإلكترون - e من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لتولد ثقب + h في حزمة التكافؤ .

3- - e و + h تنتشر وتهاجر إلى السطح حيث يمكن أن تتفاعل هناك .

4- إعادة الاتحاد لأزواج الإلكترونات – ثقب .

5- استقرار الالكترونات والفجوات على سطح العامل المساعد لتكوين مصيدة لـ e – و h + .

6- اختزال المستقبل الالكتروني .

تبين خطوات التفاعل الحاصل على سطح شبة الموصل فالخطوة (1) تمثل امتصاص الضوء و تفاعلات الأكسدة والاختزال اللاحقة على السطح اما الخطوة (6) هي العمليات الرئيسية في التحفيز الضوئي, و الخطوات (3) و (5) تحدث في بعض الأحيان بشكل سريع جدا بحيث لا يمكن ملاحظتها في التفاعل . المعادلات التالية توضح آلية التفكك على سطح اوكسيد الزنك كمثال على التحفيز غير المتجانس [58,57] :

$$ZnO + h\nu \rightarrow h^{+} + e^{-} \quad \text{..... (19-1)}$$

$$h^{+} + HO^{-} \rightarrow HO^{\bullet} \quad \text{..... (20-1)}$$

$$h^{+} + H_2O \rightarrow H^{+} + HO^{\bullet} \quad \text{..... (21-1)}$$

$$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad \text{..... (22-1)}$$

$$O_2 + 2\,e^{-} + 2\,H^{+} \rightarrow H_2O_2 \quad \text{..... (23-1)}$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{-} + O_2 \quad \text{..... (24-1)}$$

$$HO^{\bullet} + A.G \rightarrow \text{degradation products} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (25-1)$$

جذر الهيدروكسيد يتفاعل مع المركبات العضوية (RH) على سطح العامل المساعد وذلك بإزالة ذرة الهيدروجين وتحولها إلى جذور حرة ($R^{\bullet}$) كما في المعادلة الكيميائية التالية [57] :

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow \quad R^{\bullet} + \ H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (26-1)$$

ثم الجذر الناتج ($R^{\bullet}$) يتفاعل مع جذور ($HO^{\bullet}$) لتشكيل (ROH) ،

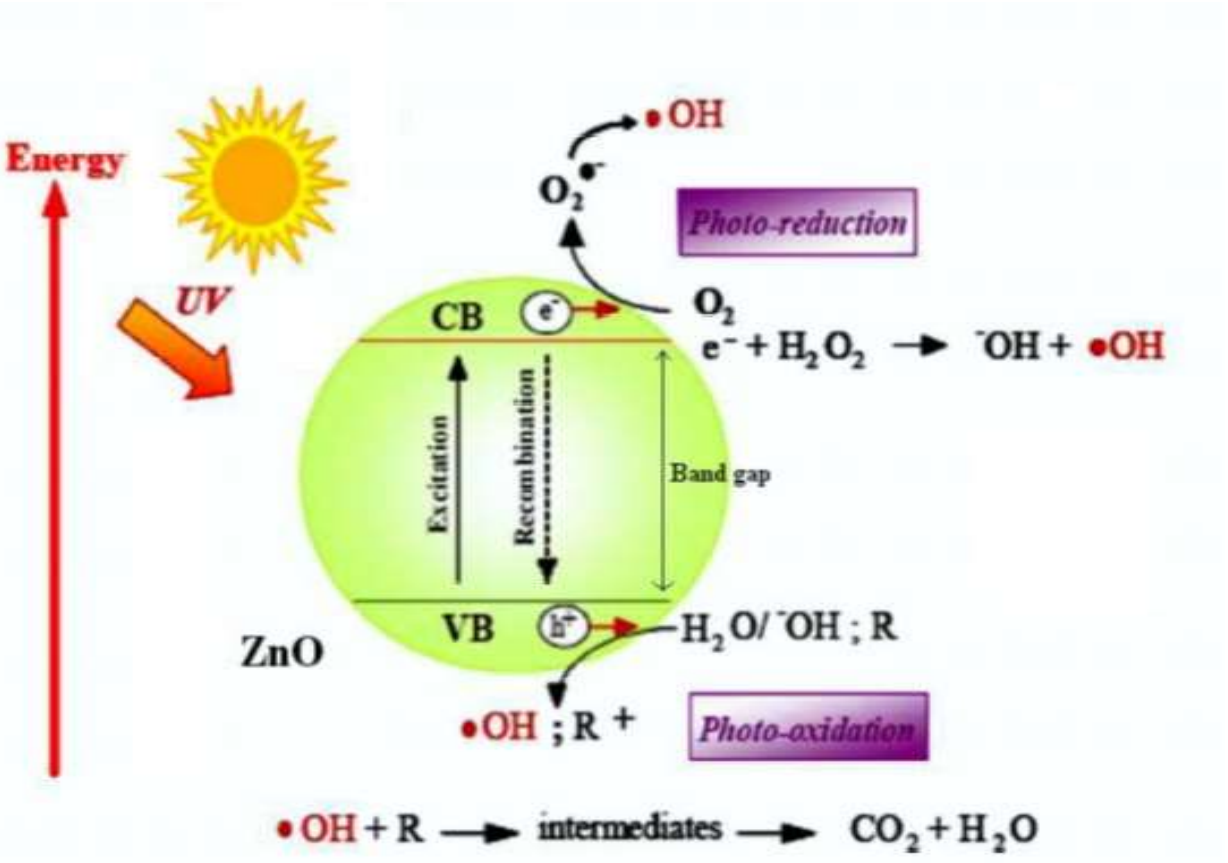
$$HO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow \quad ROH \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (27-1)$$

أو يمكن أن تشكل أنواع رباعي أوكسيد ، والتي هي غير مستقرة للغاية : [59]

$$R^{\bullet} + O_2 + {}^{\bullet} \rightarrow [ROOOOH] \rightarrow CO_2 + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (28-1)$$

HO_2

كل المركبات العضوية يمكن ان تتفكك بفعل تفاعل الأكسدة باستعمال أوكسيد الزنك تحت ضوء الشمس إلى ثاني أوكسيد الكاربون والماء . يبين الشكل (1-2) ميكانيكية التحفيز الضوئي [54].



شكل (1): ميكانيكية التحفيز الضوئي

المفاعل الضوئي **Photo reactor**

يتكون المفاعل الضوئي المستعمل من مصباح زئبقي متوسط الضغط Medium Pressure Mercury Lamp 400 Watt (MPML) موضوع داخل وعاء مصنوع من الكوارتز مزوّدُ بأنبوبين احدهما لدخول الماء يمتد إلى قاعِ الوعاء الحلقي للسَماح للماء للتَدَفُّق مِنْ قاعِ الأنبوب إلى الأعلى والأخر لخروج الماء وذلك لغرض تَبريد المصباح . ثم يوضع داخل دورق التفاعل الاسطواني المصنوع من زجاج بوروسيليكات ذي فتحتين الذي يوضع فيه محلول الصبغة ، إحدى هذه الفتحات

لأجل سحب عينات محلول الصبغة أثناء التشعيع , والفتحة الأخرى لإمرار غاز الأوكسجين (O_2) كما موضح بالشكل (2) . تمت المحافظة على ثباتية درجة الحرارة وذلك باستعمال حمام مائي دوار ذي درجة حرارة منظمة طيلة فترة التشعيع .

المفاعل الضوئي :-

هو المفاعل الحيوي الذي يشتمل على بعض الأنواع من مصادر الضوء لتوفير مدخلات الطاقة الضوئية للمفاعل أحيانًا يتم اختصاره إلى بي بي آر((PBR) .
بالإضافة إلى ذلك، يمكن رؤية بركة مفتوحة كمفاعل حيوي ضوئي، ولكن في الغالب يشير مصطلح المفاعل الحيوي الضوئي فقط إلى الأنظمة المغلقة، والأنظمة المغلقة على البيئة هي التي ليس لها تبادل مباشر للغازات والملوثات مع البيئة.[1] وفي هذه الأيام، تنمو بعض الكائنات الحية الإكستريموفيلية (الكائنات الحية التي يمكن أن تنمو في ظروف قاسية) في البرك المفتوحة. ومع ذلك، فإن العديد من الطحالب الدقيقة الأخرى تبشّر بتطور إيجابي لإنتاج مجموعة متنوعة هائلة من المركّبات.[2] كما يجب الحفاظ على المستنبتات الأحادية واستخدام المفاعلات الحيوية الضوئية المغلقة وذلك لزراعة أيضًا هذه الطحالب ومنتجاتها.[3][4] ويمكن وصف المفاعلات الحيوية الضوئية بالمغلقة،[5] وتم تصميم الأوعية المستنبتة المضيئة لإنتاج الكتلة الحيوية المراقبة من مستنبتات معلقة خلوية سائلة ضوئية التغذية. وتتمتع المفاعلات الحيوية الضوئية، على الرغم من تكاليفها، بالعديد من المزايا الكبرى التي تجعلها تتفوق على النظم المفتوحة. فهي يمكن أن[3]:

تمنع أو تقلل التلوث، ومن ثم السماح بزراعة الطحالب الممحوضة في المستنبتات الأحادية (المستنبت الذي يتكون من نوعٍ واحد فقط من أنواع الطحالب الدقيقة).

تقدم أفضل رقابة على الأوضاع الاستنباتية الحيوية (درجة الحموضة، شدة الإضاءة، ثاني أكسيد الكربون، درجة الحرارة.(

تمنع تبخر الماء،

تقلل عمليات فقد ثاني أكسيد الكربون بسبب تصاعد الغازات،

تسمح بتركيزاتٍ خلوية أعلى.

تسمح بإنتاج المواد الدوائية الحيوية المعقّدة، مثل تلك الموجودة في الطحالب المعطلة وراثيًا، في إطار شروط ممارسات التصنيع الجيدة(GMPconditions) ، وهي تقنية حيويةمعروفة باسم الزراعة الجزيئية [6]

من ناحية أخرى، تحتوي المفاعلات الحيوية الضوئية على العديد من العوامل المحددة، منها: التبريد والخلط والتحكم في تراكم الأكسجين والطاقة الحيوية. ونتيجة لذلك، فإن بناء وتشغيل هذه الأنظمة يحتاج إلى تكلفة أعلى من البرك. وتخضع أنظمة الجيل القادم الأرخص سعرًا للتطوير في الوقت الحالي، كما يعمل المهندسون على استغلال المنتجات الثانوية لإنتاج طحالب دقيقة جذابة تجاريًا. ويمكن العثور على لمحة عامة عن نظم الإنتاج في صفحة البحث الخاصة بمركز أبحاث وجامعة واجينيجن.(Wageningen UR)

Reference

1. E.A. AL–Hyali, O.M. Ramadhan and S.A. AL- Dobone, (2005), “Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH”, Raf. Jour. Sci., Vol. 16, No. 3, pp. 68-78.

2. U. Gurses, A. Danis and N. Canpolat, (1998), “Removal of some azo dyes from wastewater for using PAC as adsorbent”, 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Turkey.

3. L. Young and Yu Jian, (1997), “Ligninase-catalyzed decolorization”, Wat. Res.

4. E.A. Clarke and R. Anliker, (1980), “Organic dyes and pigments. In. The handbook of environmental chemistry”, Vol. 3, Part A, Anthropogenic Compounds, Hutzinger, O. [Ed], Spriner–Verlag, Heidelberg, 181–215.

5. G. Baughman and T.A. Perenich, (1988), “Fate of dyes in
6. aqueous systems : solubility and partitioning of hydrophobic
7. dyes and related compounds”, Environ. Toxicol. Chem., 7,
8. 183–199.

9. N.B. Hanny, (1976), “Treatise on solid state chemistry”, Vol.
10. 68, Surface II, p.
    a. 14.

11. M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik and Asif Matin, (2003), “Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economil viable material”, Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST).
12. Tamiz-Ud-Di Road Raqalpindi Cantt. Pakistan, E-mail: masud 92 pak@hotmail.com pp. 1-8.

13. T.A. Al–Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), “Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques”, Global Nest., The Int. J., 2, 3, 237–241.

14. F. Banat, S. Alasheh and L. Abu–Aitah, (2003), “Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metalions from aqueous solution” Abstracts from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1, pp.

15. R.F. McMeeking and D. Parking, (1116), “Cambridge structural database”, J. Chem. Inf. Compound Sct., Vol. 36, p. 746. .S. Anderson, W. Clegg and H.L. Anderson (1112), “Crystal structure of an azo dye rotaxane”, Pergamon Press, Oxford, p. 47.

16. Anon, (1171), “The colour index”, 4rd ed., Society of Dyers and
17. Colourists, English and American Association of Textile Chemists
18. and Colourists.

19. T. Papenfuhs, (1176), “Mixtures of azo methine and
20. diazomethine pigment”, Chem. Abst., Vol. 23.

21. T.A. Al–Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G.
22. Danis, (2000), “Removal of dyes from aqueous solutions by
23. adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column
24. techniques”, Global Nest., The Int. J., 2, 3, 237–241.

A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), “Removal of some
25. reaction dyes from textile processing wastewater using powdered
26. activated carbon”, Processing of the First International
27. Conference on Environmental Research and Assessment,
28. Bucharest, Romania, pp. 114–122.

29.H. Zollinger, (1961), “Azo and diazo chemistry aliphatic
30.and aromatic compounds”, Interscience, New York, pp. 10–18,
31.200, 216–219.

32.E.N. Abrahart, (1968), “Dyes and their intermediates”, Pergamon
33.Press Ltd, 1
34.st ed., Britain.

35.V. Rencanathan, (1995), “Phenolic azo dye oxidation by
36.laccase from pyricularia oryzae”, Amer. Soc. for Microbiology,
37.61, 12, 4374–4377.

38.T. Cannon and M. Cannon, (1994), “Dye plants and dyeing”,
39.The Herbert Press Ltd, London, Published in Association with
40.the Royal Botanic Gardens, p. 128.

41.T.K. Chung, (1983), “The significance of azo-reduction in the
42.mutagenesis carcinogenesis of azo dyes”, Mutation Res., Vol. 114,
43.No. 3, p. 269.

44.J.K. Lee, G. Park, S.K. Pyu and J.H. Kim,(2003), “Effect of
45.two-step surface modification of activated carbon on the
46.adsorption characteristics of metal ions in waste water II.

47.dynamic adsorption", Carbon Science, Vol. 4, No.1, pp.14-20.

48.R. Michael and D.W. Tim, (1999), "Synthesis of cyclodextrin
49.azo dye[3] rotaxane as a single isomer", Chem. Commun., pp.
50.1537-1538.

51.R.T. Morrison and R.N. Boyed, (1973), "Organic chemistry",
52.Allyn and Bucon, Inc., 3rd ed., Boston, pp. 750, 765, 772–773.

A. M. Samuel and B. Land Jerom, (1974), "Fundamental of
53.physical chemistry", 1st edition, London, p. 753.
54.28. R.N. Shreve, J.A. Brink and B.Jr, (1976), "Chemical Process
55.Industries", 4th ed., New York, pp. 163–166.

56.B. G. Ferrini and H. Zollinger, (1967), "Textile chemistry
57.studies. XV. Role of amino groups in fibers for the sorption of
58.anionic dyes: tests with amino and hydroxypolyproplene", Helv.
59.Chim. Acta., 50, 3, 897–906.

60.S. P. Nandi, P. L. Walker and Jr, (1971), "Adsorption of dyes
61.from aqueous solution by coals, chars, and active carbons", Fuel.,
62.50, 4, 345–366.

A. Hamza and M.F. Hamoda, (1980), “Industrial waste
63. conference”, Purdue university, Indiana, p. 151.

64. C.H. Robert, (1996), Class Notes, CE 4104 Water and
65. Wastewater Design, Virginia Tech., 37, 48.

I. Safarik, K. Nymburska and M. Safarikova, (1997),
66. “Adsorption of water soluble organic dyes on magnetic
67. charcoal”, J. Chem. Tech. Biotechnol., 69,1–4

68. G. I. Park, (2000), “Development of the removal technology
69. for toxic heavy metal ions by surface-modified activated
70. carbon”, KAERI/RR–2085/00, Korea Atomic Energy Research
71. Inst., Daejeon, Korea.

72. S.D. Lambert, N.J.D. Graham and C.J. Sollars, (1999), “Potential of inorganic adsorbents for dye adsorption and chemical regeneration”, 6th Intern. Conference on Environmental Science and Technology, Samos, Greece, 30August– 2 Septemper.

73.T.A. Al–Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis,
74.(2000), “Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption
75.on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques”,
76. Global Nest., The Int. J., 2, 3, 237–241.