

האוניברסיטה העברית בירושלים  
הפקולטה למתמטיקה ומדעי הטבע - המכון לכימיה

**” השפעת המים על ספיחה של תרכובות אורגניות  
על פני אורגנו-מונטמורילוניט ”**

**“Effect of water on the sorption of organic  
compounds onto organo-montmorillonite.”**

מוגשת ע"י  
פאינה בורשטיין

בהדרכה של ד"ר מיכאל בוריסובר, פרופ' שמואל יריב, פרופ' אורי מילגלרין,  
ד"ר זאב גרסטל

עבודת גמר לתואר מוסמך במדעי הטבע  
אדר תשס"ו 2006

## דף אישי

תודה רבה לנדז'דה בוחנובסקי, לודמילה צ'חנסקי ופרופ' יצחק לפידס.  
תודה רבה למנחים שלי שעזרו מאוד במשך העבודה.  
תודה רבה לבעלי האהוב אלכס על עזרתו הרבה במשך תקופה כל כך חשובה בחיי.

העבודה מוקדשת לאמא שלי לודמילה ז"ל  
שרצתה מאוד שאלמד ואצליח.

## **Abstract**

Organoclays produced by replacing the exchangeable inorganic cations on layer silicates with organic cations are known as effective sorbents for non-ionic compounds in aqueous solutions, comparably to many minerals and inorganic surfaces in which a hydrophilic environment prevents effective interactions between organic molecules and a sorbent. In our experimental studies, the effect of sorbent hydration on sorption of selected organic compounds, nitrobenzene, phenol and *m*-nitrophenol, was examined and compared on original Fisher bentonite and bentonite exchanged by *n*-hexadecyl-trimethylammonium (HDTMA) by 43% and 89% of the CEC. For that, synthesized sorbents were freeze-dried to have a low water content (~1%, according to the 105 °C dehydration test), and sorption of probe organic compounds on these dehydrated sorbents was measured and compared from water ("wet" sorbent) and from the inert solvent, *n*-hexadecane ("dry" sorbent). With increasing bentonite exchange by the HDTMA-cation, aqueous sorption of organic compounds was increased thus indicating an important role of organic coverage. By comparing different sorbates on one sorbent, both in water and *n*-hexadecane, it was shown that, according to ability to undergo the molecular interactions, studied sorbates followed a series: nitrobenzene < phenol < *m*-nitrophenol. Measured sorption isotherms in water are affected by solute-water interactions and by integral hydration effect on sorbed state interactions involving both organoclay (clay) and sorbate molecules. Thus, a delineation of the hydration effect on sorbed state interactions based on a comparison between sorption from water and from *n*-hexadecane needs accounting for differences in the solute-solvent interactions between water and *n*-hexadecane. The present work establishes the sorbent hydration effect on sorption interactions of selected probe organic compounds with a differently HDTMA (*n*-hexadecyl-trimethylammonium)-exchanged bentonite based on sorption isotherms determined in water (i.e. on wet sorbent) and in an inert solvent, *n*-hexadecane (i.e. on a "dry" sorbent). The effect of hydration on sorbate interactions in the sorbent phase is extracted from aqueous and *n*-hexadecane-based sorption isotherms, using a solute activity scale. Disappearance (or diminishing) of a hydration-induced suppressive effect on sorption correlates with an increasing potential of a sorbate to undergo molecular interactions (and to compete effectively with water for sorption sites).

## תקציר

אורגנו-חרסיות ידועות כסופחות יעילות לחומרים נוניונים ולא פולרים, לעומת מינרלים אחרים ומשטחים אי-אורגנים הידרופליים שלא יוצרים אינטראקציות בין המולקולות האורגניות לסופח, ולכן הן בעלות שימוש ביישומים סביבתיים רבים. מקבלים אורגנו-חרסיות בחילוף הקטיונים האי אורגנים בקטיונים האורגנים. על מנת לייעל את הטיהור של סביבות מזוהמות, חשוב להבין את השפעת המים על האינטראקציות בין הסופח לנספח.

בעבודה הנוכחית חקרנו את השפעת המים על הספיחה של שלוש מולקולות אורגניות ארומטיות נבחרות, שמחד הן מזהמות נפוצות ומאידך, הפולאריות שלהן עולה, *m*-nitrobenzene, phenol, nitrophenol בהשפעת הידרציה של הסופחים. סינטזנו שתי אורגנו-חרסיות בעלות דרגות חילוף של 43% ו-89% מקיבול היונים החליפים של מונטמורילוניט (Fisher bentonite) על ידי החלפה בין הקטיון החליפי נתון בקטיון ארוך השרשרת האליפטית הקסהדצילתרימתיל אמוניום (*n*-hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)). החרסיות יובשו בהקפאה כדי להקטין את כמות המים הספוחים (~1% לפי חימום ב-105 °C) וחקרנו את הספיחה של שלוש התרכובות הארומטיות. הספיחה נעשתה מתוך שני ממסים בעלי פולאריות שונה: מים (מייצגים ממס רטוב) והקסהדקאן שמייצג ממס ייבש (*n*-hexadecane). נסיונות מוקדמים הראו שבמשך הלילה בעירבוב יעיל מערכת הספיחה הגיעו לשווי משקל. עם העלייה בחילוף הקטיון החילופי ב-HDTMA ניתן לראות עלייה בספיחה של חומרים אורגנים ממים בגלל הכיסוי האורגני של החרסית. כאשר משווים ספיחה של שלוש המולקולות האורגניות על פני סופח מסוים משני הממסים (מים והקסהדקאן), רואים עלייה באינטראקציה המולקולרית: *m*-nitrophenol < phenol < nitrobenzene. באיזותרמות הספיחה ניתן להבחין בהשפעה של אינטראקציות בין מומס למים ביחד עם האינטראקציות שבין הפאזה הסופחת והמולקולות הנספחות. בנוסף קיימות אינטראקציות הידרופיליות וקשרי  $\pi$  שמתקבלים בין טבעת ארומטית ומישור החמצנים, ואינטראקציה אורגנופילית. הקורלציה האי-ליניארית של השפעת המים בפאזה סופחת מבוססת על השוואה בין ספיחה ממים ומהקסהדקאן ודורשת להסביר את השינויי באינטראקציות ממס-מומס שקיימת בממס מסוים. על השפעת המים בפאזה הסופחת ניתן היה להסיק ע"י שימוש בסקלת אקטיביות עבור איזותרמות ממים וגם על ידי המרה של ריכוז במים לריכוז בסקלת הקסהדקאן (*n*-hexadecane-based sorption isotherms) ע"י שימוש במקדם הנרי. כמו כן נעשתה השוואה של איזותרמות שנמדדו בממסים שונים ע"י שימוש בסקלת האקטיביות (של החומר המומס) תוך כדי התעלמות מהשינויים באינטראקציות ממס-מומס.

## תוכן הענינים

3	Abstract
4	תקציר
5	תוכן הענינים
7	1. מבוא
7	1.1 מינרלי חרסית
10	1.2 מינרלי סמקטיט
12	1.3 תפיחה
12	1.4 ספיחה של תרכובות אורגניות על-ידי מינרלי סמקטיט
14	1.4.1 ספיחה ראשונית ושניונית של תרכובות אורגניות על ידי מינרלי סמקטיט
17	1.4.2 חרסיות אורגנופיליות
20	1.4.3 חרסיות סופחות
21	1.4.4 אתרים ההידרופובים ואורגנופילים בחרסיות סופחות ואורגנופיליות
23	1.4.5 ספיחה שניונית מפאזה גזית ומתוך מים או ממסים אורגנים
26	2. מטרות העבודה
28	3. חלק ניסיוני
28	3.1 כללי
28	3.2 חומרים
30	3.3 שיטות עבודה
30	3.3.1 הכנת אורגנו-חרסית
	3.3.2 הכנת מערכות למדידות ספיחה של התרכובות האורגניות על ידי
31	החרסית הטבעית ושתי האורגנו-חרסיות (ד.ח. 43% ו- 89%) במים ובהקסהדקאן
32	3.3.3 מדידות אנליטיות
33	3.3.4 כרומטוגרפיה
34	3.3.4.1 כרומטוגרפיה גזית (GC)
34	3.3.4.2 כרומטוגרפיה נוזלית בלחץ גבוה (HPLC)
	3.4 אנליזה של השפעת מבנה מולקולת הנספח על אינטראקציות נספח-סופח.
35	היפוך תרמודינמי של נתוני ספיחה
35	3.4.1 חישוב של מקדמי חלוקה מנורמלים לממס לא-פולארי (אינרטי)

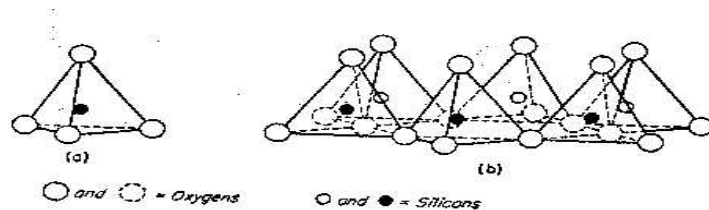
3.4.2	הפיכת האיזותרמה של ספיחה ממים לאיזותרמה של ספיחה	36
	מהקסהדקאן לפאזה סופחת ממוימת	
3.5	אנליזה תרמודינמית של השפעת הממס על האינטראקציות שבין החומר האורגני	
37	הנספח והסופח	
3.5.1	חישובי האקטיביות	37
3.5.2	חישוב של ריכוז מנורמל למסיסות	37
4	תוצאות ודיון	39
4.1	תנאי הניסויים	39
4.2	ניסויים מוקדמים לקביעת הזמן הדרוש להגיע לשיווי משקל במערכות השונות	39
4.3	איזותרמות ספיחה של פנול, ניטרובנזן וניטרופנול	45
4.3.1	השפעת הרכב המולקולות האורגניות הנספחות על ספיחתן על פני הסופחים השונים	
46	מתמיסת הקסהדקאן	
4.3.2	השפעת סוג הסופח על הספיחה של התרכובות האורגניות מתמיסת הקסהדקאן	48
4.3.3	השפעת סוג הסופח על הספיחה של התרכובות האורגניות השונות מתמיסה מימית	51
4.3.4	השפעת הממס (מים או הקסהדקאן) על הספיחה של התרכובות האורגניות	
53	הערכת אפקט ההידרטציה	
4.3.5	השפעת הרכב המולקולות האורגניות הנספחות על ספיחתן ממים	
62	על פני הסופחים השונים	
65	סיכום	
66	ביבליאוגרפיה	

## 1. מבוא

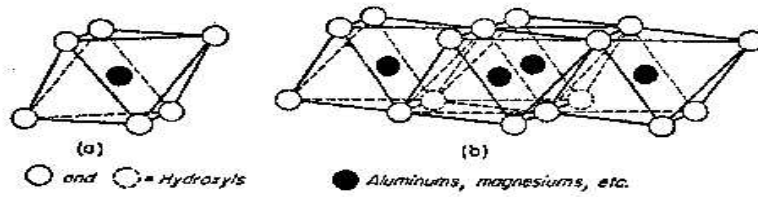
1.1 מינרלי חרסית (Grim, 1968; Van Olphen, 1977; Yariv and Cross, 1979, 2002)

הפרקציה החרסיתית במערכות הגיאולוגיות מורכבת מחלקיקים בעלי קוטר קטן מ-2 מיקרומטרים. היא מכילה מינרלים שונים כגון תחמוצות מגובשות או אמורפיות של סיליקה ושל מתכות כמו חמרן, ברזל ומנגן, מיוממות ואל מימיות, ומינרלים סיליקטים מגובשים במבנה שכבתי, המוגדרים כמינרלי חרסית. למינרלי החרסית שטחי פנים הנעים בין 20 ל-800 מ<sup>2</sup> לגרם. לכל מינרלי החרסית שטחי פנים פעילים, עשירים בקבוצות פונקציונאליות, ולכן תהליכים רבים הדורשים קטליזה, כמו חמצון חיזור, הידרוליזה וכו', מתקיימים על שטחי הפנים של מינרלי החרסית. בגלל היותם חלקיקים קטנטנים עם שטח פנים פעיל, הם עוברים בקלות תהליכי פפטיזציה ופלוקולציה ולכן אחראים לתכונות הקולואידיות של קרקעות וסלעי משקע, וכן של מוצרי תעשייה רבים. תהליכים רבים בעיקר תהליכי חילוף יונים ותהליכי ספיחה מתרחשים על גבי שטחי הפנים, ומכאן חשיבותם הרבה של מינרלי החרסית. תכונות קרקע חשובות כגון קיבול קטיונים חליפים, תלכוד ופיזור חלקיקי הקרקע, ותכונות אחרות, מושפעות מסוג מינרלי החרסית ומתכולתם בקרקע.

מינרלי החרסית הם מינרלים משניים השוקעים בתהליכי בלייה של מינרלי היסוד, אלומינו-סיליקטים או מגנזיום סיליקטים מגובשים, המכילים בעיקר צורן, חמרן, מגנזיום, חמצן ומימן, וגם ברזל ומתכות אחרות. השם חרסית בא לקבוצת מינרלי החרסית מהביטוי הגיאולוגי פרקציה חרסיתית משום שהם מהווים את קבוצת המינרלים החשובה שבפרקציה זו. למינרלי החרסית מיבנה שכבתי. כל שכבה היא צירוף של שני מיני לוחות: לוח טטרהדראלי, T, ולוח אוקטהדראלי, O (ציורים 1.1 ו-1.2).



ציור 1.1 הלוח הטטרהדראלי (a) טטרהדרון בודד, אטום צורן מוקף בארבעה אטומי חמצן; (b) צירוף טטרהדרים ליצירת לוח T. (עיגול לבן - אטום חמצן, עיגול שחור - אטום צורן)



**ציור 1.2 .** הלוח האוקטהדראלי (a) אוקטהדרון בודד, אטום מגנזיום או חמרן מוקף בששה אטומי חמצן; (b) צרוף אוקטהדרים ליצירת לוח של גיבסיט  $Al(OH)_3$  או ברוציט  $Mg(OH)_2$  (עיגול לבן - קבוצת ההידרוכסיל, עיגול שחור - אטום חמרן או מגנזיום).

הלוח הטטרהדראלי, T, הוא מצבור טטרהדרונים של סיליקה. בטטרהדרון - אטום צורן נמצא במרכז טטרהדרון של ארבעה אטומי חמצן. אחד החמצנים נמצא בקודקוד הטטרהדרון ושלושת הנותרים יוצרים את הבסיס. במבנה הלוח בסיסיהם של כלל הטטרהדרונים מונחים על מישור אחד הנקרא "מישור החמצנים". כל חמצן במישור זה משותף לשני טטרהדרונים, כך שכל בסיס נוגע בשלושת קודקודיו באחד מקודקודיהם של שלושה בסיסים נוספים. כל אטום במישור החמצנים קשור לשני צורנים ומהווה חלק של קבוצת סילוכסן, Si-O-Si.

הלוח האוקטהדראלי, O, מורכב מאוקטהדרונים של אלומינה (כמו בגיבסיט  $Al(OH)_3$  או מגנזיה (כמו בברוציט  $Mg(OH)_2$ ). באוקטהדרון - הקטיון המתכתי נמצא במרכז אוקטהדרון של ששה אטומים (חמצנים או קבוצות ההידרוכסיל). כל אוקטהדרון מונח על אחת מדפנותיו הניתחמת על ידי שלושה אטומים (חמצנים או הידרוכסילים). במבנה הלוח האוקטהדרונים קשורים זה לזה, כך שכל אטום (חמצן או הידרוכסיל) משותף לשלושה אוקטהדרונים. כל האטומים שבדפנות התחתונות של מצבור האוקטהדרונים נמצאים על מישור אחד, ואלה של הדפנות העליונות גם כן נמצאים על מישור אחד. שני המישורים הללו מקבילים זה לזה. במבנים של גיבסיט וברוציט כל אחד נקרא "מישור ההידרוכסילים".

כפי שהוסבר לעיל, הלוח האוקטהדראלי יכול להיות דמוי ברוציט או דמוי גיבסיט. במקרה הראשון, מכיוון שהמגנזיום הוא דו-ערכי, כל החללים שבין מישור ההידרוכסילים העליון והמישור התחתון מלאים, כדי לרוות את המיטען החשמלי. במקרה השני, מכיוון שהחמרן הוא תלת-ערכי, רק  $3/2$  מהחללים שבין מישור ההידרוכסילים העליון והתחתון מלאים, כדי לרוות את המיטען החשמלי. כלומר  $3/1$  מהחללים שיוצרים ההידרוכסילים הם ריקים. החללים הללו מעוותים את מיבנה שכבת החרסית, תופעה המביאה לשינויים בתכונות השכבה בין ברוציט וגיבסיט. מינרלי החרסית עם לוח אוקטהדרלי דמוי ברוציט נקראים תרי-אוקטהדרלים, ואלה שהם בעלי לוח אוקטהדרלי דמוי גיבסיט נקראים די-אוקטהדרלים.

בשכבות המאפיינות את מינרלי החרסית, לוחות הטטראדרים והאוקטאדרים אינם מופיעים באופן עצמאי אלא נצמדים ומתחברים זה לזה דרך אטומי החמצנים שבקודקודי הטטרהדרים, המחליפים



חלק מקבוצות ההידרוכסיל שבדפנות האוקטהדרים ליצירת שכבות האופייניות למינרלי החרסית. על בסיס התחברות זו מבחינים ב-2 קבוצות מבנה שונות, מינרלים מטיפוס TO או TOT, 1:1 או 1:2 בהתאמה, שכל אחת מהן כוללת מספר מינרלים.

טבלה מס 1.1: דוגמאות אחדות למינרלים (דיאוקטהדרלים וטריאוקטהדרלים) מטיפוסים TO ו-TOT (Newman and Brown, 1987).

### 1. מינרלים מטיפוס 1:1 (TO)

דוגמאות למינרלים דיאוקטהדרלים:

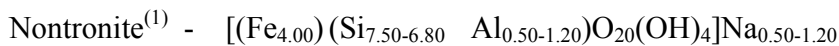
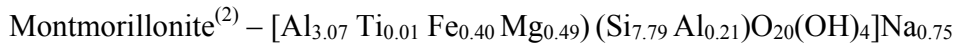


דוגמאות למינרלים טריאוקטהדרלים:

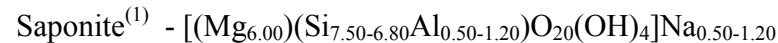
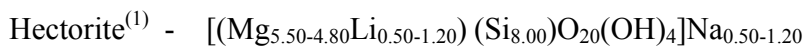
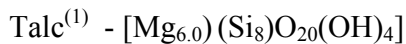


### 2. מינרלים מטיפוס 2:1 (TOT)

דוגמאות למינרלים דיאוקטהדרלים:



דוגמאות למינרלים טריאוקטהדרלים:



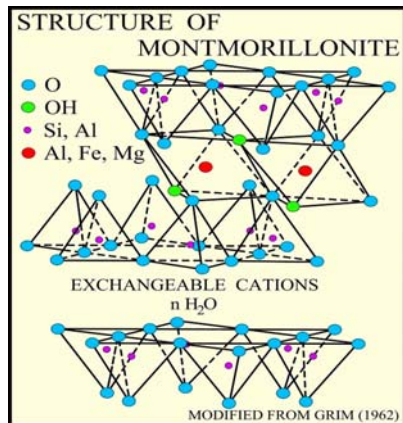
הערות:

(1) נוסחה כללית למינרל הנדון לפי הגדרה של האירגון הבין-לאומי לחקר חרסיות

(2) נוסחת הרכב כימי של מונטמורילוניט מאפטון ויומינג, ארה"ב (Wyoming bentonite) הדוגמה ששימשה בעבודת המחקר הנוכחית.

## 1.2 מינרלי סמקטיט (Grim, 1968; Van Olphen, 1977; Yariv and Cross, 1979, 2002)

העבודה הנוכחית נעשתה עם המינרל מונטמורילוניט, השייך לקבוצת מינרלי הסמקטיט. לפיכך נתעכב כאן בסעיף מיוחד לתיאור משפחת המינרלים הזאת עם דגש על המונטמורילוניט.



ציור 1.3 מבנה של מונטמורילוניט.

מינרלי הסמקטיט מורכבים משכבת TOT, דהיינו כל שכבה היא תוצר קונדנסציה של לוח אוקטהדראלי עם שני לוחות טטרהדראליים, מעליו ומתחתיו (ציור 1.3). דוגמאות למינרלי הסמקטיט (מונטמורילוניט, נונטרוניט, הקטורייט וספוניט) מובאות בטבלה מס. 1.1 עם הרכביהם הכימיים, כפי שנקבעו באנליזות של מינרלים טבעיים. הם שונים מהטלק והפירופיליט, שגם הם מינרלים המורכבים משכבות TOT, בכך שחלק מאטומי ה- $Si^{4+}$  הטטרדהדראליים מוחלפים בחילוף איזומורפי ב- $Al^{3+}$  וחלק מהקטיונים האוקטהדראליים

( $Al^{3+}$  או  $Mg^{2+}$ ) מוחלפים בחילוף איזומורפי בקטיונים בעלי ערכיות יותר נמוכה.  $Al^{3+}$  מוחלף בעיקר ב- $Mg^{2+}$  ו- $Mg^{2+}$  בעיקר ב- $Li^{1+}$ . חילוף איזומורפי זה גורם לקיום מטען חשמלי שלילי בשכבה הסיליקטית ולהצמדות קטיונים חליפים (בעיקר  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , ו- $Mg^{2+}$ ). הקטיונים הקטנים הללו הם קלי-תנועה ביחס לקושי התנועה של שכבות ה-TOT הגדולות. מכיוון שהכוחות הפועלים בין הקטיונים המתכתיים לבין שכבות החרסית הם אלקטרוסטטיים לתווך ארוך, הקטיונים הם ברי חילוף. כלומר, ניתן להחליפם בקטיונים אחרים בתהליך חילוף קטיונים.

את כמות הקטיונים ברי החילוף מגדירים בעזרת "קיבול קטיונים חליפים" (CEC). גודל זה מבוטא במילימול ל-1 או 100 גרם חרסית.

המשיכה האלקטרוסטטית שבין הקטיונים המתכתיים לבין שכבות הסיליקט השליליות מביאה לכך שהשכבות מסתדרות במקביל זו לזו והקטיונים החליפים נמצאים ביניהן לאיזון המטען (ציור 1.3). בין השכבות מתהווה איפה מרחב בעל תכונות כימיות ופיזיקליות מיוחדות הנקרא "מרחב בין-שכבתי". במרחב הזה פועלים כוחות שונים:

1. הקטיונים ברי החילוף נמצאים שם על מנת לסתור את מטעני השכבות וקושרים אותן למיבנה שיכבתי.

2. הכוחות הקושרים את הקטיון האי-אורגני (מתכתי) לאניון הסייליקטי השכבתי הם אלקטרוסטאטים (כוחות לתווך ארוך). על כן הקטיון המתכתי הוא בעל כושר תנועה בתוך המרחב הבין-שכבתי ובר-חילוף.
3. הקטיונים הללו יוצרים שדות חשמליים חיוביים.
4. מישורי החמצנים, המונחים האחד מול השני, יוצרים שדות חשמליים שליליים. כתוצאה מקיומם של שדות חיוביים סביב לקטיונים ושדות שליליים לצד מישורי החמצנים, חודרות מולקולות פולאריות אי-אורגניות ואורגניות אל תוך המרחב הבין שכבתי.

במצבם הטבעי מינרלי הסמקטיט מכילים מים במרחב הבין שכבתי. כמות המים משתנה בהתאם לנסיבות. היא גדולה כשמרטיבים את הסמקטיט ונעשית עוד יותר גדולה כשהסמקטיט מפוזר במים לסוספנזיה מימית. כשמיבשים את הסמקטיט כמות המים הבין-שכבתיים קטינה. היא פוחתת בעיקר כשמחממים את המינרל לטמפרטורות שמעל רתיחת המים. ככל שתעלה הטמפרטורה כמות המים הנשארת במרחב הבין שכבתי נעשית יותר קטנה.

בקצוות של שכבות TOT נמצאים קטיוני  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  ו- $H^+$  בלתי רוויים שמעניקים לקצוות הללו מטענים חיוביים או יוני  $O^{2-}$  ו- $OH^-$  שמעניקים להם מטענים שליליים. יונים שליליים או חיוביים נצמדים אל המטענים הללו, שיוצרים את "קשרי השבירה". המישורים שבקצות חלקיקי החרסית שעליהם מונחים המטענים הללו נקראים "מישורי קשרי השבירה". קשרי השבירה תורמים כ- 20% לחילופי היונים של הסמקטיטים.

מבחינים בין שטח הפנים הפנימי של הסמקטיט לשטח החיצוני. שטח הפנים הפנימי כולל גם את הפנים של כל המרחבים הבין-שכבתיים, דהיינו שווה לשטחם של כל מישורי החמצנים של החלקיק המוצק והוא 700-800 מ"ר לגרם חרסית. שטח הפנים החיצוני כולל רק את הפנים המקיפים את החלקיק מבחוץ. דהיינו מישורי החמצנים זה שבחלקו העליון וזה שחלקו התחתון של החלקיק, פלוס ארבעת מישורי קשרי השבירה, מימין, משמאל, מלפנים ומאחור החלקיק. שטח פנים חיצוני של הסמקטיטים הטבעיים הוא פחות מ-20% משטחם הפנימי (Grim, 1968).

### 1.3 תפיחה (Grim, 1968; Van Olphen, 1977; Yariv and Cross, 1979, 2002)

בחלקיק של מינרל חרסית סמקטיט (מונטמורילוניט) את המרחק שבין שכבות סמוכות (basal spacing) מודדים בעזרת דיפרקציה קרני X. המרחק הנימדד הוא המרחק בין מישור חמצנים תחתון של שכבה אחת למישור החמצנים התחתון של שכבה סמוכה. כאשר אין שום חומר בין שכבות ה-TOT והן נוגעות זו בזו, (או במילים אחרות גובה המרחב הבין שכבתי הוא אפס), המרחק ביניהן הוא 0.95-0.99 nm. במצב זה הסמקטיט מוגדר כממוטט (collapsed clay) והתהליך המסתיים במצב זה הוא התמוטטות.

תפיחה הוא תהליך שבו מינרל סמקטיט משנה את המרחק הבין-שכבתי מעל לגודל התחלתי של סמקטיט ממוטט (0.95 nm) כתוצאה מספיחה של מים ומולקולות פולאריות אחרות אל בין השכבות. עקב כושר סולווציה של הקטיונים החליפים, מים ומולקולות פולאריות אחרות חודרות אל בין השכבות. השכבות מתרחקות זו מזו וכך נוצר מרחב בין-שכבתי, מיוחד למינרלי הסמקטיט. במילים אחרות, מינרלי הסמקטיט תופחים בכיוון ניצב לשכבה. ספיחת המים לתוך החרסית תלויה ברטיבות ובלחץ אדי מים בסביבת המינרל. שינויי תפיחה יכולים להתרחש כתוצאה משינוי לחות האוויר. לחץ התפיחה מתייחס להפרש בין ריכוזי היונים בתוך מרחב בין שכבתי ובתמיסות חיצוניות והפרש באנרגיה פוטנציאלית של המים בתמיסות האלה.

תפיחה יכולה להתרחש במים ובסולוונטים אורגנים, והיא נקבעת כאיזון בין כוחות משיכה חשמליים שבין הקטיונים החליפים והשכבות הסיליקטיות השליליות מחד, ומאידיך מכוחות הדחייה שבין שכבות TOT סמוכות. כוחות הדחייה מאפיינים אינטראקציה אלקטרוסטטית בין שכבות שטעונות שלילית.

### 1.4 ספיחה של תרכובות אורגניות על-ידי מינרלי סמקטיט (Grim, 1968; van Olphen, 1977; Yariv and Cross, 1979, 2002; House, 2001; Weiss, 1963; Izumi, 1992)

למינרלי סמקטיט יש כושר ספיחה של יונים ומולקולות אורגנים. מחקר הספיחות של חומרים אורגנים על ידי חרסיות העסיק רבות את החוקרים במשך שנים רבות. מאחר שהחרסיות הן מחליפי קטיונים, המחקרים הראשונים עסקו בספיחת קטיונים אורגנים במנגנון חילוף יונים. במחקר ראשון בנושא שנעשה ע"י Ensminger ו-Gieseking (1941) נמצא שהקטיונים האורגנים נספחים אל תוך המרחב הבין שכבתי של הסמקטיט במנגנון של חילוף קטיונים ומשפיעים על מבנהו ועל תכונותיו. בהמשך נחקרו ספיחות של מולקולות פולאריות ולא פולאריות למונטמורילוניט. עקב כושר התפיחה של המינרל הוא מסוגל לספח מולקולות אורגניות אלה אל תוך המרחב הבין-שכבתי.

כפי שנאמר לעיל, ספיחת הקטיונים האורגניים על ידי מינרלי סמקטיט מתקיימת במנגנון של חילוף קטיונים. גם את כמות הקטיונים החליפים האורגניים, בדומה לקטיונים החליפים האי-אורגניים מתארים בעזרת מילימול ל-1 או ל-100 גרם חרסית. לעומתם, המולקולות האורגניות הפולאריות נספחות באינטראקציות פולאריות עם עמדות פונקציונאליות שעל פני החרסית, הן על שטח הפנים החיצוני (למשל קשרי השבירה) והן אל תוך המרחב הבין-שכבתי. מולקולות אורגניות שהן תורמות או קולטות פרוטונים נספחות תוך יצירת קשרי מימן עם עמדות קולטות או תורמות פרוטונים, בהתאמה. חוקרי החרסיות נוהגים לכנות תולדות אלה של החרסיות עם החומרים האורגניים בשם "קומפלקסים אורגנו-חרסיתיים" (להבדיל מקומפלקסים קואורדינטיביים הנוצרים במרחב הבין-שכבתי או על קשרי שבירה בין יונים מתכתיים וליגנדות אורגניות). התולדות האורגניות של מונטמורילוניט מכונות "קומפלקסים אורגנו-מונטמורילוניט".

הקומפלקסים האורגנו-מונטמורילוניט המתקבלים בדרך זו, מתחלקים לשתי קבוצות:

(א) – קומפלקסים עם קטיונים אורגניים, כמו קטיוני האמוניום  $R_3NH^+$ . הספיחה הזאת מתקיימת במנגנון חילוף קטיונים. הקטיון האורגני תופס את עמדת חילוף הקטיונים שבחרסית במרחב הבין-שכבתי ועל קשרי השבירה (exchange position) והקטיון האי-אורגני משתחרר מהחרסית. הקשר הקיים בין המונטמורילוניט והקטיון האורגני הוא אלקטרוסטטי עם תרומה של קשר ואן-דר-וואלסי בין החלק הבלתי פולארי של הקטיון האורגני ומישור החמצנים של שכבת TOT. בדרך כלל, בזכות התרומה הואן-דר-וואלסית, התלויה באורך השרשרת האליפטית, הקשר הזה חזק. והוא נעשה יותר חזק ככל שהשרשרת האליפטית מתארכת (Boyd, et al., 1991).

(ב) – קומפלקסים עם מולקולות אורגניות פולאריות כמו מולקולות כוהליות. המולקולה הפולארית האורגנית תופסת את מקום המים במרחב הבין-שכבתי של המונטמורילוניט. ביצירת הקומפלקסים הללו הקטיון האי-אורגני אינו משתחרר. הקשר הקיים בין המונטמורילוניט והמולקולה האורגנית הוא בדרך כלל חלש, כפי שאפשר להיווכח מן האופי הלאבילי של הקומפלקסים הללו; מתוך קומפלקס כזה אפשר להחליף בקלות מולקולה אורגנית מסוג אחד במולקולה אורגנית אחרת על ידי שטיפה חוזרת של החרסית עם התרכובת האורגנית השניה, במידה והיא נוזלת, או עם תמיסה שלה בממס אורגני (Yariv and Cross, 1979, 2002).

תכונות הספיחה של תרכובות אורגניות על ידי מינרלי סמקטיט ישתנו לחלוטין כתוצאה מהחלפת הקטיון האי-אורגני שמלכתחילה נמצא במרחב הבין-שכבתי, בקטיון אורגני. חרסיות כאלה ידועות בשמן הכללי "אורגנו-חרסיות" (organo clays). כיום ידועים שני סוגים של אורגנו חרסיות הנפוצים בתעשיות רבות לטיהור, מילוי, ג'לציה, ולצרכים נוספים. 1. אלה המכילות קטיון אמוניום רביעוני עם שרשרת אליפטית ארוכה אחת או עם שתי שרשרות, ידועות כ"חרסיות אורגנופיליות" (organophilic clays). 2. אלה המכילות קטיון אמוניום רביעוני עם שרשרות אליפטיות קצרות ובנוסף קבוצות ארומטיות, ידועות כ"חרסיות סופחות" (adsorptive clays). בסעיפים הבאים נדון עליהם בהרחבה.

התעשייה החשובה ביותר כיום המשתמשת באורגנו-חרסיות היא התעשייה הפלסטית. שם מקובל לקרוא לאורגנו חרסיות בשם "ננו-חרסיות". בתעשייה ההיא משתמשים בהם כמלאנים (fillers) ובכך הם תורמים לקשיות התוצר. כמו כן הם משמשים רבות בתעשיות הקוסמטיקה, התרופות, שמנים, צבעים, חומרי הדברה, ולטיהור מים.

השימוש באורגנו-חרסיות לטיהור מי-ביוב, מי-שפכין ומי-קולחין נעשה חשוב בשנים האחרונות. הם מספחים מצויינים של פסולת דלקים, חומרי הדברה וכו'. הם גם משמשים לטיהור גזים תעשייתיים מחומרים רעליים ולכן מיישמים את זה ביצירת טכנולוגיה לטיהור המים והאוויר למשל בתור עמודות (liners) (Beall, 1985; Smith and Jaffe, 1994). Faschan ועוזריו (1996) פתחו מודל המתאים לתיאור ספיחת פסולות רעילות המכילות 1,2 Dichlorobenzene ו- Nitrobenzene. ניתן לקבור את האורגנו-חרסיות במעמקים, ושם עם בקטריות החומר האורגני עובר דיאגנזה ביולוגית ובעקבותיה דיאגנזה גיאותרמית. חומציות שטח הפנים של החרסיות היא מיוחדת במינה. פני החרסית מכילים בעת ובעונה אחת עמדות עם חומציות של ברונשטט (proton donors) ועמדות עם חומציות של לואיס (electron pairs acceptors). כמו כן הם מכילים עמדות בסיסיות (electron pairs donors and proton acceptors). העמדות הללו, בנוסף לעובדה שהם אתרי ספיחה נפלאים, משמשים כקטליזטורים לפירוק החומרים האורגנים.

#### 1.4.1 ספיחה ראשונית ושניונית של תרכובות אורגניות על ידי מינרלי סמקטיט

החלפת הקטיון האי-אורגני המקורי של הסמקטיט בקטיון אורגני, הופכת אותו למספח יעיל של מולקולות לא פולאריות, או כאלה שהן פולאריות במידה קטנה (Sheng et al., 1996, 1997; Hermosin et al., 1993, 1995; Socias-Viciano et al., 1998). נהוג לכנות את הסינתזה של האורגנו-חרסית, דהיינו את תהליך חילוף הקטיון האי-אורגני בקטיון האורגני, בשם "ספיחה ראשונית" (primary adsorption). את הספיחה של מולקולות פולאריות ולא פולאריות על ידי האורגנו-חרסית נהוג לכנות בשם "ספיחה שניונית" (secondary adsorption).

החלפת הקטיון האי-אורגני בקטיון האורגני נעשית בדרך כלל בסוספנזיות מימיות (Sheng et al., 1999; Xu and Boyd 1995, 1997). התהליך הזה הוא סימולטני משום שהקטיונים האורגנים הם הידרופובים ושואפים להתרחק מהמים. כשהם עוברים מהפאה המימית לפאות החרסית השאיפה הזאת מתמלאת. כמו כן, הקטיונים האי-אורגנים שואפים להגדיל את ספירת ההידרטציה וזה קורה לאחר שעברו לפאה המימית. במרחב הבין-שכבתי הקטיון האורגני שוכב כך שמרכז המטען החיובי שלו ייצמד למטען השלילי שבמישור החמצנים. בו בזמן נוצרים קשרי ואן-דר-ואלס בין מישור החמצנים והשרשרות האליפטיות. אם הקטיונים האורגנים הנספחים הם אמוניום ראשוני, שניוני או

שלישוני, הם יוצרים הידראטים בקשרי מימן עם מולקולות מים, שבהם פרוטונים של קבוצות אמוניים נתרמים לאטומי חמצן של המים. הידרטציה מסוג זה ידועה כ"הידרטציה הידרופילית". קבוצת אמוניים רביעוני אינה עוברת הידרטציה הידרופילית אלא שוברת את מיבנה המים סביבה. בתמיסה מימית של מלחי אמוניים רביעוני מולקולות המים יוצרות קשרי מימן זו עם זו כך שנוצר אשכול חלול של מים, שבתוכו יושב קטיון האמוניים הרביעוני. במבנה זה החמצנים של אשכול המים מכוונים אל קבוצות הפחמימנים, מבלי שנוצר קשר לתווך קצר בין התרכובת האורגנית והמים. כנראה שמיבנה דומה נוצר במרחב הבין-שכבתי בראשית הטיפול עם יון האמוניים כשהחרסית עדיין מכילה מים. הידרטציה מסוג זה ידועה כ"הידרטציה הידרופובית".

ג'ורדן ידוע כחלוץ במחקרים של תכונות האורגנו-חרסיות (Jordan, 1945, 1949a,b). כבר בשנות הארבעים של המאה הקודמת הוא מדד נפחים של גילים כפי שנתקבלו מאורגנו-מונטמורילוניט שבהן הקטיון החליף היה קטיון אמוניים ראשוני. לקבלת הגיל יש להתפיח את האורגנו-חרסית בסולוונט אורגני, הנספח במנגנון ספיחה שניונית אל תוך המרחב הבין שכבתי האורגנופילי. הוא מצא שהגילציה (קבלת גיל) תלויה באורך השרשרת האליפטית של קטיון האמוניים. גיל ייווצר רק אם השרשרת האליפטית של קטיון האמוניים תכיל 12 פחמנים או יותר. אורגנו-מונטמורילוניט עם קטיונים שבהם יון אמוניים מכיל שרשרות קצרות מ-12 אטומי פחמן, לא יעברו גילציה באותם תנאים. הוא מדד את השפעת הסולוונט האורגני על נפח הגיל, דהיינו על שיעור התפיחה וקבע שנפח הגיל (שיעור התפיחה) גדל עם הקבוע הדיאלקטרי של הסולוונט האורגני. נראה שהחומרים בעלי היכולת הטובה ביותר להתפיח את האורגנו-מונטמורילוניט הם נוזלים שבו זמנית יש להם פולאריות גבוהה מחד ואופי אורגנופילי מאידך.

במקרה של טעינת המונטמורילוניט לשיעור של קיבול היונים החליפים עם קטיון אמוניים ראשוני בעל שרשרת של 18 פחמנים, הגודל הכללי של השרשרות האליפטיות אינו מספיק בכדי לכסות את כל שטח מישורי החמצנים עם שתי שכבות פחמימניות. על מנת שתתקיים ספיחה שניונית של סולוונט לא פולארי, כמו פחמימן, ושהחרסית תתפח, יש להוסיף למערכת נוזל אורגני נוסף שהוא פולארי, כמו אלכוהול, אסטר, קטון או אלדהיד. ג'ורדן נימק את השפעת הסולוונט הפולארי בכך שהוא חודר אל המרחב הבין-שכבתי ומכסה את אותו חלק של מישור החמצנים שנשאר חשוף מהשרשרות האליפטיות. עטיפת אותם אזורים חשופים במישור החמצנים בתרכובת האורגנית הנלווית, הופכת גם אותם לאורגנופילים, בדומה לאורגנופיליות של האזורים שכוסו בשרשרות האליפטיות.

ג'ורדן חקר את האורגנופיליות של קומפלכסים של מונטמורילוניט עם קטיון אמוניים רביעוני בעל שתי שרשרות אליפטיות ארוכות, מתוך הארבע. הקומפלכסים הללו תופחים מייד בתוך סולוונטים פחמימנים ללא כל תוספת של תרכובת פולארית. פיזור קומפלכסים אלה בטולואן מתקיים במהירות ובאופן מוחלט, בניגוד לפיזור האיטי והחלקי של האורגנו-חרסית של מונטמורילוניט עם אמוניים ראשוני ושרשרת אליפטית אחת. ג'ורדן הסביר את ההבדל בהתנהגות בין אורגנו-חרסית עם אמוניים

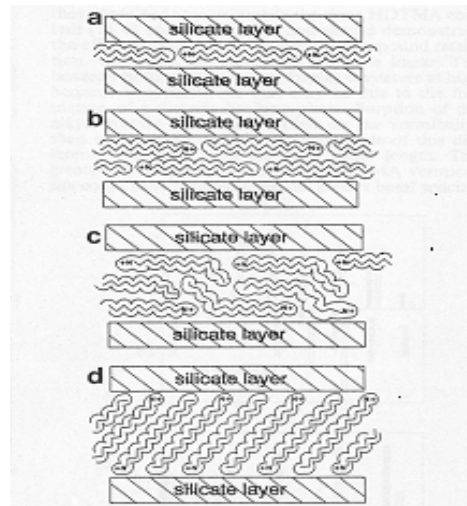
רביעוני ושתי שרשרות אליפטיות ארוכות מתוך הארבע ואורגנו-חרסית עם אמוניום ראשוני ושרשרת אליפטית ארוכה אחת ויחידה, במידת הכיסוי של מישור החמצנים של החרסית. במקרה הראשון הוא מכוסה כליל אך במקרה השני נותרים עליו אזורים חשופים מפחמימנים. חוקרים אחרים מייחסים גם חשיבות לעובדה שבמקרה האחרון קטיון האמוניום הראשוני עם הקבוצה ( $\text{NH}_3^+$ ) שהיא פרוטון-דונור, מקנה למרחב הבין-שכבתי תכונות הידרופיליות, מה שלא קיימות במקרה הראשון עם קטיון האמוניום הרביעוני, שאינו פרוטון דונור או אקצפטור (Yariv and Cross, 2002).

לסיום סעיף זה נזכיר ספיחה ראשונית של בנזן על-ידי מונטמורילוניט טבעי בהשוואה לספיחתו השניונית על-ידי אורגנו-מונטמורילוניט רווי בהקסא-דקאן-מתיל-אמוניום. הספיחה מפאזה גזית נעשתה על פני חרסיות יבשות. במקרה הראשון הספיחה לא הייתה לינארית אלא קיימה את עקומת לנגמיר ובמקרה השני קיימה את עקומת פרוינדליך. במקרה השני הספיחה הייתה לאין-שעור גדולה בהשוואה לספיחה במקרה הראשון. התוצאות הללו הראו שמנגנוני הספיחה של בנזן בפאזה גזית שונים בשני המקרים (Lizhong and Yuhong, 2002).



## 1.4.2 חרסיות אורגנופיליות

ציור 1.4 מתאר את הסידור של קטיוני N-אלקיל-אמוניום בעלי שרשרת ארוכה בתוך המרחב הבין שכבתי במינרלי סמקטיט. כפי שיוסבר בסעיף 1.4.4 מישור החמצנים במידה רבה הוא הידרופובי. לפיכך השרשרת הפחמימנית תשאף להיצמד אל מישור החמצנים. בהתאם לכמות קטיון האמוניום הספוח ובהתאם לאורך השרשרת, מתקיימת שכבה אחת או שתי שכבות של הקטיון מקבילות למישור החמצנים. זה קורה במונטמורילוניט. במידה והחילוף האיזומורפי הטטראהדראלי הוא גדול, ההידרופוביות של מישור החמצנים יורדת וההידרופיליות מתגברת. במקרה זה השרשרת האליפטית אינה בהכרח נצמדת למישור החמצנים אלא נמצאת בשיפוע ממנו. זה בדרך כלל קורה בוורמיקוליט, שהוא, בדומה למונטמורילוניט, בעל מבנה שכבתי אבל מטען וקבול יונים חליפים יותר גבוה.



ציור 1.4 הסידור של קטיונים N-אלקיל-אמוניום במרחב הבין-שכבתי של מינרלי סמקטיט:  
חד שכבה (1.37 nm),

דו שיכבה (1.77 nm),

שיכבה פסאודו-טרימולקולרית (2.17 nm),

קומפלקס סמקטיט-פרפיני עם השרשרות בשיפוע ביחס למישור החמצנים (>2.2 nm)  
(Jaynes and Boyd, 1991).

בתעשייה מקובל היום להחליף את הקטיונים האי-אורגנים שבחרסית הטבעית בקטיוני אמוניום אורגנים רביעונים מהסוג  $[(CH_3)_3NR']^+$  או  $[(CH_3)_2NR'R'']^+$  בהם R' ו-R'' הם מתמירים אליפטים ואליפטים או ארומטים, בהתאמה. ספיחה ראשונית של קטיון אמוניום ראשוני, שניוני או שלישוני, במנגנון חילוף-קטיונים תלויה ב-pH של המערכת. לעומת זאת, הספיחה של קטיון

האמוניום הרביעוני במנגנון זה איננה תלויה ב-pH של המערכת. בהתאם, קטיונים אמוניום רביעונים אינם פרוטון-דונורים או אקצפטורים ואינם יוצרים קשרי מימן עם פרוטון-אקצפטורים או דונורים במרחב הבין-שכבתי (Janes and Boyd, 1991; Lagaly, 1995, Boyd et al., 1988, Chiou et al., 2003)). לכן הקטיונים הללו אינם הידרופיליים ואינם תורמים להידרופיליות של המרחב הבין-שכבתי, בניגוד לקטיונים האי-אורגנים או ליוני האמוניום הראשוני, השניוני והשלישוני. האורגנו-חרסית הנפוץ ביותר בתעשייה ידוע בשמו המסחרי "בנטון 34". מקבלים אותו על ידי חילוף קטיון נתרן במונטמורילוניט הטבעי בקטיון האמוניום האורגני דימתיל-דיאוקטאדציל-אמוניום.

באיזותרמת ספיחה של הקסה-דקאן-תרימתילאמוניום (HDTMA) בסוספנזיה מימית ניתן להבחין בארבעה שלבים. בשלב הראשון – כשכמות האמוניום קטנה, קיים חילוף קטיוני וספיחה של הקטיון האורגני בעל שרשרות ארוכות אל בין שכבות החרסית וגידול טקטואידים (טקטואיד הוא חלקיק המורכב ממספר לוחיות מקבילים זה לזה). בשלב זה לוחיות החרסית עדיין שומרות על מטען שלילי גבוה ודוחות זו את זו. אלא שהקטיון האורגני הגדול שובר את סטרקטורת המים הבין-שכבתיים ומולקולות חופשיות של  $H_2O$ , שהן פעילות יותר מאשכולות דמויי קרח של מים נוזליים, מגשרות בין לוחיות מקבילות של חרסית באמצעות יצירת קשרי מימן עם אטומים ממישור החמצנים (Heller- Kallai and Yariv, 1981). בשלב שני – כשכמות האמוניום גדילה במקצת, מתקיימת ספיחת HDTMA על פנים חיצוניות של החרסית ואיפוס חלק מן המטען השלילי של קצוות הלוחיות. בשלב זה נוצרים קשרי ון-דר-ואלס בין שרשרות המקיפות את הטקטואידים המביאים לאגרציה הידרופובית ביניהם וקבלת פלוקים. בשלב שלישי – עם עלייה בכמות HDTMA עד שריכוזו זהה לקיבול הקטיונים החליפים (CEC), מטען הלוחיות הוא אפס והדחייה האלקטרוסטטית שבין הפלוקים מתבטלת. פלוקים מתחברים ביניהם לתת אגרגטים גדולים. בשלב רביעי – הוספת עודף מלח האמוניום, שהוא חומר פעיל שטח (surfactant-salt) מביאה לספיחה אורגנופילית של עודף קטיון מה שהופך את המטען על פני שטח הלוחיות ועל הקצוות לחיובי, וכך מתחדשת הדחייה האלקטרוסטטית בין החלקיקים וזה מעלה את דרגת הדיספרסיה של האורגנו-מונטמורילוניט (Yariv and Cross, 2002).

הספיחה השניונית על ידי חרסיות אורגנופיליות מתרחשת כתוצאה מאינטראקציות ואן-דר-ואלס בתוך המרחב הבין-שכבתי בין המולקולות הנספחות והשרשרות האליפטיות של יוני האמוניום שהובאו לשם בספיחה הראשונית.

מאחר ובחרסיות אורגנופיליות השרשרות מכסות את מישור החמצנים, יהיה השדה החשמלי המושרה על פני החרסית ממוסך בשארית האורגנופילית של הקטיון האורגני, וכתוצאה מזה, לא תתקיימנה אינטראקציות פולאריות או קשרי מימן בין מולקולות מים ומישורי החמצנים וקלות

הדהידרטציה של החרסית האורגנופילית גדילה. חוקרים אחדים סבורים שבחרסיות אורגנופיליות השרשרות האליפטיות יוצרות פאזה אורגנית דו-מימדית שמתנהגת כסולונט בזמן התחלקות המומסים האורגנים בין המים והחרסית. ואכן מחקר האורגנופיליות זהה למחקר שמשמשים בו להתחלקות תרכובת אורגנית בין שני ממסים. למשל, קורלציה לינארית נמצאה בין  $K_{ow}$  ו- $K_{om}$  כאשר  $K_{ow}$  הוא מקדם התחלקות של מומס אורגני בין אוקטנול ומים ו- $K_{om}$  הוא מקדם התחלקות של אותו מומס בין אורגנו-חרסית ומים (Sheng et al., 1996; Faschan et al., 1996; Dentel, 1998).

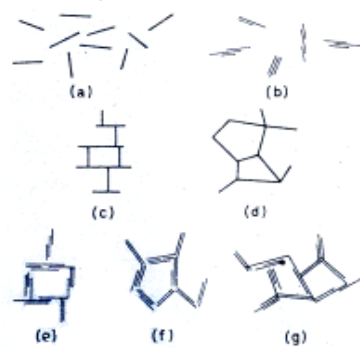
קיים יחס הפוך בין מסיסות התרכובות האורגניות במים ותכולת הספיחה שלהן על ידי חרסיות אורגנופיליות. כמו כן, קיים יחס ישר בין כמות קטיון האמוניום שנספחה בספיחה הראשונית ותכולת הספיחה של התרכובות האורגניות הנספחות בספיחה שניונית (Hermosin et al., 1995, 1993; Socias-Viciano et al., 1998; Sheng et al., 1997, 1998, 1999, 2000). גם גודל הקטיון האורגני משפיע על ספיחה שניונית של חומרים נוניונים. ככל שהשרשרת של הקטיון האורגני תהיה יותר ארוכה הספיחה השניונית תהיה יותר גבוהה (Xu and Boyd, 1995).

אורגנו-חרסיות מתפזרים בממסים אורגניים ונותנים דיספרסיות יציבות (Hanley et al., 2003). דיספרסיה של אורגנו-מונטמורילוניט עם קטיון אורגני בעל שתי שרשרות פחמימניות ארוכות dimethyldioctodecylammonium בממס האורגני טולואן נחקרה באמצעות small angle neutron scattering (SANS). נמצאו קלסטרים שהיו מורכבים משלוש עד שש לוחיות (platelets) של המונטמורילוניט עטופות בממס (Lagaly and Dekany, 2005). גודל הקלסטר נקבע לפי כמות קטיון האמוניום הספוח בחרסית.

אחד התפקידים החשובים של האורגנו-חרסיות בתעשייה הוא יצירת הגלים. להלן נסביר את מנגנון היווצרותם מחרסיות אורגנופיליות בתוך סולוונטים אורגניים. במערכת אורגנו-חרסית – נוזל אורגני, מבחינים בין שני מצבים, (א) תמיסה קולואידית או סוספנזיה (ב) גיל. בסוספנזיה, או בתמיסה הקולואידית מרבית הנוזל הוא נייד. אבל בחלקו, זה שספוח לחלקיקים המפוזרים, הוא נייד. חלקיקי החרסית המפוזרים נעים בתנועה אקראית בנוזל הנייד. חלקיקי חרסית מתנגשים בעקביות ביניהם. באתרים מועדפים ההתנגשות תביא להתלכדותם לפלוקים, שהם צברים של חלקיקי חרסית. כשנוזל נילכד בפלוק (intercalated) הוא מאבד את ניידותו והופך לנייד.

מנגנוני התחברות הלוחיות בסוספנזיות של מונטמורילוניט והמבנים האפשריים מתוארים בצוור 1.5. ידועים שני מצבי פלוקולציה שנקראים "בית ספרים" (book-house) ו-"בית קלפים" (card-house). שני המצבים האלה קיימים בריכוז גבוה של פלוקים בשלב של שקיעה (sedimentation). בשקיעה אינטנסיבית הנוזל שבין הפלוקים יסתדר או במצב נייד (סול) או במצב נייד (גיל צמיגי). במצב סול רק

חלק מן הנוזל ניח בתוך הפלוק אך ברובו הוא נייד ויוצר את הפזה המפזרת של המערכת. מצב של גיל יתקבל כשאגרנט של פלוקים ולוחיות TOT קשורים זה לזה מתחתית המערכת ועד לשכבה העליונה כמו רשת אחת, וכל מולקולות הנוזל כאילו לכודות ברשת של האגרנט הזה, במצב ניח ובלתי נייד. על מנת ליצור מבנה כזה צריכים להתקיים שני דברים: אדהזיה חזקה של מולקולות הנוזל לחלקיקי האורגנו-חרסית וקוהזיה חזקה בין החלקיקים. ככל שהאדהזיה תהיה חזקה יותר בין מולקולות הנוזל וחלקיקי האורגנו-חרסית, כך הגיל יהיה יותר יציב. המצב הזה יכול להשתנות בהשפעת הלחץ ויציאת נוזל מהמצב הניח למצב נייד. כשדוחסים את הגיל נוזל יוצא והנפח קטן. מתקבלת משחה דביקה שבה הפלוקים קטנים ובהם משתנה הסידור השכבתי של החרסית, חלק ה-house book שבפלוקים עולה וחלק ה-card house יורד (Yariv and Cross, 1979; van Olphen, 1977).



(from van Olphen, 1977)

ציור 1.5 מודלים של התחברות לוחיות בסוספנזית חרסית כאשר :

- a. בדיספרסיה (בפיזור)
  - b. התחברות לוחיות face-to-face ויצירת טקטואידים (tactoids)
  - c. התחברות לוחיות edge-to-face ויצירת בית קלפים (card house)
  - d. התחברות לוחיות edge-to-edge ויצירת בית קלפים (card house)
  - e. התחברות טקטואידים edge-to-face ויצירת בית ספרים (book house)
  - f. התחברות טקטואידים edge-to-edge ויצירת בית ספרים (book house)
  - g. התחברות טקטואידים edge-to-face ו-edge-to-edge ויצירת בית ספרים (book house)
- c, d : מבנה "בית קלפים" card house  
e, f, g : מבנה "בית ספרים" book house

### 1.4.3 חרסיות סופחות

מנגנון הספיחה השניוני של תרכובות אורגניות על ידי מונטמורילוניט רווי בקטיוני אמוניום רביעוני קטנים, כמו טטרא-מתיל-אמוניום,  $[N(CH_3)_4]^+$ , טטרא-אתיל-אמוניום,  $[N(C_2H_5)_4]^+$ , או טרי-מתיל-פניל-אמוניום,  $[N(CH_3)_3(C_6H_5)]^+$ , שונה ממנגנון הספיחה על ידי מונטמורילוניט אורגנופילי. חרסיות אלו מצטיינות בסילוק תרכובות אורגניות לא-פולאריות שונות מתוך מים. במיוחד, ידוע

השימוש שלהם בספיחה של בנזן, טולואן וכסילן (Kukkadapu and Boyd, 1995; Carrizosa et al., 2000, 2001). מקדמי הספיחה של התרכובות הלא-פולאריות משתנים בהתאם לגודל ולאופי של קטיון האמוניום האורגני שבעמדות החילוף, המיטען השכבתי של החרסית וגודל הנקבוביות שבאורגנו-חרסית. הספיחה השניונית תלויה פעמים רבות בנוכחות המים, ולפעמים היא הרבה יותר גבוהה אם היא מתבצעת מפאזה גזית.

באורגנו-חרסיות אלה קטיוני האמוניום ממלאים תפקיד של אכסדראות תומכות (pillars), המחזיקות את שכבות הסיליקט באופן קבוע מרוחקות אחת מן השנייה, מבלי שהמרחב הבין-שכבתי יהיה מלא. דהיינו, המרחק שבין השכבות נשמר. מרחק זה, שבמונטמורילוניט ממוטט ללא מים (collapsed) הוא 0.95 ננומטרים, גדל ל-1.36 ו-1.40 ננומטרים בעקבות ספיחה ראשונית של טטרא-מתיל-אמוניום וטטרא-אתיל-אמוניום, בהתאמה (Boyd et al., 1991). בספיחה השניונית המולקולות הלא-פולאריות חודרות לתוך המרחב הבין-שכבתי שהתרחב, אל בין האכסדראות, וקיבול הספיחה גדל בשיעור רב. Barrer (1989) שהשתמש בקטיוני אמוניום אורגנים בעלי גדלים שונים, וסמקטיטים בעלי ציפיות מטען שונות, קיבל סמקטיטים אכסדראיים עם מיקרו-נקבוביות בגדלים שונים ובצורות שונות. הן שימשו אותו להפרדת מולקולות אורגניות בהתאם לממדיהן ולצורתיהן, דהיינו התאימו לספיחה בררנית ולניפוי מולקולארי (shape selecting sorption and molecular sieving). באורגנו-חרסיות סופחות ניתן לראות עלייה במרחב הבין השכבתי אחרי ספיחה של בנזן, טולואן וקסילן (Koe and Dixon, 2001).

נמצא שלקבוצות המתמירות על קטיוני האמוניום ישנה השפעה עצומה על הסלקטיביות של הספיחה השניונית. למשל, ספיחה ראשונית של מתיל-פירידיניום, טרי-מתיל-אמוניום-בי-פניל או טרי-מתיל-אמוניום-פולואורן תביא ליצירת אורגנו-חרסיות בעלי כושר ספיחה שניוני קטן מאוד. לעומת זאת, ספיחה ראשונית של טרי-מתיל-פניל-אמוניום או מתיל-פניל-פירידיניום תביא ליצירת אורגנו-חרסיות בעלות כושר ספיחה שניוני מצוין, במיוחד לאתיל-בנזן. ספיחה ראשונית של טרי-מתיל-אמוניום-אינדן תביא ליצירת אורגנו-חרסיות בעלי כושר ספיחה שניוני מצוין, במיוחד לבנזן וטולואן. נמצא שספיחה שניונית על ידי טטרא-מתיל-פוספוניום-סמקטיטים מתמיסות מימיות היא יותר טובה ויעילה מספיחה שניונית על ידי טטרא-מתיל-אמוניום-סמקטיטים (Xu et al., 1997; Kukkadapu and Boyd, 1995; Chiou and Shoup, 1985).

#### **1.4.4 אתרים ההידרופובים ואורגנופילים בחרסיות סופחות ואורגנופיליות:**

בצורתו הטבעית המרחב הבין שכבתי בסמקטיטים הוא הידרופילי. ההידרופיליות נובעת מנוכחות הקטיונים החליפים האי-אורגניים, ובמידת מה גם מהמטענים של שכבות החרסית וחילופים איזומורפיים, בעיקר בלוחות הטטראהדראלים (Yariv and Michaelian, 1997). מולקולות

אורגניות פולאריות נספחות על ידי הסמקטיטים הטבעיים באמצעות אינטראקציות יון-דיפול עם הקטיונים המתכתיים או אינטראקציות דיפול-דיפול וקשרי מימן עם המים הבין-שכבתיים. אחרי הספיחה הראשונית של קטיוני האמוניום מתרחשות שלוש תופעות במרחב הבין שכבתי שהן אחראיות לספיחה השניונית (Yariv and Cross, 2002):

1. הקטיונים האורגנים הגדולים, שנספחו בספיחה הראשונית, שוברים את המבנה המסודר של המים הבין-שכבתיים וכתוצאה מכך מולקולות אורגניות מחליפות בנקל את מולקולות המים. הספיחה הזאת נקראת "ספיחה הידרופובית".
2. אינטראקציות ואן-דר-ואלס יכולות להתרחש בין שרשרות האלקיל הארוכות של קטיוני האמוניום שנספחו בספיחה הראשונית, והמולקולות הספוחות הבלתי-פולאריות או אלה שהן בעלות פולאריות קטנה ביותר. הספיחה הזאת נקראת "ספיחה אורגנופילית".
3. הקטיונים האורגנים במרחב הבין שכבתי שנספחו בספיחה הראשונית, יכולים לשמש כאכסדראות, ולהשאיר מרחב בין שכבות ה-TOT לחדירת המולקולות בספיחה השניונית. הספיחה הזאת נקראת "ספיחת חדירה (penetration adsorption)".

מישור החמצנים גם הוא תורם לאורגנופיליות של הפנים של אורגנו-חרסיות. אלקטרונוגטיביות של חמצן וצורן הן 3.44 ו-1.90, בהתאמה. ההבדל הקטן הזה מעיד שהקשר חמצן-צורן הוא בעל פולאריות קטנה מאוד. ללא חילוף טטראהדראלי המישור הזה הוא הידרופובי, משום שחמצנים של קבוצות סילוכסן Si-O-Si שלהן שייכים אטומי החמצן של מישור זה, הם תורמים גרועים של זוגות אלקטרוניים (בסיסים חלשים ביותר) ואינם יוצרים קשרי מימן עם מולקולות המים. דהיינו, ללא חילוף איזומורפי טטראהדראלי בסמקטיטים מישור החמצנים לא תורם להישארות המים במרחב הבין-שכבתי. וראייה לכך הם הטלק והפירופיליט (ראה טבלה 1.1) שהם בעלי שטחי פנים הידרופובים. לעומת זאת, מישור החמצנים בסמקטיטים עם חילוף איזומורפי טטראהדראלי, מכיל בנוסף לחמצני קבוצות סילוכסן, גם חמצנים השייכים לקבוצות מסוג האלומינו-סילוכסן Si-O-Al. חמצנים בקבוצות האלומינו-סילוכסן הם תורמים יותר טובים של זוגות אלקטרוניים מאלה של קבוצות הסילוכסן (בסיסים יותר חזקים) ויוצרים קשרי מימן עם מולקולות המים. דהיינו, עם חילוף איזומורפי טטראהדראלי בסמקטיטים מישור החמצנים תורם להישארות המים במרחב הבין-שכבתי, ובכך מגדיל את ההידרופיליות של הסמקטיט ומקטין את ההידרופוביות. ככל שהחילוף הטטראהדראלי גדל, גדלה ההידרופיליות וקטינה ההידרופוביות של מישור החמצנים של המינרל (Yariv, 1992).

באשר לאורגנופיליות, ולחוזק הקשר הואן-דר-ולסי, זה מותנה הרבה מאוד בחופש התנועה של האלקטרוניים מסביב לאטומי החמצן. ככל שבסיסיות החמצן יותר גבוהה (או תרומת זוג האלקטרוניים יותר חזקה) הפולאריות הרגעית של ענן האלקטרוניים יותר חזקה והקשר הואן-דר-ואלסי יהיה יותר חזק. דהיינו, בהסתמך על הדיון הקודם בעניין בסיסיות של קבוצות אלומינו-

סילוכסן לעומת זו של סילוכסן, לוחות החמצנים של סמקטיטים עם חילוף טטראהדראלי ייתנו קשרי ואן-דר-וואלס יותר חזקים מלוחות החמצנים של סמקטיטים ללא חילוף טטראהדראלי. במילים אחרות, האורגנופיליות של הסמקטיט תגדל עם החילוף הטטראהדראלי (Schrader and Yariv, 1990). מינרל הסמקטיט שהשתמשנו בעבודתנו הוא מונטמורילוניט מויומינג (ארה"ב). הוא מינרל דיאוקטהדראלי עם חילוף איזומורפי, בעיקר אוקטהדראלי של חמרן במגנוזיום, אבל במידה קטנה גם עם חילוף טטראהדראלי של צורן בחמרן. זה משפיע על אורגנופיליות מוגברת ובו בזמן גם על הידרופיליות מוגברת בהשוואה לסמקטיטים ללא חילוף טטראהדראלי (ראה טבלה 1.1).

אורגנו-חרסיות סופחות היטב קוטלי עשבים וחומרי הדברה (pesticides) מקרקעות בספיחה שניונית כתוצאה מאינטראקציות לא-פולריות והידרופוביות (Koh and Dixon, 2001). כמו כן הן משמשות בפורמולציות של שחרור מבוקר (Faschan et al., 1996; Dentel et al., 1998; Wagner et al., 1994).

#### **1.4.5 ספיחה שניונית מפאזה גזית ומתוך מים או ממסים אורגנים**

בספיחה שניונית של חומרים אורגנים מתמיסה מימית קיימת תחרות בין מולקולות המים למולקולות האורגניות על אתרי הספיחה בחרסית, מה שמתבטא בירידה משמעותית בספיחה. תכונות ספיחה של אורגנו חרסיות משתנות במים עקב שינוי במבנה המרחבי הפנימי של אתרי הספיחה (הנקבוביות). הידרטציה גורמת "להצטמקות" הנקבוביות או אתרי הספיחה לעומת ממדיהן במצב היבש. קיימת חשיבות גדולה לאנרגית ההידרטציה של קבוצת האמוניום בקטיון האורגני הספוח שבין שכבות החרסית. ככל שלקטיון האורגני ערך אבסולוטי של אנרגית הידרטציה נמוך יותר, יהיו בחרסית יותר אתרי ספיחה זמינים שלא עברו סולווציה ויכולים לספח את החומרים הנוניונים ממים. במילים אחרות, האורגנו-חרסית תשתחרר ביתר קלות מן המים הספוחים והיכולת שלה לשמש כסופח בספיחה שניונית של תרכובות אורגניות תהיה יותר יעילה (Kukkadapu and Boyd, 1995; Chiou and Shoup, 1985).

בספיחה מתוך תמיסה מימית יש לקחת בחשבון גם את המטען של לוחית החרסית, דהיינו את קיבול היונים החליפים. כפי שהוסבר בסעיף 1.4.4, ככל שהמטען הזה יותר גבוה, הערך האבסולוטי של אנרגית ההידרטציה של מישור החמצנים הוא יותר גבוה. שם גם הוסבר שבאורגנו-חרסית אורגנופיליות שרשרת הפחמימנים יוצרת מיסוך בין מישור החמצנים והמרחב הבין שכבתי. לכן ככל שתגדל מידת הריוויון של החרסית בקטיון האמוניום (ספיחה ראשונית), או ככל שהשרשרת הפחמימנית שלו תהיה יותר ארוכה, ההשפעה של מטען הלוח הטטראהדרלי יקטן ואף יתבטל. כל עוד מידת הריוויון לא תהייה גבוהה, ככל שמטען הלוח הטטראהדרלי יגדל, אנרגית ההידרטציה של מישור החמצנים תהיה יותר גבוהה ולמולקולות לא פולאריות יהיה קשה להתחרות עם המים. גם

למטען הלוח האוקטאהדראלי ישנה השפעה על ההידרופיליות-אורגנופיליות של מישור החמצנים, אבל מכיוון שמישור החמצנים מרוחק מלוח זה, ההשפעה על הספיחה השניונית היא יותר קטנה (Yariv, 1992).

באורגנו-חרסיות סופחות משטחים על מישור החמצנים שבין קטיוני האמוניום הקטנים יחסית נשארים חשופים ולכן יש לצפות שלמישור הזה ישנו תפקיד חשוב בספיחה השניונית לעומת תפקידו בחרסיות האורגנופיליות. דהיינו, למטענים של הלוחות הטטראהדראלי והאוקטאהדראלי ישנה חשיבות לספיחה. כאן יש להבחין בין ספיחה של מולקולות לא פולאריות לעומת מולקולות אורגניות בעלות פולאריות. האחרונות יכולות להיספח עם מולקולות מים, שתיצורנה גשר בין לבין מישור החמצנים. וזה עלול להעלות את כושר הספיחה עם העלייה במטען לוחיות החרסית (Lee et al., 1990; Janes and Boyd 1991; Stevens et al., 1996; Haderlein et al., 1997).

בסופח ייבש קיימים יותר אתרי ספיחה חופשיים לעומת סופח ממוים, לכן קל למולקולה אורגנית להיצמד אל פני השטח הפנימי כשהוא יבש. דהיינו, ספיחה ממצב גזי על אורגנו-חרסית יבשה תהיה גבוהה יותר מספיחה מתמיסה מימית לאורגנו-חרסית (Lee et al., 1990). כמו כן, ספיחה בפאזה גזית מתרחשת בעיקר לאתרים הפנימיים של האורגנו-חרסיות ובמידה רבה אינה תלויה בגודלה וצורתה של המולקולה הנספחת (Lizhong and Yuhong, 2002).

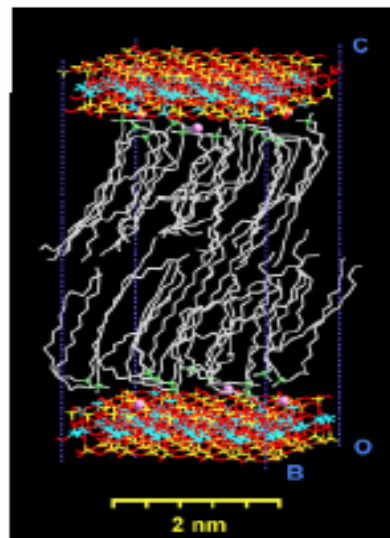
תחרות דומה על אתרי ספיחה קיימת גם בין ממסים אורגניים למולקולות הנספחות, למשל בנון וטולואן, שהן תרכובות בעלות תכונות דומות, כגון, בספיחה על טטרא-מתיל-אמוניום מונטמורילוניט (Lee et al., 1991; Koh and Dixon, 2001). גם במערכות עם ממסים אורגניים יש לקחת בחשבון כי קיימת חשיבות גדולה לאנרגיית הסולווציה של קטיון האמוניום האורגני הספוח בין שכבות החרסית, בממס האורגני. ככל שלקטיון האורגני אנרגיית סולווציה נמוכה יותר בערכה האבסולוטי, כך היכולת של האורגנו-חרסית לשמש כסופח בספיחה שניונית גבוהה יותר. יהיו בו יותר אתרי ספיחה זמינים שלא עברו סולווציה ויכולים לספוח את החומרים הנוניונים מהממס (Gates, 2004; Gherardi et al., 1996; Moraru, 2001).

הפיזור של המומס בממס אורגני (מבנה אשכולות המומס) ואנרגיית הסולווציה גם להם ישנה השפעה על מידת הספיחה השניונית (Patakfalvi and Dekany, 2001; Lagaly and Dekany, 2005). גם פיזור האורגנו-חרסית בממס הנדון ושיעור התפיחה באותו ממס, גם להם השפעה על מידת הספיחה השניונית (Lee and Kim, 2002; Dekany, 1996; Slade and Gates, 2004).

המולקולה הנספחת תשאף להוריד את האנרגיה החופשית במידת האפשר, דהיינו, להביא להיווצרותם של יותר ויותר קשרים כימיים. בדרך כלל במינרלי סמקטיט השרשרות האליפטיות



מסתדרות במקביל לשכבות ה-TOT, כפי שהוסבר בסעיף 1.4.2. ברם, ככל שהשרשרת האליפטית תהייה יותר ארוכה, ומשקלה המולקולרי של המולקולה הנספחת יהיה יותר גדול, וככל שמספר השרשרות האליפטיות הארוכות הקשורות לקבוצה האמינית יגדל והמטען השכבתי וקבול היונים החליפים יהיה גבוה, המולקולה תאמץ את המיקום המועדף אנרגטית במאונך לשכבות החרסית, מה שמאפשר למיספר גדול יותר של מולקולות להיספח (ציור 1.6). כמו כן מצב זה מאפשר גם התהוות קשרי ואן-דר-ואלס בין שרשרות המולקולות הנספחות המקבילות זו לזו, בין לבין עצמן (Yariv, 1976). ייתכן שהמצב המתואר בציור 1.6 מתקיים גם בסוספנזיות של סמקטיטים- אורגנופיליים כשהם מפוזרים בממסים אורגניים ארוכי שרשרת, כשמולקולות הממס חודרות אל המרחב הבין-שכבתי ומביאות לתפיחתו.



ציור 1.6 אינטראקציה בין שרשרות פחמימניות של קטיוני אמוניום אורגניים בתוך המרחב הבין-שכבתי של מינרלי סמקטיט עם קיבול קטיונים חליפים גבוה או עם ספיחה מעבר לקיבול הקטיונים החליפים.

## 2. מטרת העבודה

מטרת העבודה הנוכחית היא לבחון את יעילות האורגנו-חרסיות ככלי לטיהור הסביבה ממזהמים אורגנים.

כדוגמאות למזהמים אורגנים סביבתיים השתמשנו בניטרופֶנֶן (nitrobenzene), פֶּנּוֹל (phenol), ובמֶטָא-נִיטְרוֹפֶנּוֹל (*m*-nitrophenol) שהם תוצרי פירוק של מזהמים רבים. שלוש התרכובות הללו נבחרו למחקר השוואתי משום ששלושתן הן תולדות פשוטות של בֶּנְזֵן שבהן הפולאריות עולה בהדרגה. כדוגמה לאורגנו-חרסית השתמשנו בחרסית-אורגנופילית שנתקבלה ממונטמורילוניט שטופל בקטיון הקסהדציל-תרימתיל-אמוניום (hexadecyltrimethylammonium) שיסומן בקיצור HDTMA, שהוא אמוניום רביעוני בעל שרשרת מימנית אחת ארוכה.

מאחר ובטבע המים הם הסולוונט החשוב ביותר, ומאחר ואחד השימושים החשובים שלהם נועדו האורגנו-חרסיות הוא טיהור המים, יש לבחון את השפעת המים על ספיחת המזהמים על ידי האורגנו-חרסיות בהשוואה לסולוונטים אורגנים. את המידע הזה ניתן ליישם לצרכים סביבתיים והנדסיים רבים שבהם משתמשים באורגנו-חרסיות לתהליכי ספיחה בלחוויות משתנות. לשם כך בדקנו

1. השפעת הסולוונט (באם הוא מים או סולוונט אורגני לא פולארי) על איזותרמות ספיחה;
2. השפעה של מידת הריויון של האורגנו-חרסית בקטיון האמוניום על איזותרמות ספיחה.

### 1. השפעת הסולוונט על היעילות של האורגנו-מונטמורילוניט כחומר מספח.

דרגת הרטבה וסולווציה של אורגנו-חרסיות משתנה במקרים רבים בהתאם לתנאי השימוש (כמו במסננים, פורמולציות של חומרי הדברה, חומרי מילוי, נאנו-ראקטורים המבוססים על אורגנו-חרסיות וכו'). כושר הספיחה של האורגנו-חרסיות עלול להשתנות עם ההרטבה. לכן, חשוב לחקור את השפעת המים על האינטראקציות שבין התרכובות האורגניות והאורגנו-חרסיות.

על מנת לראות את השפעת ההידרציה בעבודה הנוכחית השוינו בין שתי מערכות, אחת עם מים ושנייה עם סולוונט אורגני, בהן הסולווציה תהיה שונה לחלוטין. השתמשנו בהקסהדקאן (*n*-hexadecane) כסולוונט אורגני. הקסהדקאן הוא ממס לא-פולארי (אינרטי) שאינו מגיב ספציפית עם החרסית ולא משתף באינטראקציות ספציפיות עם תרכובות אורגניות.

ספיחה מפאזה גזית הייתה יכולה להיות מערכת אידיאלית להשוואה, אך השגת שווי-משקל בתהליכי ספיחה מפאזה גזית הוא איטי והציוד הדרוש מסורבל ולא מצוי במערכות הניסוי שעמדו לרשותנו. בנוסף, בתהליכי ספיחה מפאזה גזית קשה להתמודד עם אבדן חומר אורגני וספיחתו על פני מערכת המדידה. בחירה בממס פחמימני רווי שימשה כבסיס להבנת מנגנון ספיחה בהתחשב באופי האמפיפתי של קטיון האמוניום שבאורגנו-חרסית. השרשרות הפחמימניות של הקסהדציל-אמוניום ספוח מאפשרות להקטין, במידה מסוימת, את ההשפעה של ממס אינרטי כמו הקסהדקאן, בעל שרשרות

פחמימניות זהות לאלה של הקטיון, על אינטראקציות בין תרכובות אורגניות ואורגנו-חרסית. מאחר ושלוש המולקולות הנספחות הן פולאריות, בחירה בממס אורגני כמו הקסהדקאן יכולה לתת תמונה מהימנה על השפעת המים.

## **2. השפעת דרגת ההרוויה של האורגנו-חרסית בין אמוניום על הספיחה השניונית.**

כושר הספיחה של האורגנו-חרסיות עלול להשתנות עם דרגת הרוויה של החרסית בקטיון האמוניום הרביעוני. לכן חשוב לחקור ספיחה של אורגנו-חרסיות עם דרגות הרוויה שונות. בעבודה הנוכחית השתמשנו כחומר סופח בחרסית טבעית ובשתי אורגנו-חרסיות עם דרגות הרוויה של 43% ו-89% מקבול הקטיונים החליפיים.

### 3. חלק ניסיוני

#### 3.1 כללי

העבודה הנוכחית עסקה במדידת ספיחה של שלוש תרכובות אורגניות (מזהמים סביבתיים) כשהן מומסות בשני ממסים שונים על שלושה סופחים שונים ובהכנת איזותרמות ספיחה. נמדדה הספיחה ממים שהוא ממס פולארי (hydrated systems) ומהקסהדקאן (*n*-hexadecane) שהוא ממס לא-פולארי (nonhydrated system). אפקט הידרציה (או השפעת המים) נקבע ע"י השוואה בין איזותרמות הספיחה של כל חומר בשתי מערכות של שני ממסים באמצעות סקלות ריכוזים ואקטיביות שתוסברנה בהמשך (Borisover and Graber, 2004). מסיסות שלושת החומרים בשני הממסים נתונה בטבלה 3.1. שלושת הסופחים היו החרסית שלא טופלה ביון אמוניום (0% דרגת חילוף קטיונים), אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף של 43% מכלל קיבול הקטיונים החליפים (CEC) ואורגנו-חרסית עם דרגת חילוף קטיונים של 89%.

#### 3.2 חומרים

##### 3.2.1 החומרים הנספחים (מזהמים סביבתיים)

ניטרובנזן (nitrobenzene) שסופק ע"י חברת Aldrich Sigma; 99%,  $C_6H_5-NO_2$

פנול (phenol) שסופק ע"י חברת Aldrich Sigma; 99%,  $C_6H_5-OH$

ניטרופנול (*m*-nitrophenol) שסופק ע"י חברת Aldrich Sigma; 99%,  $m-NO_2-C_6H_4-OH$

התכונות הפיזיקליות של שלוש התרכובות מובאות בטבלה מס' 3.1.

##### 3.2.2 הסופח

###### 3.2.2.1 חרסית

"פישר בנטוניט" עם קיבול קטיונים חליפים 90.7 מיליאקווילנט ל-100 גרם חרסית, ולחות בשיעור 10 wt%, שסופק על ידי Fisher Science, Co, USA N.Y. הבנטוניט (Wyoming bentonite) הוא מחצב ממדינת ויומינג (ארה"ב), המכיל ברובו את המינרל מונטמורילוניט עם נתרן בעמדת חילוף הקטיונים.

טבלה 3.1. התכונות הכימו-פיזיקליות של ניטרובנזן, ניטרופנוול ופנוול (10).

Compound	Nitro-benzene	<i>m</i> -Nitro-phenol	Phenol
Molar volume <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)	102.2	93.7	94.1
Molar weight (g/mol)	123.11	139.11	94.11
Aqueous solubility (mg/L)	1949 <sup>b</sup>	12150 <sup>c</sup>	59373 <sup>c*</sup>
<i>n</i> -Hexadecane solubility (mg/L)	miscible	261 <sup>g</sup>	Highly soluble
Log K <sub>ow</sub> <sup>b</sup>	1.85	2.00	1.45
-Log H <sub>h</sub> <sup>d</sup>	4.56	5.69	3.77
-Log H <sub>w</sub> <sup>d</sup>	3.02	7.06	4.85
Log P <sup>e</sup>	-0.61 <sup>f</sup>	-3.20 <sup>i</sup>	-3.07 <sup>c*</sup>
pK <sub>a</sub>	-	8.39 <sup>k</sup>	10.0 <sup>m</sup>

כאשר : K<sub>ow</sub> - מקדם חלוקה בין אוקטאנוול ומים

H<sub>h</sub> - מקדם הנרי בהקסהדקאן (Henry coefficient in hexadecane)

H<sub>w</sub> - מקדם הנרי במים (Henry coefficient in water)

P - לחץ אדים של חומר טהור ב- 25 °C (Saturated vapor pressure over the liquid )  
 .(mmHg)

<sup>a</sup> Budavari, (1996), 15-20 °C.

<sup>b</sup> Gerstl, (1990).

<sup>c</sup> Graber and Borisover, (2002).

<sup>c\*</sup> Graber and Borisover, (1998).

<sup>d</sup> Converted from Ostwald coefficients from Abraham et al., (1994).

<sup>e</sup> Log saturated vapor pressure over the liquid, 25 °C; mmHg,

<sup>f</sup> Daupert and Danner, (1985),

<sup>g</sup> <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108952&Units=SI>

Calculated on the basis of reported aqueous solubility, aqueous Henry coefficient, fusion enthalpy (19.2 kJ/mol; Lide, 1982) and melting point (97 °C; Budavari,1996),

<sup>k</sup> Borisover and Graber, (1998,2004),

<sup>m</sup> [http://www.chem.csus.edu/forkey/Extraction/Forkeys\\_extraction.html](http://www.chem.csus.edu/forkey/Extraction/Forkeys_extraction.html)

### 3.2.2.2 מלח אורגני להכנת האורגנו-חרסיות

$n$ -hexadecyltrimethylammonium bromide ([HDTMA]Br) - המלח הקסהדציל-טרימתיל-אמוניום ברומיד ( $C_{19}H_{42}NBr$ ) הוא סורפקטנט קטיוני (Ec. No: 200-311-3) בעל משקל מולקולרי 364.5 גר'י/מול (>99%) נרכש מחברת Sigma Aldrich [57-09-0] (Lot 102K0002). מופיע כאבקה לבנה.

### 3.2.3 ממסים

הקסהדקאן ( $n$ -Hexadecane) ( $C_{16}H_{34}$ ) ממס אורגני (>99%) נרכש מחברת Aldrich ו-Fluka. המים עברו סינון במיליפור  $0.45\mu$  בלחץ גבוה במערכת סינון מיוחדת של חברת "MILLIPORE".

## 3.3 שיטות עבודה

### 3.3.1 הכנת אורגנו-חרסית

דוגמאות האורגנו-חרסית הוכנו לפי שיטה של שנג ועוזי (Sheng et al., 1999). להכנת שתי האורגנו-חרסיות השתמשנו בנתרן-מונטמורילוניט. כמות כללית של 100 גרם של כל אחת מהאורגנו-חרסיות הוכנה ב-7 מנות של 15 גרם כדלקמן. בשלב ראשון פוזרו 15 גרם חרסית בנפח של 1 ליטר מים מסוננים לקבלת סוספנזיה בצבע אפור. כל סוספנזיה טולטלה למשך ארבע שעות לפני המשך הטיפול עד לפיזור מוחלט של כל גושי חרסית (פלוקים). במקביל הוכנה תמיסה של המלח הקסהדציל-טרימתיל-אמוניום ברומיד ( $n$ -hexadecyltrimethylammonium bromide) בריכוז 0.03 M.

בשלב שני הסוספנזיה שהכילה 15 גר' חרסית טוטר לאט ובערבוב קבוע במספר מולים של המלח ביחס מתאים כפי הנדרש לדרגת הרוויה מתאימה של קיבול הקטיונים החליפים של הנתרן-מונטמורילוניט. להכנת האורגנו-חרסית שבה הוחלפו 89% מהקטיונים החליפים השתמשנו ב-405 מ"ל של תמיסת המלח [HDTMA]Br בריכוז 0.03 M. להכנת החרסית שבה הוחלפו רק 43% מהקטיונים החליפים, נמהלה תמיסת [HDTMA]Br ל-0.016 M. בטיטרצית החרסית עם תמיסת המלח לקחנו בחשבון את לחות החרסית שהיא 10.0%. קצב הטיפטוף היה כ-1.0-1.5 מ"ל בדקה. הטיטרציה נמשכה כ-6 שעות והמערכת עורבבה במשך כל הלילה. במהלך הטיטרציה הצבע האפור של הסוספנזיה השתנה לבהיר והתחילו להיווצר גושים גדולים יותר שהעידו על פלוקולציה של החרסית.

בשלב שלישי הופרדה הפאזה המימית מפאזת החרסית ששמשה להמשך העבודה. כמות הברומיד, הנתרן והפחמן בצנטריפוגט נבדקו במעבדת של נציבות המים. קביעת ברומיד נעשתה במכשיר "LACHAT INSTRUMENTS", מסדרת Flow Injection Quichem 8000. קביעת נתרן נעשתה

ע"י ICAP 61E של חברת "Thermo Jarrel Ash" מסדרת Trace Analyzer, כמות הפחמן נבדקה במכשיר "TOC" של חברת PHILIPS. המידע של ריכוז הפחמן בצנטריפוגט איפשר לחשב את דרגת החילוף של הקטיונים האי-אורגניים בקטיון האורגני ואת כמות הפחמן שבאורגנו-חרסית. הפאזה החרסיתית נשטפה ארבע-חמש פעמים עם מנות בנות 800 מ"ל מים מסוננים כדי להרחיק את המלחים והשאריות של הקטיונים האורגניים הלא קשורים. מי השטיפה נבדקו להרחקת עודף הברומיד עם טיפות של תמיסה מימית של  $\text{AgNO}_3$ .

בשלב רביעי, אחרי כל השטיפות, נאספה החרסית בצנטריפוגציה במהירות של 4000 rpm לכוס פלסטית ונשמרה במקרר VLT-258-5-V35; American Com. REVCO; ב- $80^\circ\text{C}$  למשך לילה. למחרת הועברה האורגנו-חרסית לכוסות למכשיר ייבוש בוואקום (freeze-drying). התקבלה אבקה אפורה ייבשה.

בשלב חמישי נקבעו כמויות הפחמן האורגני בדוגמאות האורגנו-חרסית שיובשו בוואקום, ישירות במכשיר NC Element Analyzer Soil Analyzer (FLASH EA, Series -1112) של חברת Thermo Finnigan. לקביעת הלחות של הסופחים השונים מנות בנות 1.0 גרם של כל דוגמה יובשו בתנור-ייבוש ב- $105^\circ\text{C}$ . התקבלו שני סוגים של אורגנו-חרסית, עם 89% דרגת חילוף מקיבול הקטיונים החליפיים (ד.ח.) בעלת לחות של 0.7%, ועם 43% ד.ח. בעלת לחות של 2.8%. דרגות החילוף לפי הקביעות הישירות של הפחמן בחומר שיובשו בוואקום הן בהתאמה טובה לדרגות החילוף שחושבו בהתאם לשאריות הפחמן כפי שנמצאו בשני הצנטריפוגטים, 90.0% ו-40.8%, בהתאמה. החרסית הלא מוחלפת (0% ד.ח.) הייתה בעלת לחות של 10.0%.

המרחק הבין-שכבתי בחרסית הטבעית הוא 1.26 ננומטרים, כפי שנקבע בבדיקה בדיפרקציה קרני X, (Philips Automatic Diffractometer, PW 1710) מה שמעיד על קיום שכבה אחת של מים במרחב הבין שכבתי. המרחק שבין השכבות באורגנו-חרסיות עם ד.ח. 43 ו-89 אחוזים הם 1.43 ו-1.90 ננומטרים, מה שלפי ציור 1.4 מעיד על קיום שכבה אחת ושתי שכבות, בהתאמה, של שרשרת הפחמימן של קטיון האמוניום במרחב הבין שכבתי (Jordan, 1949).

### 3.3.2 הכנת מערכות למדידות ספיחה של התרכובות האורגניות על ידי החרסית הטבעית

#### ושתי האורגנו-חרסיות (ד.ח. 43% ו-89%) במים ובהקסהדקאן.

כל נסויי הספיחה נעשו בחושך כדי למנוע את השפעות האור על פירוק החומרים. כמויות החומרים המדויקות שהשתמשו בכל ניסוי יפורטו בפרק הבא, בטבלאות 4.1, 4.2 ו-4.3. כמויות מסוימות של החרסיות הסופחות נשקלו לתוך כלי זכוכית מצויידים בפקקי טפלון ופוזרו במנות קטנות של הממסים המתאימים (מים או הקסהדקאן). לסוספנזיות הוספו עם פיפטה כמויות מסוימות של תמיסות מימיות או הקסהדקאניות, בהתאמה, של פנול, ניטרובנזן או ניטרופנול בריכוזים

המתאימים. לתמיסות המימיות הוספנו נתרן אזיד עד לריכוז סופי של 200 מ"ג לליטר, על מנת למנוע פירוק מיקרוביאלי של החומרים האורגנים. כלי הניסוי היו קטנים, לכן עודף נפח האוויר ביחס לנפח התמיסה היה קטן, כך שהתנדפות המומס לפאזה האוויר הייתה זניחה. אחרי טלטול, הפרדנו בעזרת צנטריפוגה בין הנוזל והמוצק. על כל ניסוי ספיחה חזרנו שלוש פעמים ועל ניסויי הבלנק חזרנו פעמיים. את ריכוז המומס בצנטריפוגט, שלא ניספח על החרסית, קבענו בכרומטוגרפיה, כפי שיוסבר להלן. כמויות של החומר הנספח לחרסיות השונות חושבו ע"י הפרש בין כמויות התחלתיות לסופיות (ריכוזים בתמיסת האם וריכוזים בסופרנטאנט לאחר תהליך הספיחה). ריכוזים של החומר הנספח חושבו בהתחשב באובדן התרכובות האורגניות בבלנקים. ערכי ה-pH נמדדו בכל ניסיון ספיחה ממים אחרי הפרדה של הסופרנטאנט מהפאזה הסופחת. כמויות החרסית בכל קבוצה (batch), כמויות הממסים שהוספו עם פנול, ניטרובנזן וניטרופנול וריכוזי התמיסות נקבעו בהתאם למערכת, ויובאו בפרק הבא בצמוד לתוצאות. כמו כן יובאו שם זמני הטלטול שהשתמשנו למדידות הספיחה עד למצב של שיווי מישקל.

### 3.3.3 מדידות אנליטיות

מדידות הריכוזים של פנול, ניטרובנזן וניטרופנול בתמיסה מימית ובהסהדקאן נעשו בשיטות הכרומטוגרפיה שיפורטו בהמשך. הריכוזים נמדדו כנגד סטנדרטים חיצוניים ששמשו לבניית עקומות כיוול בממסים המתאימים. ריכוזים במים של שלוש התרכובות האורגניות נקבעו בעזרת מכשיר HPLC מחברת SHIMADZU עם autosampler, (C18 column, UV diode array detector).

ריכוזים של ניטרובנזן ופנול בהקסהדקאן נקבעו בעזרת מכשיר GC-FID מחברת VARIAN 3300 עם autosampler (J&W DB-5 column). ריכוזים של מטה-ניטרופנול בהקסהדקאן נקבעו אחרי מיצוי מהסופרנטאנט עם תמיסת NaOH בריכוז של 0.001N במשך שעה אחת, ביחס של בסיס לדוגמה 1:3. לאחר המיצוי הפאזה האורגנית הורחקה והפאזה המימית הוזרקה לתוך ה-HPLC. קביעת הניטרופנול מתוך תמיסה מימית בעזרת HPLC היא יותר נוחה מקביעתו מתוך תמיסה הקסהדקאן בשיטת GC, ולכן השתמשנו בשיטה זו. בניסויים מוקדמים נקבע שהמיצוי של מטה-ניטרופנול עם תמיסת NaOH בתנאים הללו הוא בשיעור של 98–100% (Borisover and Graber.,2004).

**תוכנית HPLC** : acetonitrile :water 70:30 : autosampler , mobile phase  
column :C18 Lichrocart 250-4 (HPLC-cartridge Ecopack, Lichrospher 100)  
RP-18 (5µm), זמן התוכנית : 6 דקות. (10µl injection vol). אורכי גל הבליעה של שלושת החומרים שהשתמשו במדידה הם כדלקמן :



$\lambda$  (*m*-nitrophenol)=280nm,  $\lambda$  (nitrobenzene)=263nm,  $\lambda$  (phenol)=272nm

**תוכנית GC**: (Varian 8200), column: DB-5, make up gas He; gases: air, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; FID detector, 0.25  $\mu$ m Narrowbore, peak detection S/N = 5, autosampler = 60. PTV (temperature programming): for 15min, with max sensitivity (11), בעלייה של 20 °C/min, T max (col) = 300 °C, T min (col) °C

T injector = 320 °C, T detector = 320 °C

T<sub>boiling</sub> (phenol) = 181.8 °C, T<sub>boiling</sub> (nitrobenzene) = 210.8 °C

תוכנית ל-GC ל-nitrobenzene: 30. m/0.25 mm/0.25  $\mu$ m, 20°C/min; T<sub>start</sub>: 60°C;

T<sub>end</sub>: 300°C

תוכנית ל-GC ל-phenol: 30. m/0.25 mm/1.  $\mu$ m, He, 40°C, 2. min hold, 20°C/min, 300°C, 14. min

### 3.3.4 כרומטוגרפיה (Rouessac F and Rouessac A., 2000)

שיטה זו, כמו מיצוי, מתבססת על התחלקות החומר המבוקש בין שתי פאזות. בעוד שבמיצוי נקבעת ההתחלקות ע"י המסיסות, בכרומטוגרפיה היא נקבעת ע"י ספיחה על פני שטח של פאזה מוצקה. השיטה מתבססת על העובדה שחומרים בעלי תכונות שונות, יספחו במידה שונה על פני החומר המספח, ולכן יתחלקו במידה שונה בין הפאזה הסופחת (הנייחת) לפאזה הנעה. החומר הספוח על הפאזה הנייחת, נע לאורך הקולונה במהירות איטית יותר מאשר הממס, היות והוא "מבלה" חלק מהזמן כשהוא ספוח על פני שטח המספח הנייח. חומרים בעלי נטייה שונה להיספח על פני המדיום הנייח יפלטו מהקולונה בזמנים שונים או לאחר שטיפה בנפחים שונים של ממס. ישנן מספר טכניקות כרומטוגרפיה, כרומטוגרפיה בעמודה (קולונה), כרומטוגרפיה נוזלית בלחץ גבוה (HPLC) וכו'. אם החומר הסופח הוא מוצק, והפאזה הנעה – גזית, מדובר ב"כרומטוגרפיה גזית" (GC).

במחקר הנוכחי נעזרנו בשתי שיטות כרומטוגרפיות, כרומטוגרפיה גזית (GC) וכרומטוגרפיה נוזלית בלחץ גבוה (HPLC). בהמשך נפרט את השיטה בה השתמשנו לקביעת ריכוזים בפאזה הנוזלית ובניית עקומת ספיחה.

#### 3.3.4.1 כרומטוגרפיה גזית (GC)

שיטה זו משלבת גילוי, זיהוי וקביעה כמותית של חומרים נדיפים או כאלה הניתנים לנידוף. עמודת הכרומטוגרפיה היא המקום שבו הדוגמא מופרדת למרכיביה. עמודה זו היא צינור זכוכית או מתכת ארוך, בדרך כלל, אורך העמודה 1-50 מטר והוא מצוי במכשיר בצורה מלופפת. כאשר מזריקים לעמודה תערובת של חומרים, הם נישאים ע"י הגז הזורם דרכו. המילוי בעמודת-ההפרדה מעכב את המרכיבים השונים של התערובת באופן שונה. חומר שמסיסותו בנוזל טובה-יותר, ישהה בו זמן רב-יותר. בין הפאזה הנייחת, הפאזה הנעה והדוגמא הנישאת עם הפאזה הנעה קיימים מערכת יחסי כוחות כתוצאה מהאינטראקציה ביניהם. האינטראקציה בין מרכיבי הדוגמא והפאזה הנייחת גורמים להאטת התנועה במידה שונה ולהתחלקות מרכיבי הדוגמא בין הפאזה הנעה לפאזה הנייחת בעמודת הכרומטוגרף. חומרים בעלי אינטראקציה חזקה עם חומר המילוי שבעמודה נעים בקצב איטי יותר, ואילו חומרים בעלי אינטראקציה חלשה ינועו בקצב מהיר.

בתום "המסע" של התערובת בעמודת-ההפרדה יוצאים מרכיביה בנפרד, כל-אחד בזמן שונה. עם תום ההפרדה מגיע כל רכיב אל הגלאי, שהוא מיתקן המגיב בסימן חשמלי על כניסת חומר זר לתוכו. סימן זה מוגבר באמצעים אלקטרוניים ונרשם ע"י הרשם (recorder). כל חומר יופיע, איפוא, ליד הגלאי לאחר פרק-זמן האופייני לו. זמן-ההופעה הוא אם-כן הגורם המציין את נוכחותו של חומר אורגני זה או אחר. המריץ במקרה זה הוא גז אינרטי, (מקובלים ארגון, הליום וחנקן) כל אחד מהחומרים הספוחים ינוע במהירות שונה, בהתאם לחלוקתו בין הפאזה הנוזלית (סופחת) לפאזה הגזית (מריץ). בקצה העמודה מותקן גלאי, המחולל אות חשמלי כתגובה לחומר העובר דרכו, וכך מזהה את יציאת החומרים מהעמודה. אותות אלה מועברים למערכת הנתונים במכשיר.

#### 3.3.4.2 כרומטוגרפיה נוזלית בלחץ גבוה (High Pressure Liquid Chromatography):

טכניקה זו דומה לקודמת, אלא שבה הפזה הנעה היא נוזלית ולא גזית. יתרונה על פני כרומטוגרפיה גזית בכך, שההפרדה באמצעותה נעשית בטמפרטורת החדר. באופן זה ניתן לזהות גם חומרים הרגישים לטמפרטורה הגבוהה השוררת בעמודת ההפרדה של מכשיר הכרומטוגרפיה הגזית. ב-HPLC הפזה הנייחת מורכבת מחלקיקים קטנים מאוד בקוטרם (קטנים מ 200 מיקרומטר). את החלקיקים הנ"ל דוחסים לתוך עמודה. בדומה ל-GC גם ב HPLC קיים מיגוון גדול של עמודות (אם כי תהליך החלפת עמודה פחות פשוט בהשוואה ל GC). בעקבות העובדה שהעמודה דחוסה מאוד הפזה הניידת (נוזל) לא מסוגלת לעבור בה בכוח הגרביטציה בלבד ויש צורך להפעיל לחץ באמצעות משאבה. תחום הלחצים המקובל הוא כ- 5000 PSI (כ 340 אטמוספרות) אולם קיימות מערכות HPLC בהן הלחץ אף כפול מזה.

בעקבות הלחץ הגבוה הדוגמא מוזרקת בשני שלבים. שלב ראשון הדוגמה מוטענת על מערכת הזרקה. שלב שני מערכת ההזרקה משלבת את הדוגמא בזרם של הפזה הניידת. בדומה ל GC ביציאה מהעמודה מוצב גלאי. הגלאים הנפוצים במערכות HPLC הם גלאי בליעת UV, גלאי פלורסנציה, גלאי מוליכות ועוד. בדומה ל-GC אינטגרציה על עוצמת האות מהגלאי (עבור כל חומר) היא ביחס ישר לכמות החומר בדוגמא המוזרקת. נתון זה משמש לאנליזה כמותית של כל חומר בדוגמה. הזמן אותו שהה החומר בעמודה מרגע הזרקתו ועד לרגע יציאתו יכול להוות עזר לאנליזה איכותית של הדוגמא. (בדומה ל-Rf בכרומטוגרפית נייר).

### 3.4. אנליזה של השפעת מבנה מולקולת הנספח על אינטראקציות נספח-סופח. היפוך תרמודינמי של נתוני ספיחה.

3.4.1. חישוב של מקדמי חלוקה מנורמלים לממס לא-פולארי (אינרטי) ספיחה של תרכובת על ידי סופח מתוך מדיום כלשהו מתוארת בעזרת מקדם חלוקה  $K_d$  שהוא היחס שבין ריכוז הנספח בפאזה הסופחת לריכוזו בתמיסה במצב שיווי-משקל. ברם, יש לצפות לאינטראקציות בין המומס והממס (כגון מים), דבר שחייב לבוא לביטוי במקדם החלוקה.

לצורך השוואה של נתוני הספיחה בין תרכובות שונות, וכדי להקטין את השפעתם של ההבדלים שבין אינטראקציות "מומס-ממס" הקיימים בין התרכובות השונות, ניתן להגדיר מקדם חלוקה,  $K_{d,i}$ , של התרכובת הנספחת בין ממס אורגני אינרטי  $i$  וסופח ממויים (Borisover and Graber, 2002). דהיינו, להמיר את ערך מקדם החלוקה  $K_d$  של תרכובת אורגנית ניספחת, כפי שמתקיים בממס פולארי, למקדם חלוקה צפוי  $K_{d,i}$  בין ממס לא-פולארי אינרטי וסופח כשהוא בממס פולארי (מים). על מנת להמיר את הערך של מקדם החלוקה  $K_d$  של תרכובת מסוימת כפי שנמדד במים למקדם חלוקה,  $K_{d,i}$ , למדיום לא פולארי, יש להתחשב בנתוני ההתמוססות של התרכובת הנדונה בכל אחד משני הממסים וכן באינטראקציות אפשריות שנוצרות בין המומס עם כל אחד משני הממסים. בפרק השני עמדנו על היתרונות של ממס לא-פולארי ונימקנו מדוע בחרנו לעבוד עם הקסהדקאן. במערכות ספיחה מהקסהדקאן מצאנו את מקדם החלוקה כיחס שבין ריכוז הנספח בפאזה הסופחת לריכוזו בתמיסה במצב שיווי משקל. במקרה של ספיחה ממים הנוסחה לחישוב של  $K_{d,i}$  ממקדם חלוקה שנמדד ממים תהיה כדלקמן

$$K_{d,i} = \frac{K_d * H_h}{H_w} \quad (3.1)$$

כאשר :  $K_d$  - מקדם חלוקה במים ,  $H_h$  - מקדם הנרי (Henry coefficient) ללא ממדים בין אוויר להקסהדקאן, ו-  $H_w$  - מקדם הנרי ללא ממדים בין אוויר למים (ראה טבלה 3.1).

### 3.4.2. הפיכת האיזותרמה של ספיחה ממים לאיזותרמה של ספיחה מהקסהדקאן לפאזה סופחת ממוימת

בדומה להפיכה של מקדם החלוקה במים למקדם המתאר את החלוקה בין הקסהדקאן וסופח ממוים, ניתן להמיר כל איזותרמת ספיחה ממים, כך שתתאר את מעבר החומר מהקסהדקאן לסופח ממוים (Borisover and Graber, 2002, 2004). המטרה של ההמרה הזאת היא לפשט את ההשוואה שבין הנספחים השונים ולהקטין את ההבדלים המופיעים באיזותרמות הספיחה עקב קיום האינטראקציות השונות מומס – ממש (מים). על מנת להמיר את איזותרמת הספיחה ממים, יש לצייר עקומה המתארת כל ריכוז הנמצא בפאזה הסופח הממוימת כתלות בריכוז תרכובת-הנספח בהקסהדקאן, בעל אקטיביות זהה (שוות ערך) לאותה אקטיביות הקיימת בשווי משקל במדיום מים (activity-equivalent). כדי לחשב את הריכוז בהקסהדקאן שהאקטיביות שלו היא שוות ערך לאקטיביות שבשווי-משקל שבתמיסה המימית, יש להשתמש בנוסחה (3.2) הקושרת את היחס שבין מסיסויות התרכובת במים והקסהדקאן, או היחס שבין מקדמי הנרי ליחס שבין ריכוזים של התרכובת הנספחת בהקסהדקאן ובמים בעלי אקטיביות זהה:

$$Ch = C_w \frac{H_w}{H_h} = C_w \frac{Sh}{S_w} \quad (3.2)$$

כאשר :  $C_w$  ו-  $Ch$  הם ריכוזים של התרכובת הנספחת במים ובהקסהדקאן, בהתאמה, עם אותה אקטיביות כמו האקטיביות של התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת;  $(Sh / S_w)$  הוא היחס בין המסיסויות בהקסהדקאן ובמים;  $(H_w / H_h)$  הוא היחס בין מקדמי הנרי במים ובהקסהדקאן. בעזרת הנוסחה הנ"ל ניתן לחשב את ריכוז התרכובת הנדונה בהקסהדקאן אם ידוע ריכוזה במים ויחסי מסיסויות או שידועים יחסי מקדמי הנרי. את מקדמי הנרי ניתן למצוא בטבלה 3.1.

### 3.5. אנליזה תרמודינמית של השפעת הממס על האינטראקציות שבין החומר האורגני

#### הנספח והסופח

כדי להשוות איזותרמות ספיחה של תרכובת מסוימת על סופח מסוים בשני ממסים שונים (למשל, מים והקסהדקאן) ולקבוע את השפעת הממס (הידרציה) על אינטראקציות של הנספח בפאזה הסופחת, נהוג להשתמש בשתי שיטות השוואה רלוונטיות. שיטת השוואה אחת מייצגת דרך ישירה, מתבססת על השוואת הריכוזים הספוחים כפי שנמדדו במים ובקסהדקאן ותוארו בעקומה כתלות באקטיביות של התרכובת. ההבדל באיזותרמות הספיחה כשהן נמדדות בממסים השונים, וכאשר משתמשים בסקלה של אקטיביות של התרכובת הנספחת (ירידה או עלייה בריכוז של התרכובת בפאזה סופחת) מציג את ההשפעה של הממס על האינטראקציות הנוצרות בין הסופח והנספח.

שיטת השוואה שניה מבוססת על הפיכת ריכוזי התרכובת הנספחת בשני הממסים לריכוזים מנורמלים של המסיסות (reduced concentrations). השוואה בין איזותרמות ספיחה משני ממסים שונים של תרכובת מסוימת על סופח מסוים, כשהאיזותרמות בנויות על ריכוזים מנורמלים, מעצם מהותה מתייחסת לשימוש באקטיביות, אבל מנצלת מערכות תרמודינמיות שונות להשוואה. סקלת האקטיביות וסקלה לפי המסיסות המנורמלת הרי הן מחושבות לפי שתי משוואות שונות. ברם, אנו מצפים ששתי השיטות תתנה תוצאה זהה.

#### 3.5.1. חישובי האקטיביות

האקטיביות כמושג תרמודינמי, מתייחסת לפאזה נוזלית של החומר האורגני הטהור (האקטיביות של החומר שווה 1).

הנוסחה לאקטיביות :

$$a = C_e * H / C_{sat}^{vap} \quad (3.3)$$

כאשר  $a$  היא האקטיביות של התרכובת,  $C_e$  הוא ריכוז החומר בתמיסת שווי המשקל (mg/L),  $H$  מקדם הנרי חסר יחידות, למים  $[H_w]$  ולהקסהדקאן  $[H_h]$  (ראה טבלה 3.1),  $C_{sat}^{vap}$  הוא ריכוז התרכובת האורגנית בפאזה גזית (האד) כשהיא רוויה מעל נוזל טהור ביחידות mg/L. לצורך האנליזה התרמו-דינמית הוא מחושב לפי נתוני טבלה 3.1 על בסיס של נתוני לחץ האדים  $[\log P_{sat}]$  לפי המשוואה :

$$C_{sat} = \frac{P_{sat}}{RT} \quad (3.4)$$

כאשר  $T$  – טמפרטורה ו- $R$  – קבוע הגזים (Borisover and Graber, 2002, 2004).

### 3.5.2 חישוב של ריכוז מנורמל למסיסות

מחלקים את הריכוז של התרכובת הנספחת, הנשאר בתמיסת שיווי-המשקל אחרי הספיחה, במסיסות החומר בממס המסוים.

(3.5)

$$red.conc = \frac{\text{equilibrium solute concentration}}{\text{compound solubility}}$$

לא לכל חומר ניתן לחשב את הריכוז המנורמל מפני שלא תמיד ידועה המסיסות שלו בממסים השונים, או שמסיסותו גבוהה מאוד. במחקר שלנו חושב הריכוז המנורמל למטה-ניטרופנול כי מסיסותו היחסית נמוכה והיא ידועה בשני הממסים (Schwarzenbch et al., 1993).

לסיכום חלק זה, יש להעלות מספר הערות חשובות ביחס לשימוש במקדמי הנרי ובמסיסות בזמן חישובי  $K_{d,i}$ , אקטיביות וריכוזים מנורמלים.

1. בהסתמך על מחקרים קודמים אודות ספיחה ע"י חומר אורגני טבעי ממים ומהקסהדקאן של התרכובות האורגניות שנבחרו למחקר הנוכחי (Borisover and Graber, 2002, 2004), נקבע טווח הריכוזים של התרכובות הללו במחקר הנוכחי בכדי לשלול או למזער כל השפעה אפשרית של אסוציאציה שלהן בקשרי מימן (או בכל מנגנון אחר) במים או בהקסהדקאן. כך, ניתן להתייחס למקדמי הנרי של התרכובות האורגניות שנלמדו כקבועים בקירוב, וקרובים לערכים שנמצאו בתמיסות מהולות לאין-סוף. בנוסף, הדיון בתוצאות כפי שנצפו עבור ניטרופנול באמצעות האנליזה על בסיס אקטיביות (המחושבת בעזרת מקדמי הנרי) וע"י ריכוזי מסיסות מנורמלים, מספק הוכחה נוספת שהשפעת הריכוז על מקדמי הנרי היא זניחה אפילו עבור תרכובת זו שהיא בעלת יכולת אסוציאציה גבוהה.
2. בתמיסות מימות נעשה שימוש בנתרן אזיד ( $200 \text{ mg/L}$ ) על מנת לבטל פעילות מיקרוביאלית. כמו כן, בחלק מהניסויים, נעשה שימוש ב- $\text{CaCl}_2$  (0.01M). לפי מחקרים קודמים אודות הטווחים של מקדמי סְצ'ֵנוֹב (Setschenow coefficient) בנוכחות מלחים שונים, עבור התרכובות האורגניות השונות שנחקרו במחקר הנוכחי (Borisover and Graber, 2002, 2004), השפעת המלח על מקדמי אקטיביות (או על מקדמי הנרי ועל המסיסות) של התרכובות האורגניות הללו צפויה להסתכם בהשפעה זניחה לחלוטין על כל אחת מן ההמרות שנעשו בעבודה הנוכחית.
3. *m*-nitrophenol עובר יוניזציה מסוימת בתמיסות מימיות, אשר משנה את האקטיביות בפועל של התרכובת. נקודה זו תדון בפרקי התוצאות והדיון.

## 4. תוצאות ודיון

### 4.1 תנאי הניסויים

טבלאות 4.1, 4.2, ו-4.3 מתארות את הסדרות השונות של מערכות ניסויי הספיחה ומביאות גם את הטווח (באחוזים) של חלק החומר הנספח מתוך כלל החומר בכל אחת ממערכות אלה. פירוט של תוצאות הספיחה יובא בסעיף 4.3 בהמשך. הטבלאות מכילות את הנתונים הבאים (לפי סדר העמודות משמאל לימין):

1. מספר הסדרה;
2. תיאור המרכיבים במערכת שיווי המשקל לפי הסדר מומס (תרכובת נספחת), מספח (סוג החרסית) וממס;
3. ריכוז תמיסת האם ששימשה לעבודה (במ"ג מומס למיליליטר ממס);
4. טווח הריכוזים ההתחלתיים ששימשו לבניית איזותרמות הספיחה (במילימול מומס למיליליטר ממס);
5. טווח (באחוזים) של חלק החומר הנספח מתוך כלל החומר במערכת הניסוי;
6. ערכי ה-pH שנמדדו בכל ניסיון ספיחה ממים אחרי הפרדה של הסופרנטנט מהפאזה הסופחת.

### 4.2 ניסויים מוקדמים לקביעת הזמן הדרוש להגיע לשיווי משקל במערכות השונות

על מנת לקבוע את הזמן הדרוש למערכת להגיע למצב שיווי משקל, מדדנו את הספיחה בכמה מערכות ניסוי נבחרות כנגד זמן טילטול הסוספנדיה. ציורים 4.1 ו-4.2 מתארים את השפעת הזמן על ספיחה של ניטרובנזן וניטרופנול על פני שלוש דוגמאות החרסית. מדידות הספיחה של ניטרובנזן במערכות המימיות ובמערכות של הקסהדקאן על פני שלוש החרסיות נמשכו עד ל-75 שעות. מדידות ספיחת ניטרופנול במערכות המימיות נמשכו עד ל-75 שעות ובמערכות של הקסהדקאן עד ל-175 שעות. בציורים הללו הספיחה מתוארת בעזרת מקדם חלוקה  $K_d$  (יחס של ריכוז החומר הנספח בפאזה הסופחת לריכוזו בפאזה הממס) כנגד הזמן. הציורים מראים שזמן של 20 שעות מספיק למערכות להגיע לשיווי משקל. וזה היה הזמן שהמערכות טולטלו במחקר הנוכחי מההכנה ועד להפרדת הסופרנטנט.

לא בצענו ניסויים מוקדמים למערכות עם פנול. אך ידוע מהספרות שספיחת פנול ממים היא מהירה והמערכות מגיעות לשיווי משקל תוך 12 שעות (Lin and Cheng, 2002). במחקר הנוכחי גם מערכות עם פנול טולטלו במשך 20 שעות מהכנתן ועד להפרדת הסופרנטנט.

טבלה 4.1. הסדרות השונות של מערכות ניסויי הספיחה והתנאים הניסיוניים בספיחה על פני החרסית הטבעית (פישר בנטוניט).

<i>Series</i>	Solute/sorbent/solvent	Sorbent: solution ratio, mg/mL	Initial solute conc. range, mmol/L	Sorbed fraction of total amount, %	pH of supernatant
I	<i>m</i> -Nitrophenol/ clay/ water	100:1	3.36-61.58	7-20	7.90-8.68
I+	<i>m</i> -Nitrophenol/ clay/ water +CaCl <sub>2</sub>	100:1	3.72-44.45	7-23	7.86-8.51
II	<i>m</i> -Nitrophenol/ clay / <i>n</i> -hexadecane	10:1	0.12-1.45	90-97	-
III	Nitrobenzene / clay/ water	50:1	0.79-8.96	20-28	9.08-9.34
IV	Nitrobenzene/clay/ <i>n</i> -hexadecane	100:1	0.24-21.89	49-92	-
V	Phenol/ clay/ water	100:1	2.15-10.85	low sorption	9.15-9.34
VI	Phenol/clay/ <i>n</i> -hexadecane	3:1	0.16-2.32	15-57	



טבלה 4.2. הסדרות השונות של מערכות ניסויי הספיחה והתנאים הניסיוניים בספיחה על פני אורגנו-חרסית בעלת דרגת חילוף של 43%.

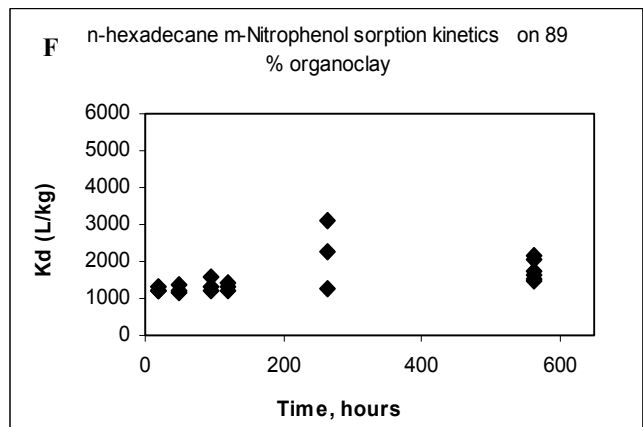
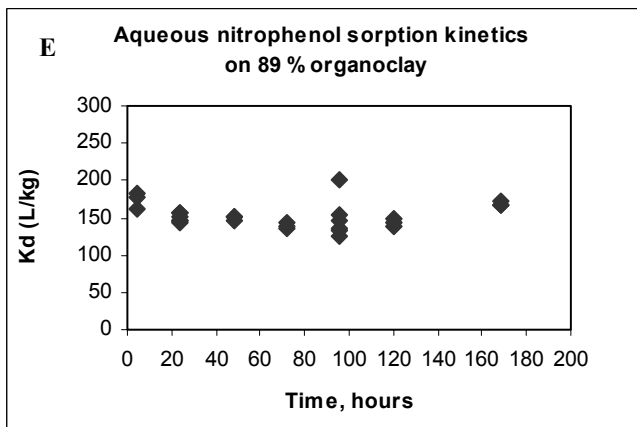
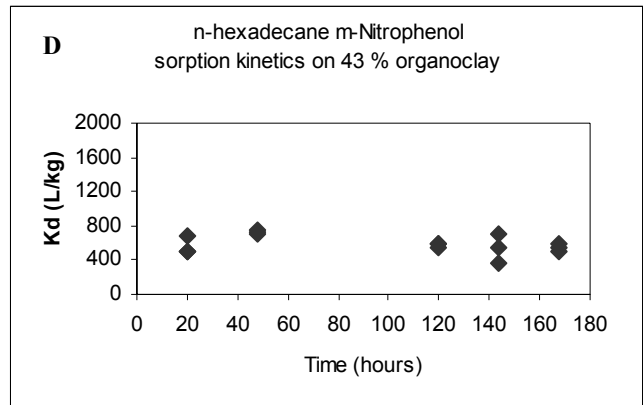
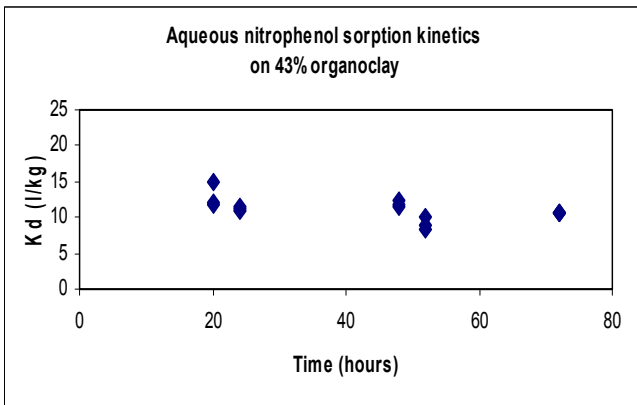
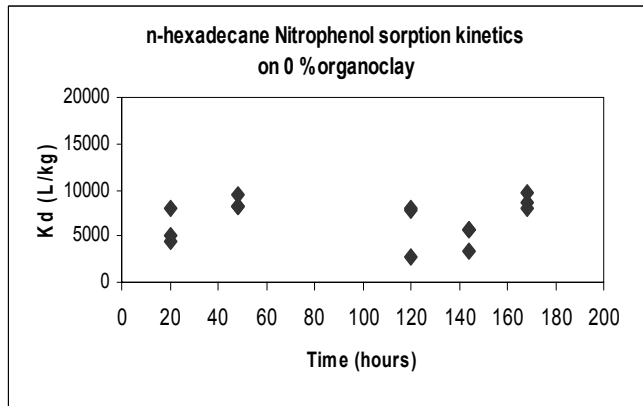
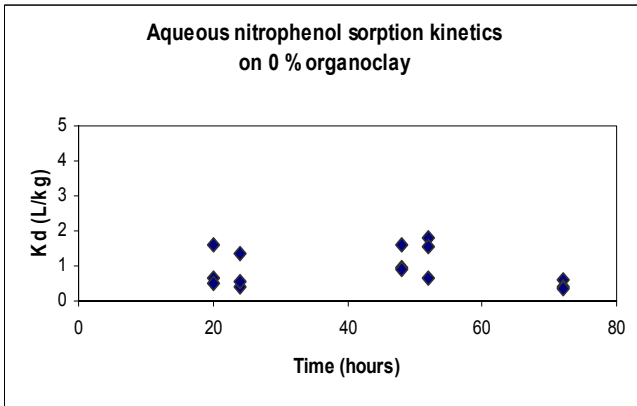
<i>Series</i>	Solute/sorbent/solvent	Sorbent: solution ratio, mg/mL	Initial solute conc. range, mmol/L	Sorbed fraction of total amount, %	pH of supernatant
VII	<i>m</i> -Nitrophenol/ organoclay (43% exch.) / water	20:1	0.37-45.99	39-51	8.12-8.47
VII+	<i>m</i> -Nitrophenol/ organoclay (43% exch.) / water+CaCl <sub>2</sub>	20:1	3.72-44.45	47-52	7.87-8.55
VIII	<i>m</i> -Nitrophenol/ organoclay (43% exch.) / <i>n</i> -hexadecane	3:1	0.12-1.44	35-94	-
IX	Nitrobenzene / organoclay (43% exch.)/ water	20:1	0.37-10.85	25-31	8.60-8.49
X	Nitrobenzene/ organoclay (43% exch.) / <i>n</i> -hexadecane	100:1	0.24- 21.90	52-72	-
XI	Phenol/ organoclay (43% exch.)/ water	100:1	1.52-86.17	40-66	9.00-8.61
XII	Phenol/ organoclay (43% exch.) / <i>n</i> -hexadecane	20:1	0.16-6.62	8-86	-

טבלה 4.3. הסדרות השונות של מערכות ניסויי הספיחה והתנאים הניסיוניים בספיחה על פני אורגנו-חרסית בעלת דרגת חילוף של 89% .

<i>Series</i>	Solute/sorbent/solvent	Sorbent: solution ratio, mg/mL	Initial solute conc. range, mmol/L	Sorbed fraction of total amount, %	pH of supernatant
XIII	<i>m</i> -Nitrophenol/ organoclay (89% exch.) / water	20:1	0.18-18.45	73-80	7.90-8.68
XIII+	<i>m</i> -Nitrophenol/ organoclay (89% exch.) / water+ CaCl <sub>2</sub>	20:1	0.42-12.43	66-90	7.64-7.67
XIV	<i>m</i> -Nitrophenol/ organoclay (89% exch.) / <i>n</i> -hexadecane	0.5:1	0.02-1.55	54-90	-
XV	Nitrobenzene / organoclay (89% exch.)/ water	10:1	0.17-10.35	25-58	8.54-8.74
XVI	Nitrobenzene/ organoclay (89% exch.) / <i>n</i> -hexadecane	200:1	0.41- 16.25	51-80	-
XVII	Phenol/ organoclay (89% exch.)/ water	43:1	0.37-32.89	56-75	8.58-9.20
XVIII	Phenol/ organoclay (89% exch.) / <i>n</i> -hexadecane	5:1	0.16- 5.82	62-95	

# 1. ניסויים מוקדמים של הספיחה

## 1. השגת שווי משקל בספיחה ממים ומהקסהדקאן של m-Nitrophenol

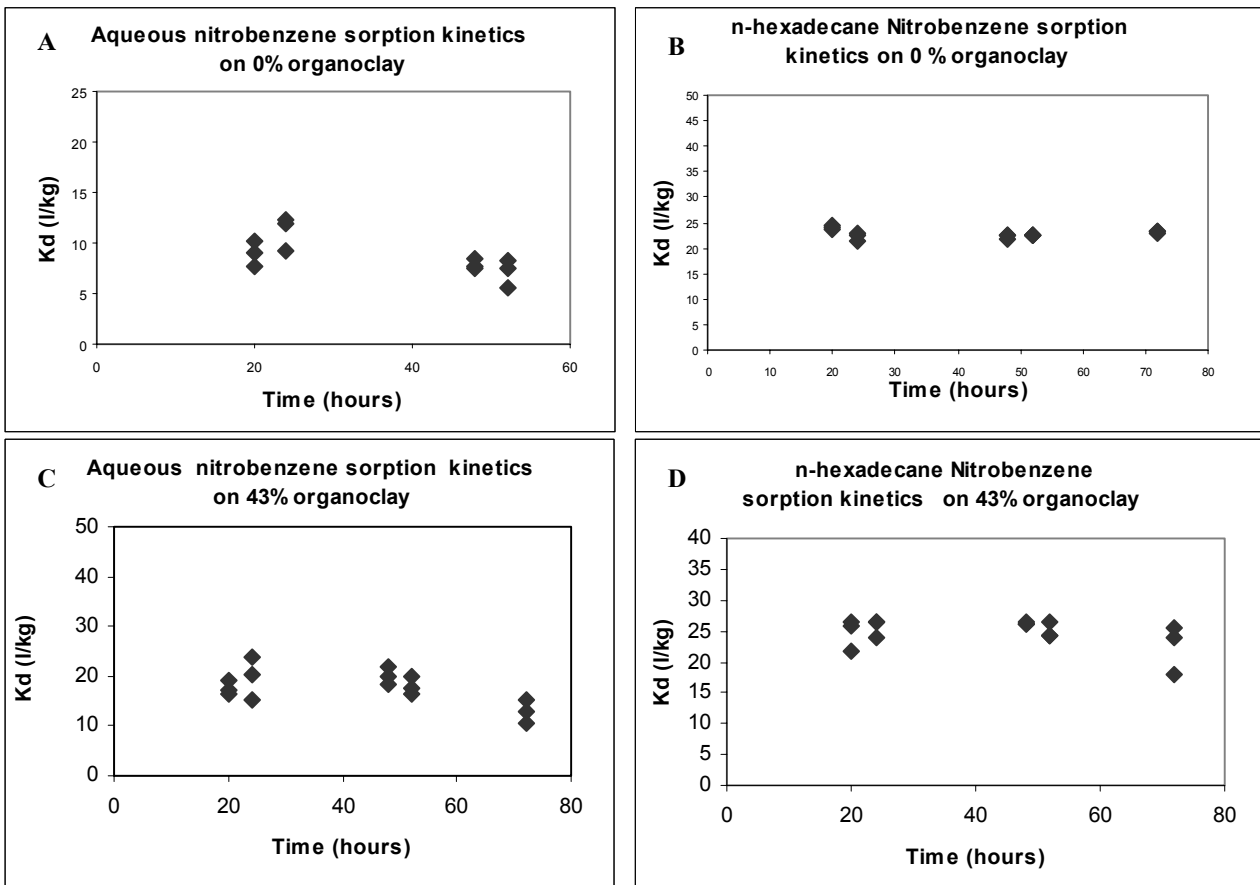


**ציור 4.1:** מקדם החלוקה ( $K_d$  ב-L/Kg) כפונקציה של זמן התגובה (שעות) בספיחה של ניטרופנול על פני חרסית טבעית (A, C, E) מתמיסה מימית (E, F) 89% ודרגת חילוף (C, D) 43% (A, B) אורגנו-חרסיות עם דרגתחילוף 43%. משקל החרסית בניסוי, ריכוז התחלתי של ניטרופנול בתמיסה המימית, ומתמיסת הקסהדקאן (B, D, F). נפח תמיסה מימית ונפח תמיסת הקסהדקאן רשומים בעמוד הבא:

#### 4.1 המשך לציור

עקומה	משקל החרסית בניסוי, ריכוז התחלתי של ניטרופנול בתמיסה המימית, (mmol/l)	ריכוז התחלתי של ניטרופנול בתמיסת הקסהדקאן, (mmol/l)	נפח תמיסה מימית, נפח תמיסת הקסהדקאן (ml)	נפח תמיסה מימית, נפח תמיסת הקסהדקאן (ml)
:A	100	15.08	1	1
:B	10	3.70	1	1
:C	20	3.70	1	1
:D	3	4.24	1	1
:E	20	4.24	1	1
:F	0.5	1.570	1	1

#### 2. השגת שווי משקל בספיחה ממים ומהקסהדקאן של Nitrobenzene



**ציור 4.2:** מקדם החלוקה ( $K_d$  ב-L/Kg) כפונקציה של זמן גובה (שעות) בספיחה של ניטרובנזן על פני חרסית טבעית (A, B) ואורגנו-חרסית עם דרגתחילוף 43% (C, D) מתמיסה מימית (A, C) ומתמיסת הקסהדקאן (B, D). משקל החרסית בניסוי, ריכוז התחלתי של ניטרובנזן בתמיסת הקסהדקאן, נפח תמיסה מימית ונפח תמיסת הקסהדקאן רשומים להלן:

עקומה	משקל החרסית בניסוי, ריכוז התחלתי של ניטרובנזן בתמיסה המימית, (mg)	ריכוז התחלתי של ניטרובנזן בתמיסת הקסהדקאן, (mmol/l)	נפח תמיסה מימית, נפח תמיסת הקסהדקאן (ml)	נפח תמיסה מימית, נפח תמיסת הקסהדקאן (ml)
:A	50	3.46	1	1
:B	100	4.183	1	1
:C	20	3.47	1	1
:D	100	4.190	1	1

### 4.3. איזותרמות ספיחה של פנול, ניטרובנזן, וניטרופנול

נתאר את התוצאות הניסיוניות ונדון בהם לפי חמישה השלבים הבאים:

1. על מנת לבחון את כושרן של שלוש המולקולות הנספחות להגיב עם החומר הנספח בסביבה יחסית אינרטי ובהיעדר מים, נשווה את איזותרמות הספיחה שלהן מהקסהדקאן, שהוא פחמימן רווי לא פולארי (אינרטי), כפי שמתקבלות בספיחה על פני כל אחת משלוש דוגמאות החרסית, ונדון בקצרה בכושרן של שלוש התרכובות הללו להגיב באינטראקציות מולקולריות עם הסופחים השונים במערכות "יבשות" ובהיעדר מים, בהתאם להרכבן הכימי.
  2. על מנת לבחון את ההבדל בהתנהגות ובכושר הספיחה של דוגמאות החרסית השונות להגיב באינטראקציות מולקולריות עם מולקולת הנספח בסביבה יחסית אינרטי ובהיעדר מים נשווה את איזותרמות הספיחה של כל אחת מהמולקולות מהקסהדקאן, כפי שמתקבלות בספיחה על פני כל אחת משלוש החרסיות ונדון בקצרה בכושרן להגיב באינטראקציות מולקולריות עם הנספחים השונים במערכות "יבשות" ובהיעדר מים, בהתאם למידת הרווייה של החרסית עם יון האמוניום הרביעוני הקסהדציל-תרימתיל-אמוניום.
  3. על מנת לבחון את ההבדל בהתנהגות ובכושר הספיחה של דוגמאות החרסית השונות להגיב באינטראקציות מולקולריות עם מולקולת הנספח בנוכחות מים, נשווה את איזותרמות הספיחה של כל אחת מהמולקולות מתמיסה מימית, כפי שמתקבלות בספיחה על פני כל אחת משלוש החרסיות ונדון בקצרה בכושרן להגיב באינטראקציות מולקולריות עם הנספחים השונים במערכות "מיוממות", בהתאם למידת הרווייה של החרסית עם יון האמוניום הרביעוני הקסהדציל-תרימתיל-אמוניום.
  4. נבחן את השפעת הממס לכל מערכת סופח-נספח בהתייחס לשאלה העיקרית שנשאלה, מהי השפעת המים על ספיחת תרכובות אורגניות על ידי אורגנו-חרסיות ועל התגובות בפאזה אורגנו-חרסיתית.
  5. נשווה בין הנספחים כשהם ספוחים על פני סופחים מהודראטים בהתאם לתגובותיהם על פני הסופחים.
- לצד הצגת הנתונים והדיון בהם, נביא הסבר הכולל פירוט תמונה מולקולרית.

### 4.3.1 השפעת הרכב המולקולות האורגניות הנספחות על ספיחתן על פני הסופחים

#### השוני מתמיסת הקסהדקאן.

בצד השמאלי של הציר 4.3 מובאות עקומות ספיחה (בסקלה לוגריתמית) של שלוש המולקולות האורגניות ניטרובנזן, ניטרופנול ופנול (phenol ו- m- nitrophenol, nitrobenzene) לסופחים השונים מהקסהדקאן. לפי איזותרמות הספיחה על פני כל הסופחים קיים הסדר הבא בכושר ספיחתן של שלוש המולקולות מהקסהדקאן:

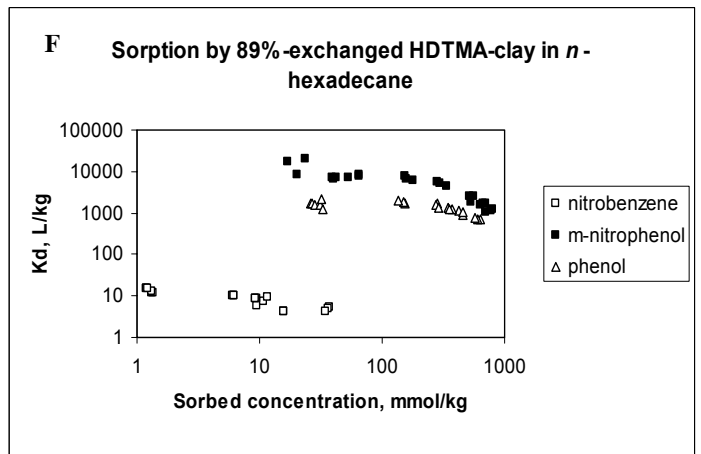
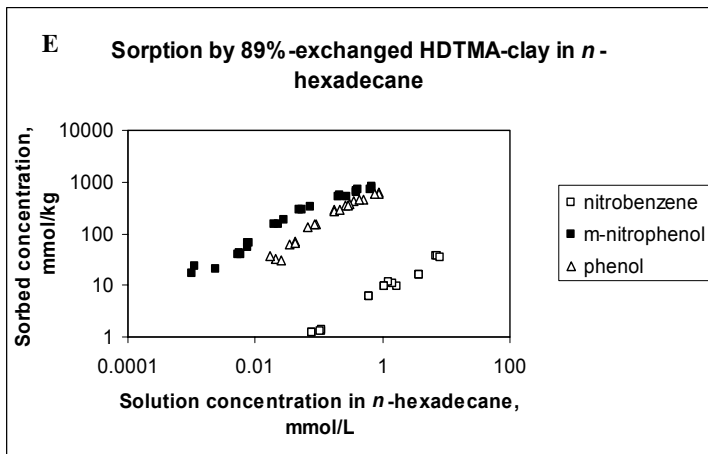
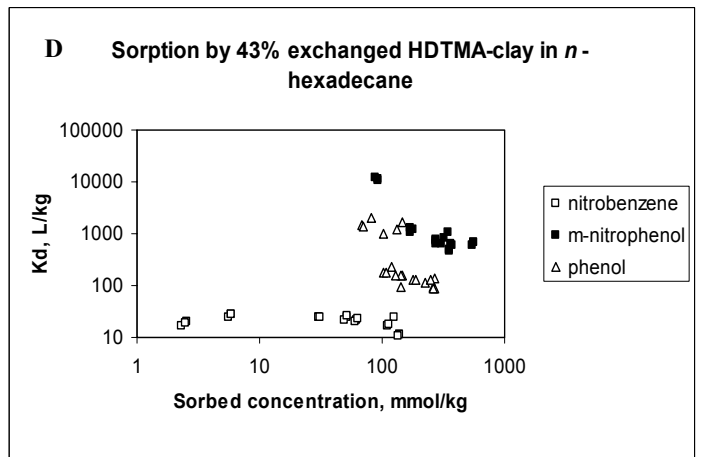
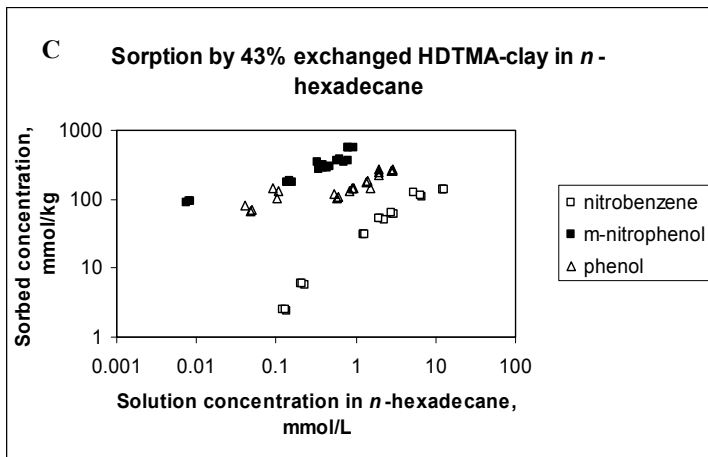
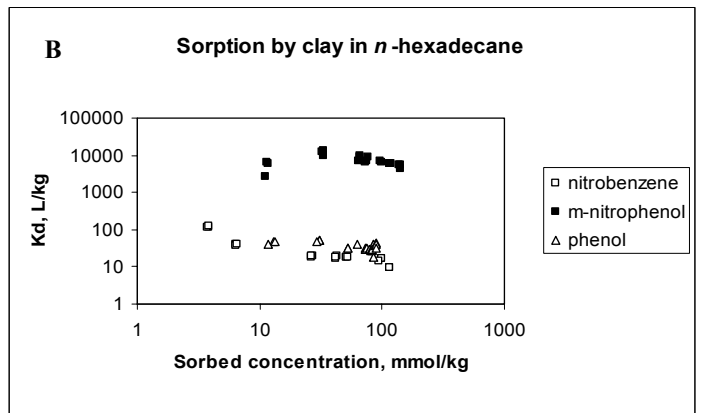
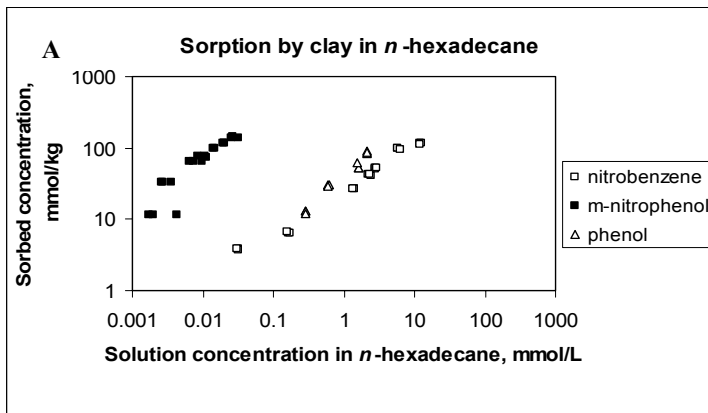


איזותרמות הספיחה על החרסית הטבעית (פישר בנטוניט) מראות פערים קטנים בספיחה בין פנול וניטרובנזן ופער גדול בספיחה בינן לבין ניטרופנול. לעומת זאת, בשתי האורגנו-חרסיות פערי-ספיחה בין פנול וניטרובנזן הולכים וגדלים והפערים בין פנול וניטרופנול הולכים וקטנים. האיזותרמות הללו מעידות שקבוצת OH הפנולית תורמת ליעילות הספיחה על פני האורגנו-חרסיות לעומת קבוצת NO<sub>2</sub> בתולדות הניטרו.

בצד הימני של ציר 4.3 מובאות עקומות של מקדמי החלוקה, K<sub>d</sub> (שהוא היחס בין ריכוז בפאזה סופחת לריכוז בתמיסה) המתאימים לספיחות השונות כתלות בריכוז החומר הספוח (מחושב כ-L/kg). עקומות מקדמי החלוקה נותנות אינדיקציה לחוזקה של האינטראקציה בין הנספח לסופח. סדר האינטראקציה נשמר לאורך כל הגרפים של מקדמי החלוקה. כמצופה, בשלב מסוים של איזותרמת הספיחה, עם העלייה בריכוז המולקולות האורגניות הספוחות, עקב אכלוס משמעותי של אתרי הספיחה, קיימת תופעה של ירידה במקדם החלוקה K<sub>d</sub>.

לסיכום, מהתוצאות המובאות בסעיף זה, בשלב הנוכחי, ניתן להסיק שבהיעדר ממס פעיל, קיימת יכולת אמפירית לאינטראקציות בין-מולקולריות של שלוש התרכובות הנספחות עם כל שלוש דוגמאות הסופחים לפי סדר עולה כדלקמן: ניטרובנזן > פנול > ניטרופנול.

## Sorbate effect in *n*-hexadecane .1



**ציור 4.3:** איזותרמות ספיחה של ניטרובנזן, פנול וניטרופנול מהקסהדקאן על פני חרסית טבעית (A, B) ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% (C, D) ודרגת חילוף 89% (E, F). בצד שמאל (A, C, E) ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה בתמיסה בשווי משקל ב- mol/L. בצד ימין (B, D, F) מקדם חלוקה של התרכובת הנספחת  $K_d$  (L/kg) כנגד ריכוזה בפאזה הסופחת.

### 4.3.2 השפעת סוג הסופח על הספיחה של התרכובות האורגניות מתמיסת הקסהדקאן .

ציור 4.4 מאפשר להשוות את הספיחה של מולקולה אורגנית מסוימת על פני כל אחת משלוש דוגמאות החרסית. כל ציור מביא את איזותרמות הספיחה של אחת משלוש התרכובות הנספחות, ניטרובנזן, ניטרופנול ופנול, בהתאמה, על פני כל שלושת הסופחים. ברם, ניתן לסכם את השוואת הציורים הללו כדלקמן.

**ניטרובנזן:** הוא בעל חוזק אסוציאציה נמוך ביותר מבין שלוש התרכובות האורגניות בהקסהדקאן. הוא נספח על חרסית טבעית ועל אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף של 43% במידה כמעט זהה, ואילו על אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף של 89% מידת הספיחה שלו יורדת (ציור 4.4-A). בכדי להבין את ההתנהגות של ניטרובנזן, יש לקחת בחשבון את קשרי  $\pi$  שיכולים להיווצר בין טבעות ארומטיות, כשהן מקבילות למישור החמצנים, לבין המישור הזה של מונטמורילוניט. בקשרי  $\pi$  אלה אטום חמצן במישור החמצנים ששייך לקבוצת Si-O-Al (אלומינו-סילוקסן), דהיינו לאטום חמצן הקשור לחמרון שהחליף צורן בשכבה הטרהדרלית, תורם זוג אלקטרונים גלמוד לאורביטל  $\pi^*$  אנטיבונדינג (Yariv, 1992b). היווצרות קשרי  $\pi$  מסוג זה יכולה להתקיים רק אם לטבעת הארומטית ישנו מטען חיובי. זה קורה בניטרובנזן משום שקבוצת הניטרו מושכת אלקטרונים מטבעת הבנזן ומקטינה את צפיפותם באורביטלי  $\pi$ . תנאי נוסף הוא הצמדות הטבעת הארומטית למישור החמצנים. זה יכול להתקיים בחרסית הטבעית, ולפי ציור 1.4 גם בחרסית-אורגנופילית המכילה רק שכבה אחת של קטיון האמונים הרביעוני, כמו בזו עם דרגת חילוף של 43%.

בחרסית האורגנופילית בעלת ד.ח. 89% האינטראקציה בעיקרה היא אורגנופילית. דהיינו מולקולות ניטרובנזן נמצאות בעיקר בין שתי השרשרות האליפיות. התוצאות הנוכחיות מראות שאינטראקציות האורגנופיליות חלשות מהאינטראקציה באמצעות יצירת קשרי  $\pi$ .

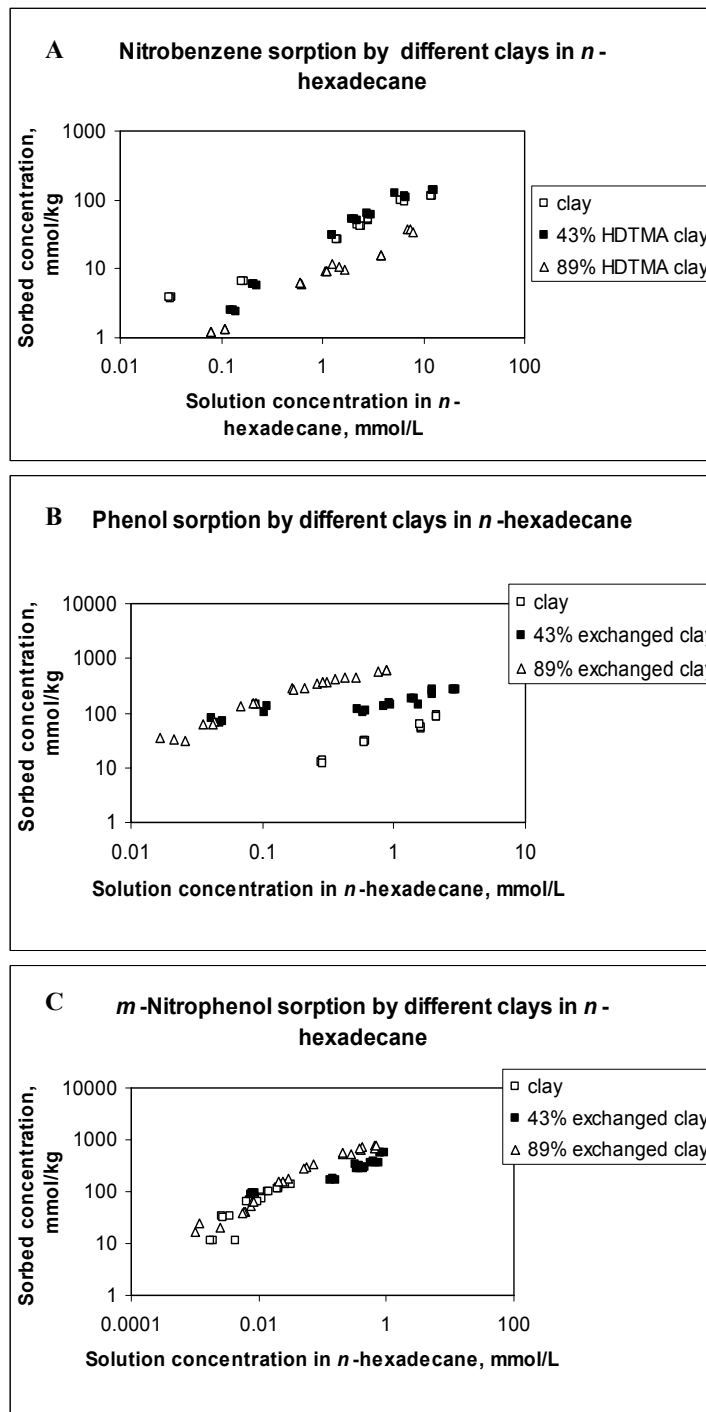
**פנול:** הוא מראה הבדלים גדולים ביותר באיזותרמות הספיחה מבין שלוש התרכובות האורגניות. הוא נספח רע ביותר על החרסית הטבעית ההידרופילית, נספח יותר טוב על אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף של 43% ועוד יותר טוב על אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף של 89% (ציורים 4.4-B,C). האינטראקציה של פנול עם חרסית לא יכולה להביא ליצירת קשרי  $\pi$ , מכיוון שחמצן בקבוצת OH תורם אלקטרונים לטבעת הבנזן, על ידי כך מגדיל את צפיפותם וזה מעניק לטבעת מטען שלילי כך שאלקטרונים מן החמצן של החרסית אינם יכולים לעבור לאורביטלים אנטי-קושרים במערכת הארומטית. הספיחה על החרסית הטבעית מתקיימת תוך יצירת קשרי מימן בין שארית המים הקשורים לשארית הנתרן החליף וקבוצות הפנול (Saltzman and Yariv, 1975; Ovadyahu et al., 1998). לעומת זאת, בחרסית האורגנופילית בעלת ד.ח. 89% האינטראקציה בזמן הספיחה היא בעיקרה אורגנופילית.



התוצאות הנוכחיות מראות שאינטראקציות האורגנופיליות חזקות מהאינטראקציות דרך קשרי המימן.

**ניטרופנול** : במולקולת ניטרופנול קיימים פרוטון דונור ופרוטון אקצפטור בעמדת מטה, ולכן הוא בעל כושר אסוציאציה גבוה ובעל מסיסות נמוכה ביותר בהקסהדקאן, לאורכן של כל איזותרמות הספיחה מראה ספיחה דומה על שלושת הסופחים (ציור 4.4-B). ספיחה של המולקולה הזאת יכולה להתקיים גם באינטראקציה אורגנופילית (בעיקר באורגנו-חרסית בעלת ד.ח. 89%), במידה קטנה גם תוך יצירת קשרי  $\pi$  בין טבעת הבנזן ומישור החמצנים של החרסית (בעיקר בחרסית הטבעית) וגם דרך יצירת קשרי מימן עם מולקולות מים (בעיקר בחרסית הטבעית). מן הראוי לציין שאינטראקציה דרך יצירת קשרי מימן עדיפה אצל הניטרופנול בהשוואה לפנול. בתגובה זו הקבוצה הפנולית תורמת את הפרוטון והרי חומציות הניטרופנול גדולה מזו של הפנול (טבלה 3.1). קיום שלוש אפשרויות אינטראקציה אלה בהתאם לאופי החרסית, מביא לכך שמתקבלות איזותרמות ספיחה דומות על פני שלושת הסופחים.

## Sorbent effect in *n*-hexadecane 2



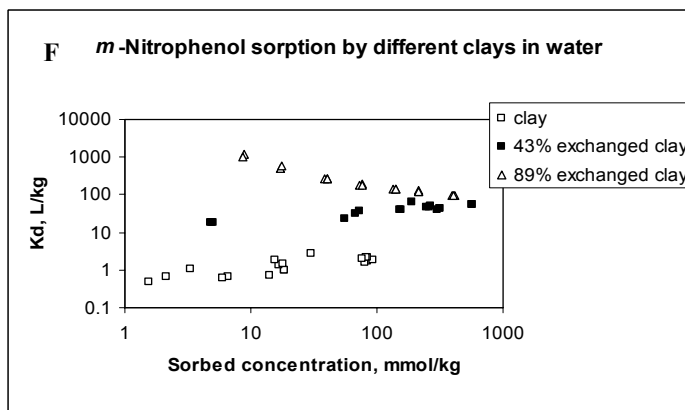
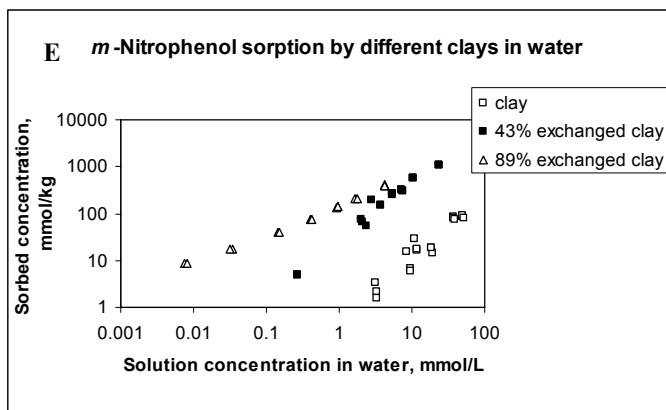
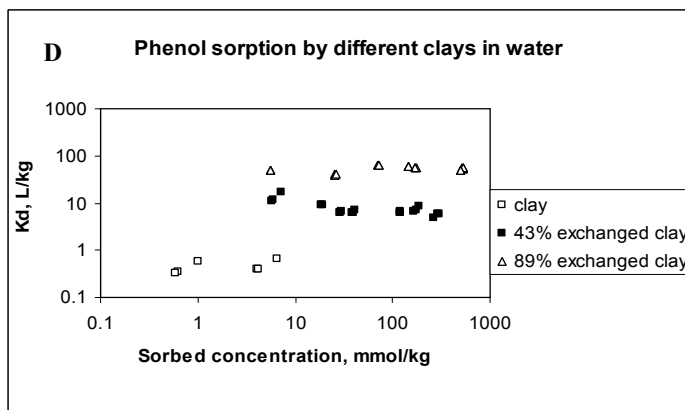
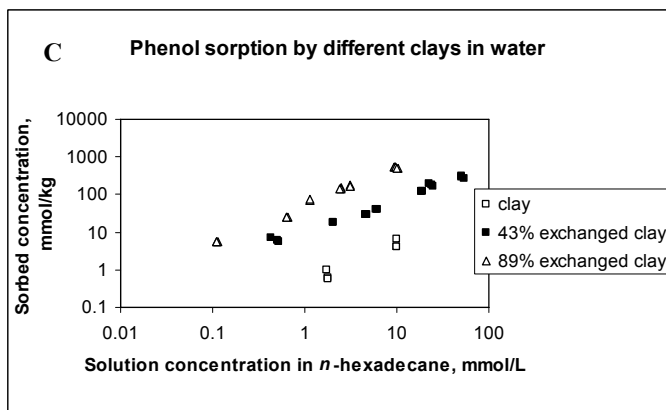
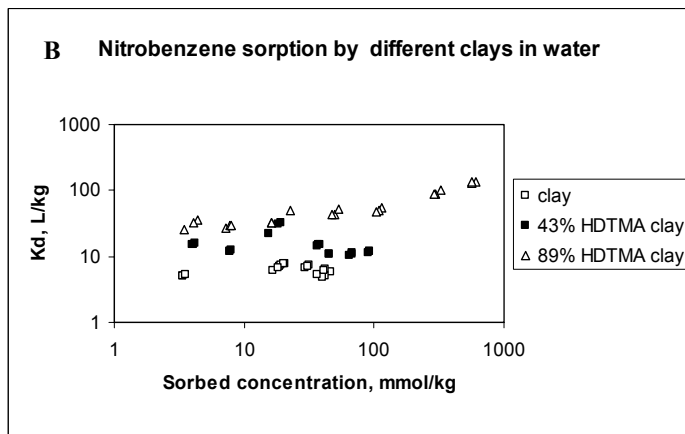
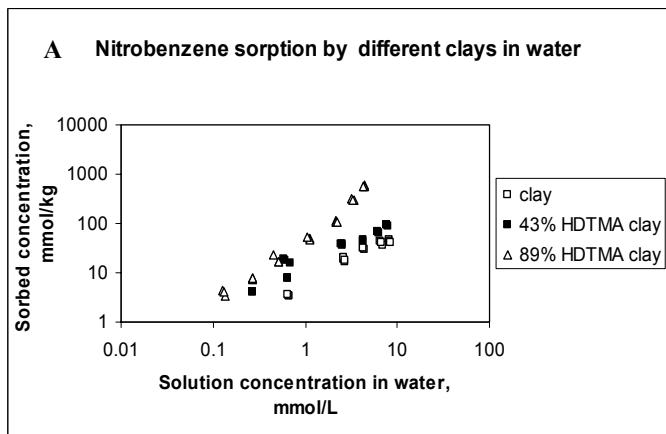
**ציר 4.4:** איזותרמות ספיחה של ניטרובנזן (A), פנול (B) וניטרופנול (C) מהקסהדקאן על פני חרסית טבעית ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% ודרגת חילוף 89%. ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה בתמיסה בשווי משקל ב- mmol/L.

### 4.3.3 השפעת סוג הסופח על הספיחה של התרכובות האורגניות השונות מתמיסה מימית.

ציור 4.5 מציג את איזותרמות הספיחה ממים של שלוש התרכובות האורגניות ניטרובנזן, פנול וניטרופנול על פני שלושת הסופחים, חרסית טבעית, חרסית אורגנופילית בעלת ד.ח. 43% ובעלת ד.ח. 89%, בהתאמה. מהשוואה בין האיזותרמות מסתבר שלגבי שלוש התרכובות הנספחות, החרסית הטבעית היא הגרועה בין שלושת הסופחים. כמו כן מסתבר שספיחת כל אחת מן התרכובות האורגניות עולה עם העלייה בדרגת החילוף של קטיון הנתרן החליפי ביון הקסהדציל-תרימתיל-אמוניום (HDTMA). דהיינו, מידת הספיחה עולה מחרסית טבעית, לאורגנו-חרסית עם ד.ח. 43% ונעשית גבוהה ביותר על פני אורגנו-חרסית עם ד.ח. 89%. זה מעיד על עלייה באורגנופיליות של דוגמאות החרסית עם העלייה בהטענת החרסית בקטיון האמוניום האורגני. התוצאה של עלייה חזקה בספיחה של חומרים אורגניים ממים עם עלייה בדרגת החילוף של קטיוני האמוניום האורגניים בחרסית נחקרה והיא ידועה מן הספרות (Chun et al., 2003).

כאשר מדובר בספיחה של ניטרובנזן על פני דוגמאות החרסית השונות, יש לשים לב שבספיחה ממים החרסית הטבעית כבר לא מגלה עדיפות. זה קשור לכך שהמים חודרים למרחב הבין-שכבתי ונצמדים למישור החמצנים תוך יצירת קשרי מימן עם אותם אטומי חמצן השייכים לקבוצות אלומינו-סילוכסן (Si-O-Al) ובכך מונעים ממולקולות ניטרובנזן להיספח באינטראקציה קשרי  $\pi$ , מה שהביא לספיחתן המוגברת מתמיסת הקסהדקאן (Yariv, 1992 a and b).

### Sorbent effect in water . 3



**ציור 4.5:** איזותרמות ספיחה של ניטרובנזן (A, B), פנול (C, D) וניטרופנול (E, F) מתמיסה מימית על פני חרסית טבעית ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% ודרגת חילוף 89%. בצד שמאל (A, C, E) ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה בתמיסה בשווי משקל ב- mmol/L. בצד ימין (B, D, F) מקדם חלוקה של התרכובת הנספחת  $K_d$  כנגד ריכוזה בפאזה הסופחת.

#### 4.3.4 השפעת הממס (מים או הקסהדקאן) על הספיחה של התרכובות האורגניות. הערכת אפקט ההידרטציה.

על מנת ללמוד את השפעת הממס על הספיחה של תרכובת אורגנית מסוימת על פני חרסית מסוימת, יש להשוות בין איזותרמות הספיחה משני הממסים, מים והקסהדקאן, כשהן מתוארות בשתי הצורות הבאות. צורה אחת היא על בסיס סקלת הריכוזים והשנייה על בסיס סקלת האקטיביות. במקרה של ניטרופנול האיזותרמה תתואר גם על בסיס סקלת הריכוז המנורמל. מהשוואת איזותרמות ספיחה המבוססות על ריכוזי המומס בממס במצבי שיווי משקל (סקלת ריכוזים), דהיינו, מהשוואה בין ריכוז התרכובת הנספחת על פני סופח במערכת עם ממס אחד וריכוז אותה תרכובת על פני אותו סופח במערכת עם ממס שני, המבוססת על סקלת ריכוזים רגילה, ניתן ללמוד כיצד הממס משפיע על הספיחה של התרכובת האורגנית על פני הסופח המסוים. מהשוואת איזותרמות ספיחה המבוססות על אקטיביות המומס בממס (או ריכוז מנורמל לפי מסיסות) ניתן ללמוד כיצד הממס משפיע על אינטראקציות של התרכובת האורגנית בפאות הסופח.

בציורים 4.6, 4.7 ו-4.8 מובאות איזותרמות על בסיס של ריכוזים (ריכוז על פני פאות הסופח כנגד ריכוז התמיסה) ועל בסיס של אקטיביות, ובמקרה של ניטרופנוטל ציור 4.9 גם על בסיס של ריכוז מנורמל. באיזותרמות ספיחה על בסיס של אקטיביות, ציר  $X$  (הציר האופקי) מתאר אקטיביות של התרכובת האורגנית במערכת בשיווי משקל מחושבת לפי נוסחה (3.3) וציר  $Y$  (הציר האנכי) מתאר את ריכוז החומר הספוח. באיזותרמות ספיחה על בסיס של ריכוז מנורמל, ציר  $X$  מתאר ריכוז מנורמל מחושב לפי נוסחה (3.5). ההמרה הזאת נעשתה רק לניטרופנול מפני שלניטרופנול מסיסות במים וגם בהקסהדקאן היא גבולית ויחסית היא נמוכה (טבלה 3.1). אם משתמשים בסקלות אקטיביות וריכוז מנורמל, אופן החישוב של שתי הסקלות הוא שונה ונעשה מנתונים בלתי תלויים זה בזה. ברם, כאשר משווים תהליך ספיחה משני ממסים שונים המשמעות של שימוש באקטיביות או בריכוז מנורמל היא זהה ומשקפת שימוש במצב סטנדרטי יחיד עבור אקטיביות של החומר.

בסעיף זה נתאר את השפעת המים על ספיחה של ניטרובנזן, פנול וניטרופנול בהקסהדקאן. כפי שנראה בהמשך, העלייה בעוצמת האינטראקציה בין נספח וסופח מתקיימת לפי הסדר הנ"ל (ראה גם סעיף על השפעת הרכב המולקולות הנספחות על ספיחה מתמיסת הקסהדקאן).

**ניטרובנזן:** איזותרמות ספיחה של ניטרובנזן על חרסית טבעית ועל אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף של 43%, מבוטאות על בסיס ריכוזים, מראות ספיחה ממים במידה מסוימת קטנה מספיחה מהקסהדקאן (ציור 4.6). כשהאיזותרמות מבוטאות בסקלת האקטיביות רואים הבדל הרבה יותר משמעותי בספיחות בין מים והקסהדקאן (ציור 4.6-D, 4.6-B). התמונה כפי שמשקפת באיזותרמות הבנויות על בסיס אקטיביות, מבטאת את ההבדלים באינטראקציות של התרכובת עם הממסים השונים. דהיינו, היא מתרכזת רק בהשפעת הממס על מידת האינטראקציות של התרכובת עם הפאזה הסופחת. לכן מהאיזותרמות על בסיס האקטיביות ניתן לראות את השפעת המים המחלישה את

האינטראקציה של ניטרובנזן עם החרסית הטבעית או עם האורגנו-חרסית בעלת ד.ח. 43% ובכך הן מדגימות השפעה חזקה של תחרות עם מים.

השוואת איזותרמות הספיחה של ניטרובנזן על פני האורגנו-חרסית בעלת ד.ח. 89% גם היא מעידה על השפעה חזקה הקיימת בתחרות עם המים (ציור 4.6-C). השוואה בין שתי האיזותרמות על בסיס סקלת ריכוז רגילה מראה שספיחת ניטרובנזן מתוך מים גבוהה בהרבה מהספיחה מהקסהדקאן (ציור 4.6-A). הסיבה לספיחה הגבוהה ממים היא מסיסותו הנמוכה של הניטרובנזן במים, בהשוואה למסיסותו בהקסהדקאן (טבלה 3.1) עקב אינטראקציות הידרופוביות "חלשות" בין ניטרובנזן למים בהשוואה לאינטראקציות אורגנופיליות בינו להקסהדקאן. הצגת שתי האיזותרמות על בסיס סקלת אקטיביות מראה היפוך בסדר הופעתן של האיזותרמות (ציור 4.6-B). דהיינו, איזותרמת הספיחה מתוך הקסהדקאן מופיעה גבוה יותר מאיזותרמת הספיחה מתוך מים. מסקנה, באורגנו-חרסית בעלת ד.ח. 89%, בהשפעת המים עוצמת האינטראקציות של ניטרובנזן עם הפאזה הסופחת מצטמצמת. לכן, במערכות נטולות מים כגון בהקסהדקאן, הניטרובנזן עובר אינטראקציה עם פאזות הסופח (החרסית הטבעית והאורגנו-חרסיות) בעוצמה גבוהה יותר בהשוואה לאינטראקציה ממערכות ממוימות.

**פנול:** השוואה בין איזותרמות ספיחה של פנול ממים ומהקסהדקאן על פני שלוש דוגמאות החרסית הסופחות, מבוטאות על בסיס ריכוזים, מראות ספיחה ממים במידה פחותה מספיחה מהקסהדקאן עם כל דוגמאות החרסית (ציור 4.7). מן הראוי לציין שבכל המערכות פנול-מים, ה-pH של התמיסה היה נמוך במידה מספקת (ראה טבלאות 4.1, 4.2 ו-4.3) כך שיש לצפות שהפנול לא עבר דיסוציאציה יונית.

כשהאיזותרמות מבוטאות בסקלת האקטיביות הפער בין איזותרמות הספיחה ממים לאלה של ספיחה מהקסהדקאן מצטמצם. לגבי החרסית הטבעית, הצגת שתי האיזותרמות על בסיס סקלת אקטיביות מראה היפוך בסדר הופעתן של האיזותרמות, בהשוואה להופעתן כשהן על בסיס סקלת ריכוזים (ציור 4.7-B). דהיינו, איזותרמת הספיחה מתוך מים מופיעה גבוה יותר מאיזותרמת הספיחה מתוך הקסהדקאן. באורגנו-חרסית עם ד.ח. 43%, כאשר משתמשים בסקאלת האקטיביות, ניתן להבחין בהקטנת הפער בין איזותרמות הספיחה של שני הממסים. יתר על כן באקטיביות מעל 0.01 האיזותרמות מתלכדות (ציור 4.7-D). זה מעיד שבתחום הזה אין הבדלים משמעותיים באינטראקציות פנול-סופח בין מערכות מימיות ואל-מימיות. התנהגות דומה מראה אורגנו-חרסית עם ד.ח. 89% (ציור 4.7-F). התוצאות הללו אומרות שעם הגדלת הפולאריות של התרכובת הנספחת (פנול לעומת ניטרובנזן) אפקט התחרות בין התרכובת הנספחת והמים נעשה יותר קטן.

**ניטרופנול:** השוואה בין איזותרמות ספיחה של ניטרופנול ממים ומהקסהדקאן על שלוש דוגמאות החרסית הסופחות, מבוטאות על בסיס ריכוזים, מראות ספיחה ממים במידה פחותה מספיחה מהקסהדקאן עם כל דוגמאות החרסית (ציור 4.8).

כשהאיזותרמות מבוטאות בסקלת האקטיביות הפער בין איזותרמות הספיחה ממים לאלה של ספיחה מהקסהדקאן הולך ומצטמק ככל שעולה האורגנופיליות של הסופח. לגבי החרסית הטבעית ההידרופילית הפער בין האיזותרמות קיים גם כשהן בסקלת אקטיביות והספיחה ממים נמוכה לעומת הספיחה מהקסהדקאן לאורך כל האיזותרמה (ציור 4.8). לעומת זאת, הפער בין שתי האיזותרמות בסקלת האקטיביות בשני הממסים מצטמצם עם אורגנו-חרסית עם ד.ח. 43% ונעלם עם אורגנו-חרסית עם ד.ח. 89%.

עם אורגנו-חרסית עם ד.ח. 43% קיימת התלכדות בין שתי האיזותרמות באקטיביות של 0.01. אף ניתן לראות מעל לאקטיביות זו ספיחה במים גדולה יותר מאשר ספיחה מהקסהדקאן (ראה נתונים של ספיחה להשוואה של אקטיביות של אורגנו-חרסית בעלת ד.ח. 43%, ציור 4.8 גרפים D,F). במקרה של אורגנו-חרסית עם ד.ח. 89% שהוא בעל האורגנופיליות המרבית מבין שלושת הסופחים, למרות שבאיזותרמות ספיחה מבוטאות בסקלת ריכוז הספיחה מהקסהדקאן גדולה מזו שממים (ציור 4.8), כשהן מבוטאות בסקלת האקטיביות, קיימת התלכדות בין העקומות, ומזה ניתן לסכם שבניגוד לאפקט התחרות עם המים הקיים בספיחה של ניטרופנול, קיים אפקט הפועל להעלמות התחרות ולעלייה בספיחה של ניטרופנול. למעשה, למרות שמים הם ממס חזק ותחרותי, הם לא משפיעים לירידה בספיחה של ניטרופנול על פני אורגנו-חרסיות (ציורים D,F-4.8).

אפקט דומה נמצא בעבודות אחרות עם סופחים אחרים (Borisover and Graber, 2004). ניתן גם להבחין בהעלמות התחרות בין ניטרופנול ומים בעזרת השוואה בין איזותרמות ספיחה ממים והקסהדקאן על בסיס סקלה של ריכוז מנורמל. ציור 9\_4 מראה שככל שמעלים את האורגנופיליות של הסופח, הספיחה מהמים הולכת ועולה לכוון הפחתת פערים עד לשוויון בין שתי האיזותרמות.

לסיכום, ככל שתרכובת אורגנית מסוימת מראה פוטנציאל יותר גדול לאינטראקציה עם הסופחים (כמו למשל בשורה  $\text{nitrobenzene} < \text{phenol} < \text{m-nitrophenol}$ ), יהיו המים גורם פחות אפקטיבי לתחרות, והשפעתם להפרעת הספיחה תפחת. כלומר, למרות הבדלים גדולים ביכולת ההמסה בין מים להקסהדקאן, השפעת הממס על הספיחה של תרכובות מסוימות ("פולאריות") על ידי אורגנו-חרסיות יכולה להתבטל לחלוטין או במידה חלקית. התוצאות שנתקבלו במחקר הנוכחי מתאימות להנחות יסוד על קיום אינטראקציות בין סופח ונספחים באתרי הספיחה. כאשר המולקולה הנספחת תהייה בעלת אפיניות גבוהה לאתרי הספיחה, השפעה תחרותית של הממס תיחלש.

ניתן לציין, שב-pH גבוה מ-8.39 ניטרופנוול במים עובר דיסוציאציה יונית לפרוטון ולאניון פנולאט (phenolate) (ראה טבלה 3.1 בפרק הקודם). כידוע, ספיחה של אניונים לחרסיות ואורגנו-חרסיות שונה מספיחה של חומרים נוניונים, ומתקיימת במידה קטנה ביותר (Yariv and Cross, 1979, 2002). נוכחות אלקטרוליט בתמיסה המימית (חוזק יוני) תקטין את שיעור הדיסוציאציה היונית של ניטרופנוול. לכן חשוב למדוד את הספיחה בשני מקרים, עם וללא תוספת אלקטרוליט. במערכות ספיחה שלנו, ניטרופנוול עובר יוניזציה של 40% במים, לכן יש חשיבות בהוספת אלקטרוליט על מנת להקטין את הדיסוציאציה. למטרה זו ניתן להוסיף למערכת את המלח  $\text{CaCl}_2$  שהוא בעל תגובה חומצית. הירידה ב-pH ובשיעור הדיסוציאציה היונית עלולה לשנות את מנגנוני הספיחה של התרכובת האורגנית על פני האורגנו-חרסיות (Faschan et al., 1993). ניסינו להקטין את הדיסוציאציה היונית של ניטרופנוול ע"י הוספת אלקטרוליט ( $\text{CaCl}_2$  0.01M). תפקידו היה להוריד את ה-pH במערכת והוא הוסף למים בזמן הכנת תמיסות בריכוזים שונים לניסויי ספיחה. איזותרמת ספיחה של ניטרופנוול בנוכחות האלקטרוליט מתוארת בציר 4.8 בעזרת עיגולים חלולים לעומת ריבועים שחורים של איזותרמות ללא הוספת המלח. לא נצפה שינוי משמעותי בצורה ובאופי של איזותרמות הספיחה כתוצאה מתוספת של  $\text{CaCl}_2$  (ציורים 4.8-A, 4.8-C, 4.8-E). בטבלאות 4.1, 4.2, 4.3, ניתן לראות את השינויים בדרגת הדיסוציאציה היונית של ניטרופנוול במים בכל מערכות הספיחה.

מן הראוי לציין שאקטיביות של ניטרופנוול וכן הריכוזים המנורמלים חושבו ללא התחשבות ביוניזציה שלו. אם חלוקה של ניטרופנוול תילקח בחשבון במלואה, הערכים של אקטיביות ושל ריכוז מנורמל למסיסות יהיו יותר קטנים. לכן איזותרמות הספיחה ממים על בסיס האקטיביות של ניטרופנוול תועתקנה שמאלה לעומת אלו של ספיחה מהקסהדקאן. דהיינו, קיימת ירידה באינטראקציות של ניטרופנוול עם הסופח מתוך המים כפי שניתן לראות בציר 4.7 (בעיקר בספיחה של ניטרופנוול על פני חרסית טבעית). זה במיוחד קריטי בנקודות שבהן האיזותרמות של ניטרופנוול על בסיס אקטיביות מתלכדות בספיחה ממים ומהקסהדקאן (ראה ציורים 4.8-F ו-4.8-D), שבהתחשב בדיסוציאציה היונית של ניטרופנוול הייתה תזוזה באיזותרמות ספיחה ממים יחסית לאיזותרמות ספיחה בהקסהדקאן, כך שספיחה של ניטרופנוול ממים כנגד אקטיביות הייתה יותר גבוהה בהשוואה לספיחה במערכות לא ממוימות "אינטריות" (הקסהדקאן). זה צפוי לספיחה של ניטרופנוול על אורגנו-חרסיות עם ד.ח. 43% ו-89%. דהיינו, לא רק אפקט תחרות המים נעשה פחות משמעותי לאינטראקציות חזקות עם חומר אורגני לאורגנו-חרסיות כמו ניטרופנוול (ופנוול במידה קטנה יותר), אלא יותר מכך, הידרציה של הסופח יכולה להמריץ את המנגנונים שקשורים בספיחה ממים. הידרציה גבוהה כזו של חומרים אורגניים נחקרה עם כבול שהוא מספח אורגני טבעי (Borisover and Graber, 2002, 2004).

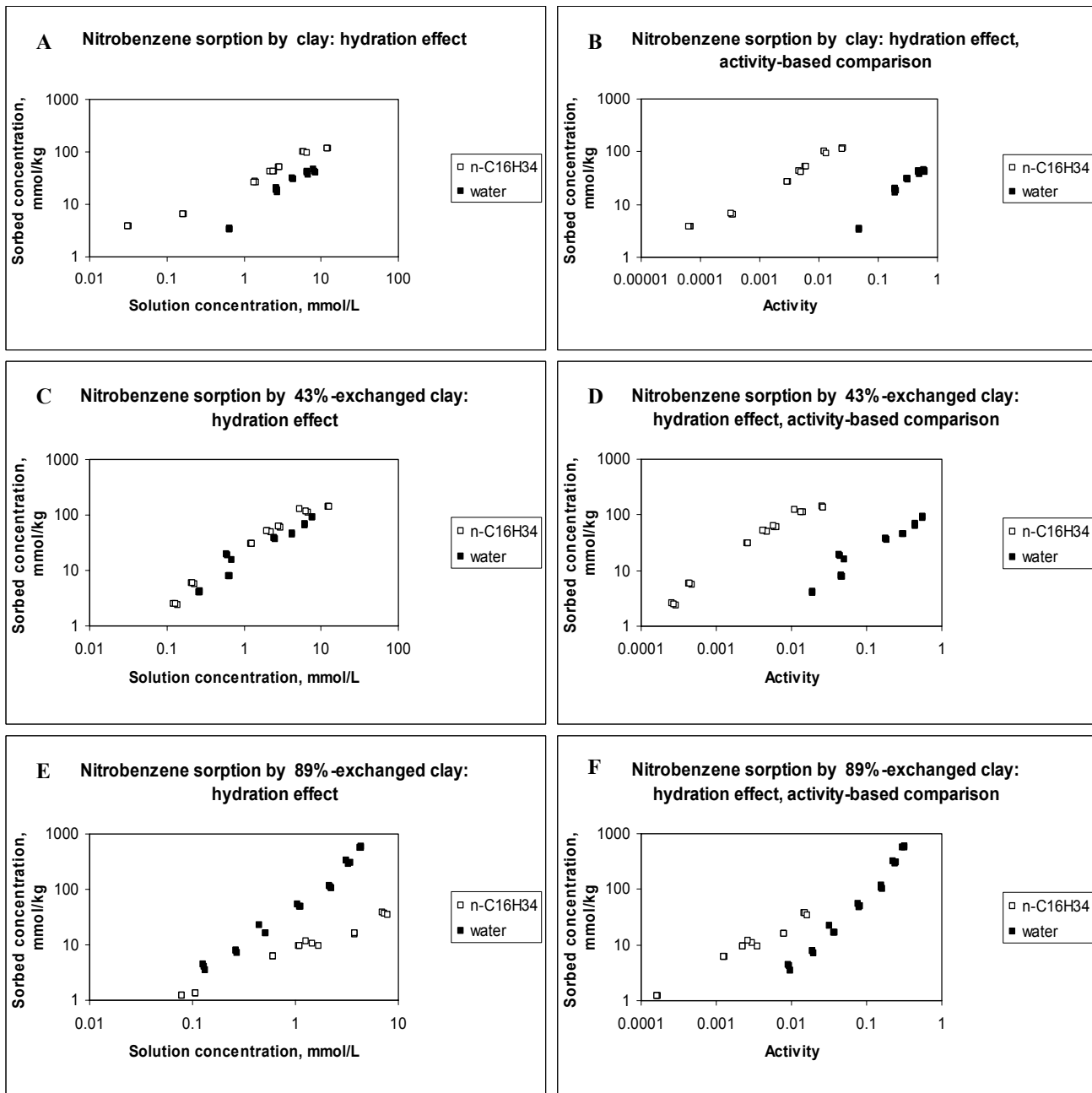
פנוול וניטרופנוול יוצרים קשרי מימן עם מולקולות מים במרחב הבין שכבתי של מונטמורילוניט (Saltzman and Yariv, 1975; Ovadyahu et al., 1998). יכול להיות מצב שבו מולקולות מים



הנקשרות לסופח יוצרות אתרי ספיחה חדשים. חומרים אורגניים אלה יוצרים קשרים חזקים עם המים והם מתנהגים בכוון הפוך בתחרות מים-נספח רגילה. גם, יתכן, שאתרי הספיחה החדשים שנוצרים על הסופחים במים משפיעים על התחרות של חומרים פולרים שמסוגלים ליצור קשרי מימן חזקים.

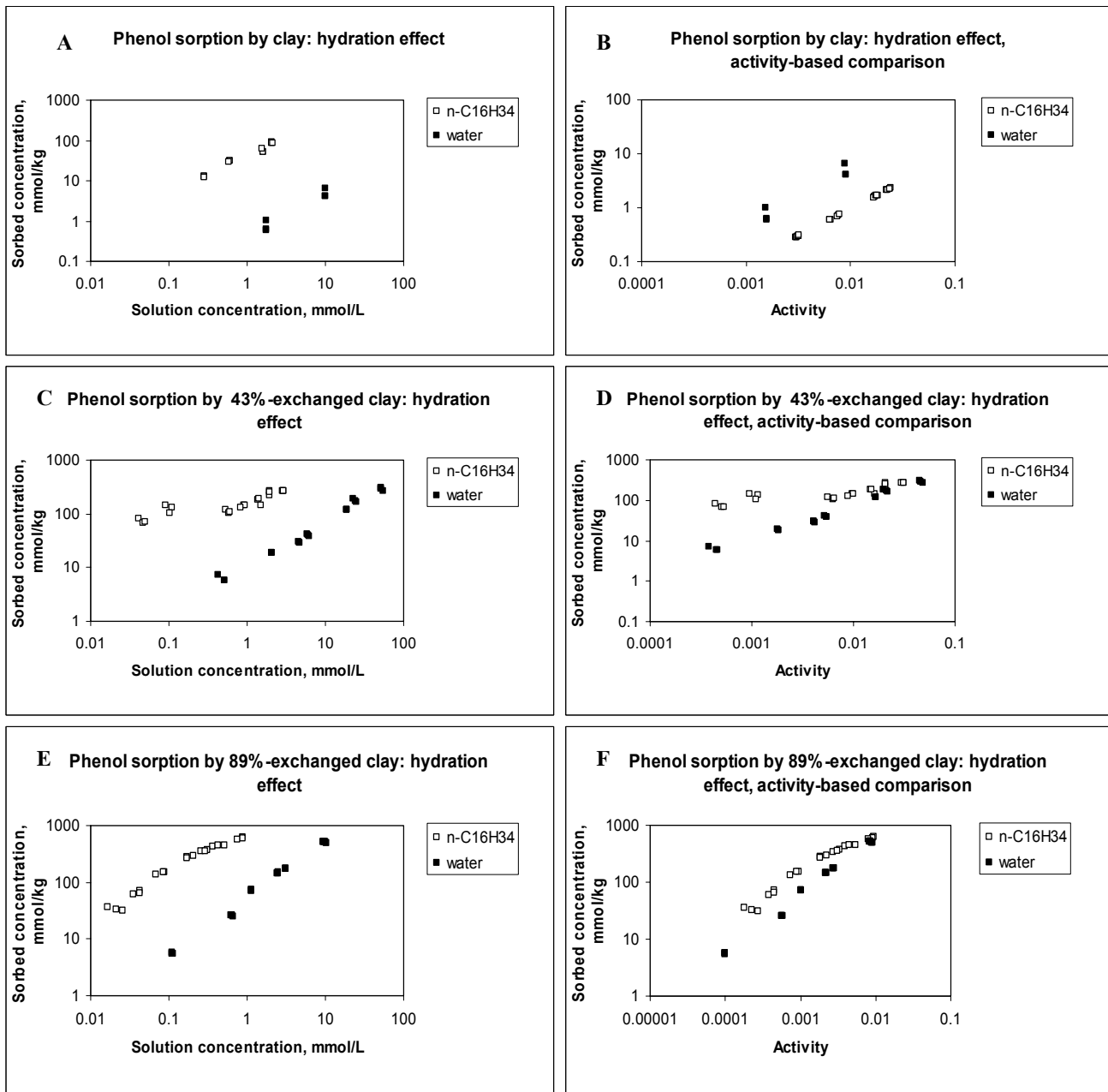
הציורים מראים את אותו סדר אינטראקציה של שלושת החומרים בספיחה על כל אחת משלוש דוגמאות החרסית. הסדר הוא: **nitrobenzene < phenol < m- nitrophenol**. לפי סדר זה ניתן להסיק שתרכובות בעלות הרכב המאפשר להן להשתתף ביותר קשרי מימן, משתתפות באינטראקציות יותר חזקות עם שלושת הסופחים כשהם ממוימים. באופן כללי, קיימת אותה נטייה ביכולת של כל שלוש התרכובות האורגניות לעבור אינטראקציות עם סופחים ממוימים (במים) ולא ממוימים (בהקסהדקאן, ראה סעיף 1 בפרק זה). במילים אחרות, הרטבה של הסופח אינה משנה את הסקלה האמפירית של יכולת החומר האורגני ליצור אינטראקציות סופח-נספח.

#### Solvent effect in Nitrobenzene .4



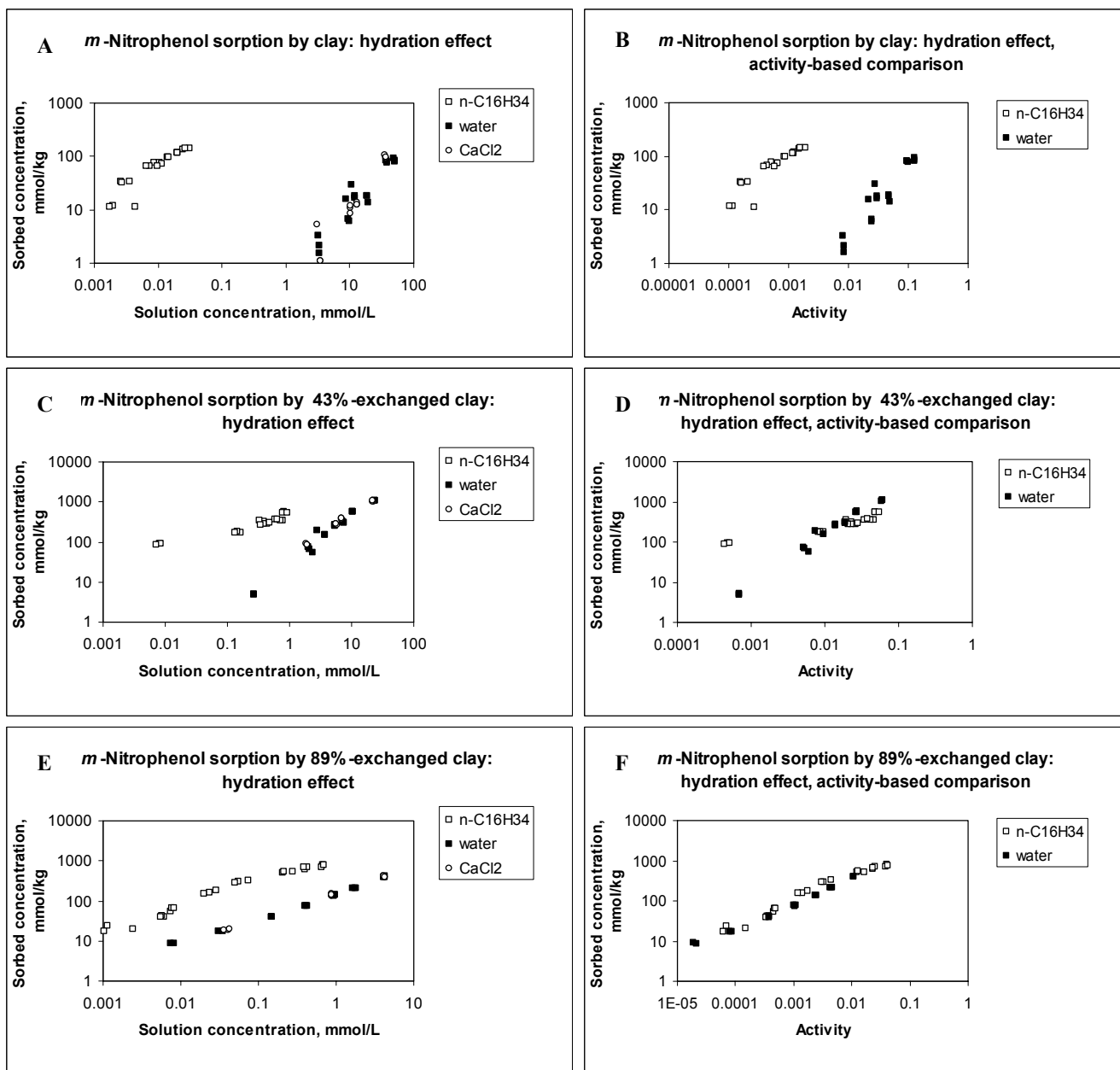
**ציור 4.6:** איזותרמות ספיחה של ניטרובנזן על פני חרסית טבעית (A, B) ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% (C, D) ודרגת חילוף 89% (E, F), ממים ומהקסהדקאן. בצד שמאל (A, C, E), ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה בתמיסה בשווי משקל ב- mmol/L. בצד ימין (B, D, F), ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד אקטיביות החומר בתמיסה.

### Solvent effect in Phenol .4



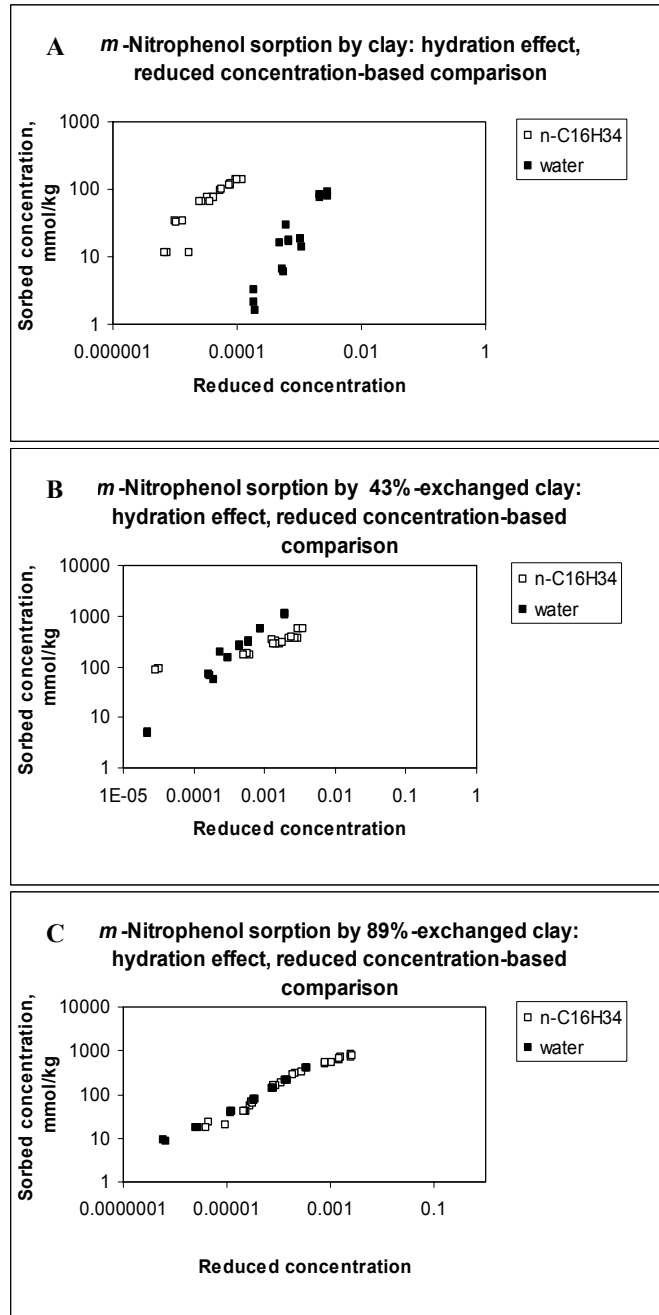
**ציר 4.7:** איזותרמות ספיחה של פנול על פני חרסית טבעית (A, B) ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% (C, D) ועם דרגת חילוף 89% (E, F), ממים ומהקסהדקאן. בצד שמאל (A, C, E), ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה בתמיסה בשווי משקל ב- mmol/L. בצד ימין (B, D, F), ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד אקטיביות החומר בתמיסה.

### Solvent effect in *m*-Nitrophenol.4



**ציר 4.8:** איזותרמות ספיחה של ניטרופנול על פני חרסית טבעית (A, B) ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% (C, D) ודרגת חילוף 89% (E, F), ממים ומהקסהדקאן. בצד שמאל (A, C, E), ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה בתמיסה בשווי משקל ב- mmol/L. בצד ימין (B, D, F), ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד אקטיביות החומר בתמיסה.

### Solvent effect in *m*-Nitrophenol .4



**ציר 4.9:** איזותרמות ספיחה של ניטרופנול על פני חרסית טבעית (A) ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% (B) ודרגת חילוף 89% (C), ממים ומהקסהדקאן. ריכוז התרכובת הנספחת בפאזה הסופחת ב- mmol/Kg כנגד ריכוזה המנורמל בתמיסה בשווי משקל.

#### 4.3.5 השפעת הרכב המולקולות האורגניות הנספחות על ספיחתן ממים על פני הסופחים השונים.

בסעיף זה נבחן את השפעת ההרכב הכימי של המולקולות האורגניות הנספחות על הספיחה ממים. שלוש התרכובות ששימשו לספיחה במחקר הנוכחי יכולות ליצור אינטראקציות הידרופיליות חזקות עם המים, כמו קשרי מימן או קשרי דיפול-דיפול, ולכן יש לצפות שלמים תהייה השפעה על הספיחה. ברם, השוואה בין איזותרמות הספיחה ממים על פני שלוש דוגמאות החרסית, שתוארו בסעיף 4.3.3, איננה מספקת כדי לבחון את השפעת ההרכב הכימי של מולקולות הנספח באינטראקציות שבין הנספח הממוים והסופח. איזותרמות ספיחה על בסיס סקלת-האקטיביות גם הן אינן יעילות להסיק מסקנות על השפעת הרכב מולקולות הנספח על האינטראקציה, משום שלהגדרת האקטיביות מלכתחילה יוצאים מתוך ההנחה שכל מרכיב נמצא במצבו הסטנדרטי. לפיכך על מנת לאחד את המצבים הסטנדרטים הללו של התרכובות האורגניות הנספחות ולהשוות ביניהן במושגים של סופחים-מהודרטים, הומרו נתוני הספיחה ממים לנתונים מקבילים של העתקת התרכובת מתמיסת הקסהדקאן במיהול אינסופי למצב שבו היא נמצאת על פני סופח-ממוים. ההמרה נעשתה לפי נוסחאות 3.1 ו- 3.2 שבפרק השלישי. הריכוזים שהיו בשווי משקל במים הומרו לריכוזים המתאימים בהקסהדקאן בהתחשב בנתונים שבטבלה 3.1.

עבור ספיחה של כמות מסוימת של תרכובת מסוימת לריכוז המחושב של התרכובת בהקסהדקאן ( $C_h$ ) ולזה שנמדד במים ( $C_w$ ) תהייה אותה אקטיביות. דהיינו, כל איזותרמות הספיחה ממים המשורטטות בצירים 21-A, 21-C, 22-A עבור חרסית טבעית ואורגנו-חרסיות בעלות ד.ח. 43% ו-89%, בהתאמה, כעקומות של ריכוז התרכובת בפאזה הסופח-הממוים כנגד ריכוזה בהקסהדקאן, כשהריכוז מתאים לאקטיביות זהה לזו של התמיסה המימית. דהיינו, כל ציור משווה בין ההתנהגויות של שלושת הנספחים האורגנים על סופח ממויים. בהמרת  $C_w$  ל- $C_h$  מוצאים את האינטראקציות שנוצרות בין מומס למים (solute-bulk water) ומתייחסים רק לאינטראקציות של התרכובת האורגנית עם הסופח.

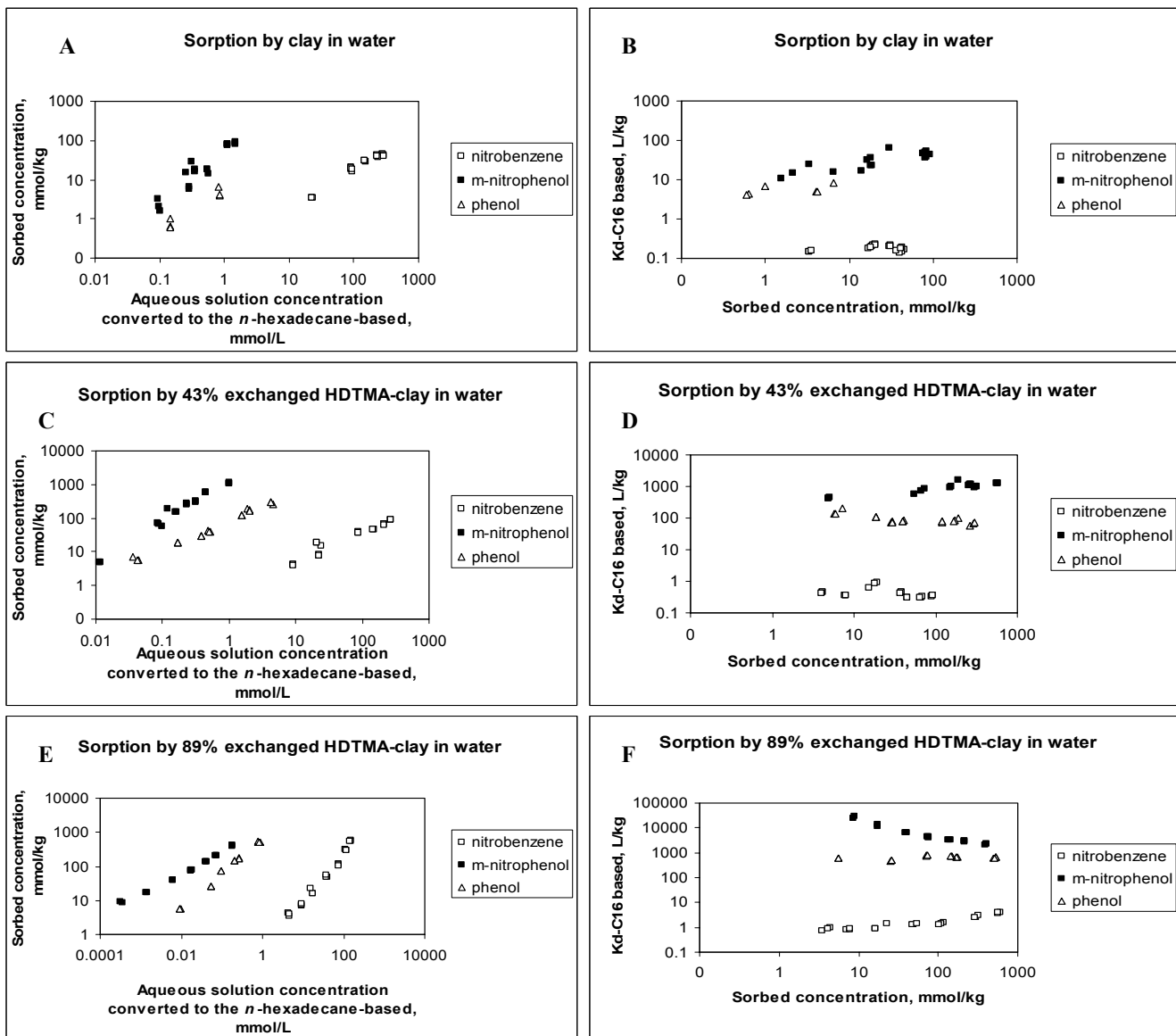
בדומה, חושב מקדם חלוקה על בסיס הקסהדקאן, המתאר את התחלקות התרכובת האורגנית בין סופח-ממויים והקסהדקאן (לפי נוסחה 3.1). תוצאות ההמרה עבור חרסית טבעית, ואורגנו-חרסיות בעלות ד.ח. 43% ו-89% מתוארות בצירים 4.10-B, 4.10-D בהתאמה. כלומר, הגרפים בצד השמאלי של הציורים מראים את ריכוז החומר בסופח-ממויים מומרים לריכוז בהקסהדקאן באותה אקטיביות, והגרפים מימין מתארים מקדם חלוקה בהקסהדקאן כנגד ריכוז התרכובת בפאזה הסופח.

הציורים מראים את אותו סדר אינטראקציה של שלושת החומרים בספיחה על כל אחת משלוש דוגמאות החרסית. הסדר הוא:  $\text{nitrobenzene} < \text{phenol} < \text{m-nitrophenol}$ . לפי סדר זה ניתן להסיק שתרכובות בעלות קבוצות פונקציונאליות המאפשר להן להשתתף ביותר קשרי מימן, משתתפות באינטראקציות יותר חזקות עם שלושת הסופחים כשהם ממוימים.

באופן כללי, קיימת אותה נטייה ביכולת של שלוש התרכובות האורגניות לעבור אינטראקציות עם סופחים ממוימים (במים) ולא ממוימים (בהקסהדקאן, ראה סעיף 4.3.1 בפרק זה). במילים אחרות, הרטבה של הסופח אינה משנה את הסקלה האמפירית של יכולת התרכובות האורגניות הנספחות להגיב באינטראקציות סופח-נספח.

נראה כי ניתן להסביר את התופעה הזאת בעזרת קיום אסוציאציות (דימרים) של המולקולות הנספחות עם גשרי מים בין הקבוצות הפולאריות, או קיום קוואסי-מיצלות עם מים במרכזן, בין שכבות יוני ה-HDTMA באורגנו-חרסית. כידוע, ככל שהתרכובת הנספחת תהייה יותר גדולה, אינטראקציות הוואן-דר-וואלס שלה עם האורגנו-חרסית יתחזקו, ולכן מידת הספיחה תעלה. ככל שהמולקולה הנספחת תהייה יותר פולארית, סיכוייה לתת דימרים או קוואסי-מיצלות דרך גשרי מים יעלו, והללו יהיו יותר יציבים. לכן ההשפעה על הספיחה ממים תעלה בסדר ניטרובנזן>פנול>ניטרופנול. ההסבר הזה מבוסס על ידע אודות אמוניום-אמין-מונטמורילוניט. כאשר אמוניום (ראשוני, שניוני או שלישוני)-מונטמורילוניט סופח אמין אורגני, במרחב הבין שכבתי נוצר תוצר אסוציאציה אמוניום-אמין (Yariv, 2002). במחקרים של ספיחת אנילין על ידי אניליניום-מונטמורילוניט בעזרת ספקטרוסקופית IR, נמצא שתוצר האסוציאציה מכיל מים המגשרים בין מולקולות האנילין (Heller and Yariv, 1970).

## Sorbate effect in water .5



**ציור 4.10:** איזותרמות ספיחה של ניטרובנזן, פנול וניטרופנול ממים על פני חרסית טבעית (A, B) ואורגנו-חרסיות עם דרגת חילוף 43% (C, D) ודרגת חילוף 89% (E, F). בצד שמאל (A, C, E) האיזותרמות מובאות כעקומות של ריכוז התרכובת בפאזה הסופח-הממוים ב- mmol/Kg כנגד ריכוז מומר בהקסהדקאן בשווי משקל ב- mmol/L, כשהריכוז מתאים לאקטיביות זהה לזו של התמיסה המימית. בצד ימין (B, D, F) האיזותרמות מובאות כעקומות המתארות את מקדם החלוקה  $K_d$  (L/kg) של התרכובת הנספחת על פני הסופח המסויים בהקסהדקאן כנגד ריכוזה בפאזה הסופח.



## סיכום

1. ספיחה של ניטרובנזן, פנול ומטה-ניטרופנול על פני שלושת הסופחים חרסית טבעית, אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף 43% ואורגנו-חרסית עם דרגת חילוף 89%, מתמיסה מימית ומתמיסת הקסהדקאן נחקרה במערכות שווי משקל. בבדיקות מוקדמות נמצא שהמערכות הללו מגיעות לשיווי-משקל בפחות מ-20 שעות.
2. בספיחה ממס אינרטי קיימת יכולת אמפירית לאינטראקציות בין-מולקולריות של שלוש התרכובות הנספחות עם כל שלושת הסופחים לפי סדר עולה ניטרובנזן > פנול > ניטרופנול.
3. ככל שהתרכובת האורגנית מראה פוטנציאל יותר גדול לאינטראקציה עם הסופחים (כמו למשל בשורה  $\text{phenol} < \text{m-nitrophenol} < \text{nitrobenzene}$ ), יהיו המים גורם פחות משפיע בתחרות, והפרעתם לספיחה תפחת.
4. בניטרובנזן קבוצת הניטרו מושכת אלקטרוניים מהטבעת הארומטית, מקטינה את צפיפותם באורביטלי  $\pi$  ולכן קיים מטען חיובי על הטבעת. בהיעדר מים המטען החיובי מאפשר קליטת זוגות גלמודים של אלקטרוניים מאטומים במישור החמצנים של החרסית לאורביטלי  $\pi^*$  אנטי-בונדינג בטבעת הארומטית והיווצרות קשרי  $\pi$  בין מישור החמצנים והניטרובנזן. זה קורה בחרסית הטבעית בספיחה מהקסהדקאן ובמידה פחותה גם באורגנו-חרסית עם דרגת חילוף 43%, ומביא לעלייה בספיחה על פני החרסיות הללו.
5. בחרסית הטבעית בספיחה מהקסהדקאן ובמידה פחותה גם באורגנו-חרסית עם דרגת חילוף 43%, ייתכנו קשרי מימן בין קבוצות OH פנוליות למישור החמצנים. זה תורם לעלייה בספיחה של פנול וניטרופנול על פני החרסיות הללו.
6. מידת הספיחה ממים של כל שלושת המזהמים עולה מחרסית טבעית, לאורגנו-חרסית עם דרגת חילוף 43% ונעשית גבוהה ביותר על פני אורגנו-חרסית עם דרגת חילוף 89%.
7. ספיחה של התרכובות האורגניות ממים על פני אורגנו-חרסית בעלת דרגת חילוף גבוהה, עולה עם הפולאריות של התרכובת הניספחת. זה מוסבר בהיווצרות אסוציאציות (דימרים) עם גשרי מים או קואסי-מיצלות שמכילות מולקולות מים בין הראשים ההידרופילים של המולקולות האורגניות.

## References

- Abraham, M. H., Andonian-Haftvan, J., Whiting, G. S., Leo, A. Taft, R. S., "Hydrogen - bonding.<sup>34</sup> The factors that influence the solubility of gases and vapors in Water at 298-K, and a new method for its determination", J. Chem. Soc., Perkin Trans., (1994), 2, 1777.
- Barrer, R.M., "Shape-selective sorbents based on clay minerals- a review", Clays Clay Miner., (1989) 37, 385.
- Beall, G.W., "Process for treating organic contaminated water", U.S. Patent P4.517.094, (1985).
- Borisover, M., Graber, E. R., "Classifying NOM – organic sorbate interactions using compound transfer from an inert solvent to the hydrated sorbent", Environ. Sci. Technol.,(2003), 37, 5657.
- Borisover, M., Graber, E. R., "Hydration of natural organic matter: effect on sorption of organic compounds by humin and humic Acid fractions vs original peat material", Environ. Sci. Technol.,(2004), 38, 4120.
- Borisover, M., Graber, E. R., "Relationship between strength of organic sorbate interactions in NOM and hydration effect on sorption", Environ. Sci. Technol., (2002), 36, 4570.
- Boyd, S. A., Chiou, C. T., Mortland, M. M., "Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammoniumsmectite", Soil Sci. Soc. Am. J., (1988), 52, 652.
- Boyd, S. A., Jaynes, W. F., Ross, B. S., "Immobilization of organic contaminants by organo-clays. Application to soil restoration and hazardous waste containment: organic substances and sediments in water ", (Baker, R. S., ed) Lewis Publishers, Chelsea, MI, (1991), p 181.
- Budavari, S. (Ed), "The Merck Index" - an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals; Merck and Co., Inc.: Whitehouse Station, NJ, (1996).

- Carrizosa, M.J., Calderon, M.J., Hermosin, M.C., Cornejo, J., "Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone", *The Science of the Total Environment*, (2000), 247, 285.
- Carrizosa, M.J., Koskinen, W.C., Hermosin, M.C., Cornejo, J., "Dicamba adsorption-desorption on organoclays", *Appl. Clay Sci.*, (2001), 18, 223.
- Chiou, C. T., Shoup, T. D., "Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity", *Environ. Sci. Technol.*, (1985), 19, 1196.
- Chun, Y., Sheng, G.Y., Boyd, S.A., "Sorptive characteristics of tetraalkylammonium-exchanged smectite clays", *Clay Clay Min.*, (2003), 51, 451.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 2<sup>nd</sup> edition, New York Wiley ed., (1966).
- Daupert, T. E., Danner, R. P., "Data compilation tables of properties of pure compounds", American Institute of Chemical Engineers, (1985).
- Dekany I., "Adsorption and immersionsal wetting on hydrophilic and hydrophobic silicates", *Studies in Surface Science and Catalysis.*, Elsevier Science B. V- (1996), 99 p 879.
- Dentel, S. K., Jamrah, A. I., Sparks, D. L., "Sorption and cosorption of 1,2,4 – trichlorobenzene and Tannic Acid by organo-clays", *Water Res.*, (1998), 32, 3689.
- Ensminger, L.E., Geiseking, J.E., "The adsorption of protein by montmorillonite clays and its effect on base exchange capacity", *Soil Sci.*, (1941), 51, 125.
- Faschan, A., Tittlebaum, M., Cartledge, F., "A model to predict the TCLP leaching of solidified organic wastes", *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, (1996), 13, 333.
- Faschan, A., Tittlebaum, M., Cartledge, F., "Effect of calcium hydroxide and pH on organoclay adsorption of organic-compounds", *J. Environ. Sci. Health. Part A- Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control*, (1993), 28, 585.
- Gates, W., P., "Crystalline swelling of organo-modified clays in ethanol-water solutions", *Appl. Clay Sci.*, (2004), 27, 1.
- Gerstl, Z., "Estimation of organic chemical sorption by soils", *J. Contam. Hydrol.*, (1990), 6, 357.

- Gherardi, B., Tahani, A., Levitz, P., Bergaya, F., "Sol/gel phase diagrams of industrial organo-bentonites in organic media", *Appl. Clay Sci.* (1996), 11, 163.
- Graber, E. R., Borisover, M., "Effect on sorption of organic compounds by phenol and pyridine", *Environ. Sci. Technol* (1998), 32, 258.
- Grim, R.E., "Clay mineralogy", (1968), McGraw-Hill, New York , pp392.
- Haderlein, S. B., Weissmahr, K.W., Schwarzenbach, R. P., "Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals", *Environ. Sci. Technol.*, (1996), 30, 612.
- Haderlein, S. B., Weissmahr, K. W., Schwarzenbach, R. P., "*In Situ* spectroscopic investigations of adsorption mechanisms of nitroaromatic compounds at clay minerals", *Environ. Sci. Technol.*, (1997), 31, 240.
- Hanley, H. J., Muzny, C .D, Ho, D. L., Glinka, C. J., "A small-angle neutron scattering study of a commercial organoclay dispersion", *Langmuir.*, (2003), 19, 5575.
- Heller, L. and Yariv, S., "Anilinium-montmorillonite and the formation of ammonium/amine associations", *Israel J. Chem.*, (1970), 8, 391.
- Heller-Kallai, L., Yariv, S., "Swelling of montmorillonite containing coordination complexes of amines with transition metal cations", *J. Colloid Interface Sci.*, (1981) 79, 479.
- Hermosin, M.C., Cornejo, J., "Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays", *J. Environ. Qual.*, (1993), 22, 325.
- Hermosin, M.C., Crabb, A, Cornejo, J., "Sorption capacity of organo-clays for anionic and polar organic contaminants", *Fresenius. Envir. Bull.*, (1995), 4, 514.
- Janes, W. F, Boyd, S. A., "Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water", *Clays and Clay Minerals*, (1991), 39, 428.
- Jordan, J. W., "Organophilic clay-base thickeners", *Proc. Of 10<sup>th</sup> Nat. Conf. Clays Clay Miner*, vol. 10, Pergamon, Oxford, pp. 299. (*J. Am. Chem. Soc.*, (1945), 67, 945).
- Jordan, J. W., "Organophilic bentonites, I. Swelling in organic liquids", *J. Phys. Colloid Chem.*, (1949a), 53, 294.

- Jordan, J. W., "Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines", *Mineralog. Mag.*, (1949b), 28, 598.
- Koh, S.M., Dixon, J.B., "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Applied Clay Science.*, (2001), 18, 111.
- Kukkadapu, R. K, Boyd, S. A., "Tetramethylphosphonium and tetramethyl ammonium smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: Effect of water on adsorption efficiency", *Clays Clay Miner.*, (1995), 43, 318.
- Lagaly, G., "The layer charge heterogeneity in vermiculites", *Clays Clay Miner.*, (1995), 30, 215.
- Lagaly, G., Dekany I., "Adsorption on hydrophobized surfaces: clusters and self-organization", *Advances in Colloid and Interface Science.*, (2005), 114, 189.
- Lee, J.F., Mortland, M.M., Chiou, C.T., Kile, D.E., Boyd, S.A., "Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectite having different charge density", *Clay Clay Min.*, (1990), 38, 113.
- Lee, S.Y., Kim, S. J., "Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium", *Clays and Clay Minerals.*, (2002), 50, 435.
- Lide, D. R., "CRC Handbook of chemistry and physics", 76<sup>th</sup> ed., CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, (1982).
- Lin, S.H., Cheng, M. J., "Adsorption of phenol and *m*-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration", *Waste Management.*, (2002), 22, 595.
- Lizhong, Z., Yuhong, S., "Benzene vapor sorption by organobentonites from ambient air", *Clay Clay Min.*, (2002), 50, 421.
- Moraru, V. N., "Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media", *Appl. Clay Science.*, (2001), 19, 11.
- Newman, A.C., Brown, G., "Chemistry of clays and clay minerals", *Mineralogical Society Monograph No.6.*, Longman Scientific & Technical., (1987), 1.
- Patakfalvi, R., Dekany, I., "Structural properties of cationic surfactant/pentanol/ water systems and their interaction with negatively charged layer silicates", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, (2001), 183, 715.

- Rouessac, F., Rouessac, A., "Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques", (2000), John Wiley & Sons Ltd.
- Schrader, M., Yariv, S., "Wettability of clay minerals", *J. Colloid Interface Sci.*, (1990) 136, 85.
- Schwarzenbach, R.E., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., "Environmental Organic Chemistry", John Wiley & Sons, New York., 1993, 681 p.
- Seratos, J. M., "Clay minerals as a model for the study of physical and chemical phenomena", *Proc. Intern. 1<sup>st</sup> Latin-American Clay Conf.*, Funchal, (Gomes, C. S. F., ed.), (2000), 1, 4.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., "Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium exchanged clays", *Water Res.*, (1996), 30, 1483.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., "Dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1999), 63, 73.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., "Mechanisms controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant – derived and natural organic matter", *Environ. Sci. Technol.*, (1996), 30, 1553.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., "Surface heterogeneity of trimethylphenylammonium-smectite as revealed by adsorption of aromatic hydrocarbons from water", *Clay Clay Min.* (1997), 45, 659.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., "A dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1999), 63, 73.
- Sheng, G.Y, Boyd, S.A., "Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyltrimethylammonium exchanged clays", *Clay Clay Min.*, (2000), 48, 43.
- Sheng, G.Y, Boyd, S.A., "Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectite", *Clay Clay Min.*, (1998), 46, 10.
- Slade, P.G., Gates, W.P., "The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges", *Applied Clay Science.*, (2004), 25, 93.
- Smith J.A., Jaffe P.R., "Benzene transport through landfill liners containing organophilic bentonite", *J. Environ Eng-Asce.*, (1994), 120, 1559.

- Socias-Viciano, M.M, Hermosin, M.C., Cornejo, J.,” Removing prometryn from water by clays and organic clays”, *Chemosphere*, (1998), 37, 289.
- Stevens, J. J., Anderson, S.J, Boyd, S.A., “FTIR study of competitive water-arene sorption on tetramethylammonium and trimethylphenylammonium-montmorillonites”, *Clay Clay Min.*, (1996), 44,88.
- Van Olphen, H., “An Introduction to Clay Colloid Chemistry”, 2ed. ed John Wiley and Sons, New York., (1977).
- Wagner, J., Hua, C., Brownawell, B.J., Westall, J. C., “Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds”, *Environ. Sci Technol.*, (1994), 28, 231.
- Weiss, A., “Organic derivatives of mica-type layer-silicates”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1963), 2, pp 134.
- Xu, S. H., Boyd, S. A., “Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding”, *Environ. Sci. Technol.*, (1995), 29, 312.
- Xu, S., Boyd., S.A., “Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates”, *Langmuir.*, (1995), 11, 2508.
- Xu, S., Sheng, G., Boyd, S.A. “Use of organoclays in pollution abatement”, *Advances in Agronomy*, (1997), 59, 25.
- Yariv, S., “Organophilic pores as proposed primary migration media for hydrocarbons in argillaceous rocks”, *Clay Sci.*, (1976), 19.
- Yariv, S., Cross, H., “Geochemistry of colloid systems”, Springer Verlag., Berlin, (1979).
- Yariv, S., “The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals”, *Intern. Rev. Phys. Chem.*, (1992b) 11, 345.
- Yariv, S., Michaelian, K.H., “Surface acidity of clay minerals. Industrial examples”, *Schriftenr. Angew. Geowiss.*, (1997), 181.
- Yariv, S., Cross, H., “Organo-clay complexes and interactions”, Marcel Dekker, Inc., New York, (2002).