



Emülsifiye Edilmiş Yağın Polivinilflorür/PolivinilProlidin Membran İle Saflaştırılması

Aydan İlkay Yucak^{1*}, Filiz Uğur Nigiz¹

¹Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 1 Ekim 2019 ve Kabul Tarihi 14 Kasım 2019)

(DOI:10.31590/ejosat. 643677)

ATIF/REFERENCE: İlkay Yucak, A. & Uğur Nigiz, F. (2019). Emülsifiye Edilmiş Yağın Polivinilflorür/PolivinilProlidin Membran İle Saflaştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 769-775.

Öz

Bu çalışmada, Bentonit kili içeren polivinilflorür (PVDF) ve polivinilprolidin (PVP) bazlı adsorban membran geliştirilerek yağlı atık suların yağların seçici olarak ayrılması için kullanılmıştır. Bu membran adsorban olarak kullanıldığında emülsifiye edilmiş yağları sudan seçici olarak ayırmaktadır. Membranın farklı yağ türlerine ve suya olan ilgisi, yağ ve su içindeki şişme testleriyle belirlenmiştir. Membran morfolojisi taramalı elektron testleri ile bağ yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile belirlenmiştir. Sonuç olarak membranların soya yağı, fındık yağı içine daldırıldığında %200 'den fazla, toluene daldırıldığında 50'den fazla yağ emilimi sağladığı görülmüştür. Aynı membranların filtrasyon testi sonucunda %65 ile %99 arasında yağ reddetme değerleri elde edilmiştir. Membrana eklenen Bentonitin akı değerini arttırdığı ancak soya ve fındık yağ reddini azalttığı görülmüştür. Toluene reddinin ise Bentonit katkısından çok fazla etkilendiği görülmüştür. %15 Bentonit katkılı membranın toluene reddi değerleri %99.9 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorban membran, Polivinilflorür, Bentonit. Yağ reddi.

Purification of emulsified oil by Polyvinylidene Fluoride/polyvinyl pyrrolidone Membrane

Abstract

In this study, polyvinyl fluoride (PVDF) and polyvinylpyrrolidone (PVP) based adsorbent membranes containing Bentonite clay were developed and used for selective separation of oils from oily wastewater. This membrane selectively separates emulsified oils from water when used as adsorbents. The affinity of membranes in different types of oil and water was determined by swelling tests in oil and water. Membrane morphology was determined by scanning electron tests and the bond structure was determined by Fourier Infrared Spectroscopy. As a result, it was observed that greater than 200% of oil absorption was obtained when the membrane immersed in soybean oil and hazelnut oil and greater than 50% of oil absorption was achieved when the membrane immersed in toluene. Filtration test of the same membranes gave the oil rejection values between 65% and 99%. Consequently, it was evaluated that Bentonite incorporation increased the flux value. However, oil rejection was negatively affected from the Bentonite incorporation. In the case of toluene, rejection value of 99.9% was achieved when Bentonite amount was 15.%.

Keywords: Adsorbent membrane, Polyvinyl fluoride, Bentonite, Oil rejection.

*Sorumlu Yazar: Filiz Uğur Nigiz, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye, ORCID: 0000-0000-0000-0000, filiz.ugur@gmail.com

1. Giriş

Dünya nüfusun hızla artmasıyla çevre ve sanayide su kullanımı da önemli ölçüde artmaktadır. Mevcut tatlı su kaynaklarının kirlenmesi, su tasarrufu politikasının önemini arttırmaktadır (Nthunya vd., 2019, Doshi vd., 2018). Bu nedenle, atık su arıtımı, içilemez su kaynaklarından içilebilir su üretimi gibi sürdürülebilir su bilimi çok önemli hale gelmiştir.

Endüstriyel atık sular birçok tehlikeli madde içerir. Plastik kalıntılar, toksik bileşenler, ağır metaller, uçucu organik bileşenler ve yağ özütleri gibi birçok zararlı bileşen, endüstriyel tesisin atık suyundan salınır. Bu atık sular deniz suyu gibi doğal kaynaklara boşaltılır. Yağ bazlı bileşenler, gıda, ilaç, polimer, otomotiv, elektronik ve petrokimya endüstrilerinin atık sularında bulunur. Su kaynaklarında birçok yağ türü bulunabilir. Farklı endüstrilerin atık suyunda yağlama yağları, motor yağları, dizel, bitkisel yağlar gibi petrol kaynaklı yağlar bulunur. Bu tür yağlar, farklı bitki tohumlarının veya soya fasulyesi ve fındık gibi meyvelerin özütlenmesiyle ortaya çıkar. Genel olarak bitkisel yağlar gıda endüstrisinde kullanılır. Ayrıca, soya fasulyesi ve fındık yağı biyodizel üretiminde atık bitkisel bir yağ olarak kullanılır (Celikten vd., 2012). Atık sulardaki yağların miktarı, sanayide ve günlük yaşamda yağların kullanım alanlarına paralel olarak artmaktadır. Bir litre atık yağ bir milyon litre suyu kirletmektedir. Bu nedenle, sudan petrol ayrımı bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Su içindeki yağ bileşenlerinin düşük yoğunluğuna bağlı olarak, yağ bazlı moleküller su yüzeyinde birikir (Baron, 2012). Endüstriyel atık boşaltma işlemine ek olarak, petrol türleri petrokimyasal tesislerin veya deniz taşıtlarının arızalı borularından dökülür (Brody vd., 2010; Cui vd., 2019).

Yağları sulardan ayırmak için birçok teknik vardır (Droste ve Gehr, 2018). Bu tekniklerin çeşitliliği, yağların yapısına (emülsifiye olup olmamasına) ve yağların yayıldığı alana göre değişmektedir. Örneğin, bir petrol kazasıyla dökülen yağlar, adsorpsiyon ve kimyasal yöntemler gibi yerinde ayırma teknikleri ile giderilebilir. Biyolojik, elektrokimyasal arıtma, flokülasyon, vakum buharlaştırma, adsorpsiyon, çökeltme ve membran filtrasyon teknikleri, sudan emülsifiye edilmiş yağın arıtılmasında kullanılır. En çok tercih edilen yöntemler adsorpsiyon ve membran ayırmadır. Membran bazlı ayırma, düşük enerji tüketimi, yüksek ayırma verimliliği gibi önemli avantajlara sahiptir. Adsorpsiyon tekniğiyle karşılaştırıldığında, membran ayırımı sürekli gerçekleştirilebilir. Membran teknolojisi, uygun gözenek boyutuna bağlı olarak yağ bazlı atık suyun arıtılması kullanılmaktadır. Özellikle emülsifiye yağ damlacıklarının uzaklaştırılması için, saflaştırma herhangi bir emülsifikasyon işlemi olmadan gerçekleştirilir (Ang vd., 2015). Özellikle yüksek akı, seçicilik değerleri, ucuz üretilme özelliklerinden dolayı polimer bazlı membranlar yağlı atık su arıtımında kullanılan temel membran malzemeleridir. En çok bilinen teknikler; mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyondur (Hoslett vd., 2018). Uygun tekniğin seçimi, yağın sudaki konsantrasyonuna, arıtılmış suyun türüne ve çalışma parametrelerine göre belirlenir. Bu tekniklerin her biri, membranın gözenek boyutuna ve membranın tarafları arasındaki basınç farkına göre kategorize edilir.

Bu çalışmada, yağ emülsiyonu su karışımlarının ayrılması için Poli(viniliden florür) (PVDF)/Polivinilpirolidon (PVP) temelli kompozit membranlar üretilmiştir. Bu membranlar faz inversiyon tekniği ile gözenekli şekilde sentezlenmiştir. Poli(viniliden florür), üstün mekanik mukavemeti, iyi ısı ve kimyasal direnci ve iyi film oluşturma kabiliyeti sayesinde membran ayırma işlemlerinde kullanılan hidrofobik bir polimerdir (Kang ve Cao, 2014). Polivinilpirolidon ise hidrofilik yapıda, özellikle gözenekli membran üretmek için gözenek oluşturma ajanı olarak da kullanılan bir polimerdir (Amin vd., 2018). Membrandaki PVP içeriği, hazırlanan polimerik membranın yüzey morfolojisini etkiler. Bu çalışma kapsamında hazırlanan membran, içerdiği PVDF polimerinden dolayı, yağ seçici adsorban membran olarak karakterize edilebilir. Ancak membran sürekli bir sistemde kullanıldığı zaman, gözenek yapısından ve PVP içeriğinden dolayı suyu ortamdan ayırmaya uygundur. Bu çalışmada membranın yağ adsorpsiyon kapasitesi şişme testleri ile su ayırma kapasitesi ise vakum filtrasyon testleri ile belirlenmiştir. Membranın su akısını arttırmak için membrana Bentonit kili eklenmiştir. Eklenen Bentonit miktarının şişme değerleri, akı ve yağ reddine etkisi sabit sıcaklık ve sabit basınç şartlarında incelenmiştir.

2. MateryalveMetot

2.1. Membran Hazırlama

Polimerik membranlar, faz inversiyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bentonit katkısız membran için, kütlece %30 PVP, %70 PVDF içeren polimer dimetilformamid (DMF) içinde 55 ° C'de dört saat karıştırılarak tamamen çözülür. Polimer çözeltisinin polimer ağırlığı %10'dur. Karışım oda sıcaklığında bir süre bekletilerek içerisindeki gazlardan arındırılır. Ardından bir cam yüzeye dökülen karışım bir su banyosuna daldırılarak iki dakika bekletilir. Banyodan alınan membran kurutularak kullanıma hazır hale getirilir. Bentonit içeren membranların hazırlanması için, ağırlıkça % 70 PVDF ve % 30 PVP içeren bir polimer çözeltisi yeniden hazırlanır. Polimer çözeltisine belirlenen miktarda Bentonit kili (ağırlıkça% 0 ile ağırlıkça% 20 arasında değişen konsantrasyon) eklenir ve oda sıcaklığında dört saat boyunca karıştırılır. Karışım cam yüzeye dökülür, su banyosunda bekletilir ve kullanıma uygun hale getirilir. Tablo 1'de membranların kil içeriğine göre adlandırılışları yer almaktadır.

Tablo 1. Membran Tanımlanması

Membran Kodu	PVDF içeriği (%)	PVP içeriği (%)	Bentonitiçeriği (%)
M-0wt. %	70	30	-
M-5wt. %	70	30	5
M-10wt. %	70	30	10
M-15wt. %	70	30	15
M-20wt. %	70	30	20

2.2. Membran Karakterizasyonu

Membranın kimyasal yapısı, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) (Perkin Elmer, ATR modu) kullanılarak analiz edilmiştir. Spektroskopinin dalga boyu $650-4000 \text{ cm}^{-1}$ arasında düzenlenmiştir. Membranların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir.

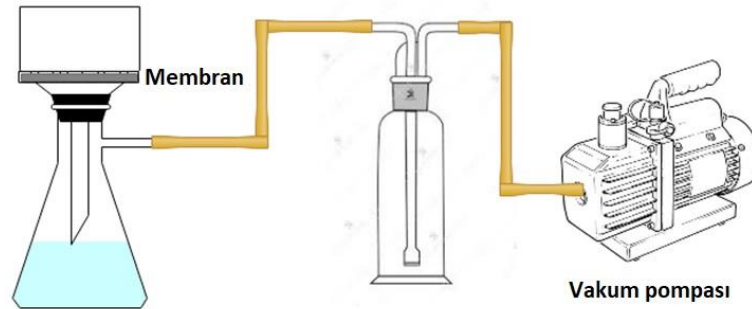
2.3. Yağ/Su Şişme Testi

Hazırlanan membrana farklı yüzdelerde kil eklemesinin membran-yağ ilgisi üzerindeki etkisi, şişme deneyleriyle belirlenmiştir. Farklı membranların yağ-su şişme kapasitesini belirlemek için, membran örnekleri su, soya fasulyesi yağı, fındık yağı ve toluen içine daldırılmıştır. Şişme deneyleri, numuneler sabit bir ağırlığa ulaşana kadar 90 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Şişme ölçümleri, Denklem 1'de gösterildiği gibi membranın başlangıç (W_i) ve son (W_f) ağırlık değerleri ölçülerek yapılmıştır.

$$\text{Şişme (\%)} = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100 \quad (1)$$

2.4. Filtrasyon testi

Filtrasyon testi, Şekil 1 de gösterilen vakumlu filtrasyon test ünitesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Vakum filtrasyon deney düzeneği

Deneyler, ağırlıkça % 1 oranında yağ içeren yağ- su emülsiyonları hazırlanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce, yağ-su emülsiyonu üç saat boyunca sonikatörde karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda süt benzeri bir renk elde edilmiştir. Hazırlanan membran gözenekli bir cam desteğe yerleştirilmiş ve yağ-su emülsiyonu hazırlanan membran üzerine beslenmiştir. Oda sıcaklığında 630 mmHg vakum uygulanmıştır. Membrandan geçen ve geçemeyen çözeltinin yağ konsantrasyonu, yağlar için 420 nm, toluen için 200 nm optimum dalga boyunda UV/Görünür spektrometre (Hach Dr 5000) ile belirlenmiştir. Membranların filtrasyon ve ayırma performansı, Denklem (2) ve Denklem (3) 'te gösterildiği gibi akı (F) (kg/s.m^2) ve yağ reddinin (R)(%) fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir.

$$F = \frac{M}{t.A} \quad (2)$$

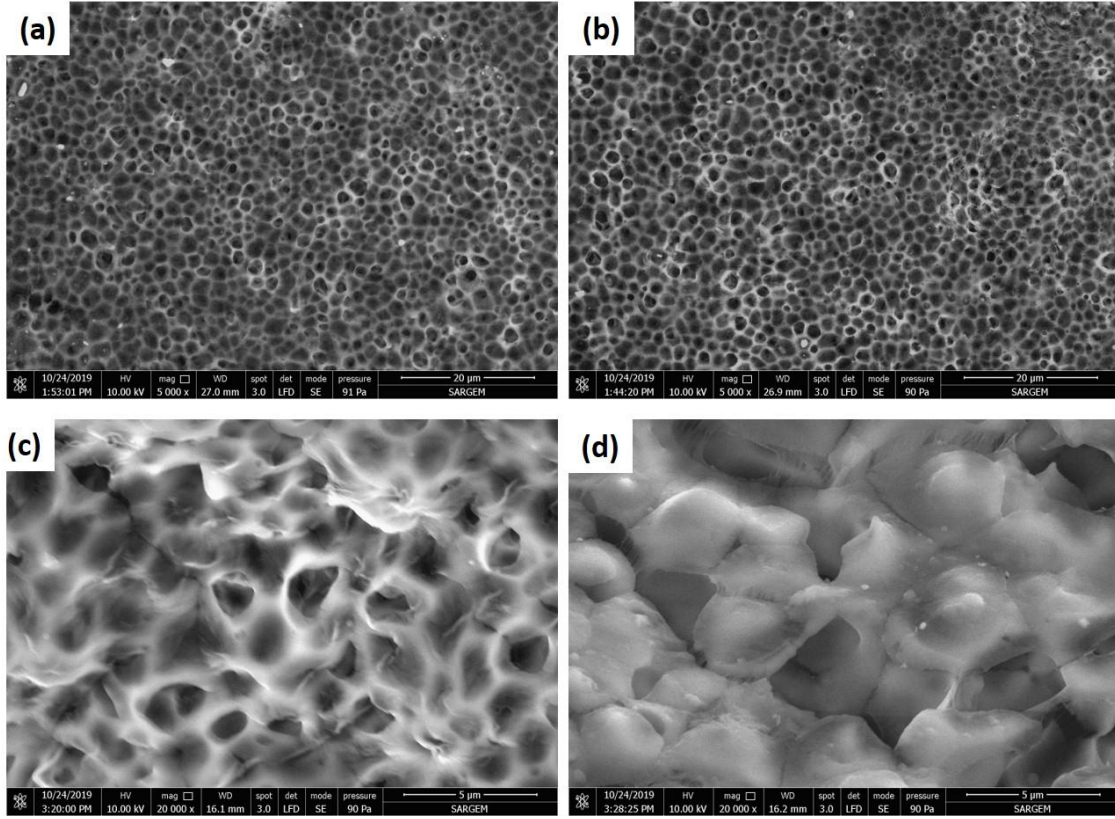
$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_p} * 100 \quad (3)$$

M (kg), membranın akış aşağı tarafındaki nüfuz suyun ağırlığı olduğunda, t , filtrasyon zamanıdır (s), A (m^2), etkili membran alanıdır. C_f ve C_i sırasıyla besleme ve permeat tarafındaki yağ-su çözeltisinin konsantrasyonudur.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Membran Karakterizasyonu

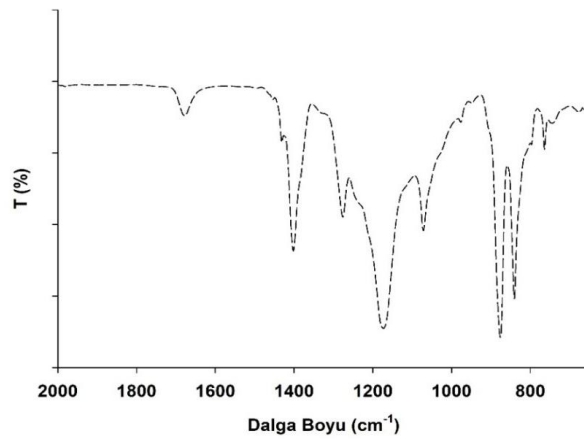
Şekil 2, farklı büyütme oranlarına sahip yüzey ve kesit saf ve %10 kil katkılı membranlarının morfolojilerini göstermektedir. Buna göre Bentonit katkısız (a) ve katkılı (b) membranların yüzey morfolojilerinde belirgin bir farka rastlanmamıştır. Her iki membranın gözenek boyutları (yaklaşık 1-1.5 μm), gözenek dağılımları eşit ve membran boyunca homojendir. Ancak Bentonit katkısız (c) ve katkılı (d) membranların kesit görüntülerine bakıldığında, kil eklenen membranın yapısal olarak değiştiği görülmüştür. Kilin polimerle etkileştiği, iç gözenek yapısını değiştirdiği görülmektedir. Bu değişikliğin, membranın su-yağ ilgisine, akı ve seçiciliğe etkisi şişme ve filtrasyon testleri sonucunda ortaya çıkacaktır.



Şekil 2. Membranlarının yüzey (a) Bentonit katkısız (b) Bentonit katkılı ve kesit (c) Bentonit katkısız (d) Bentonit katkılı SEM görüntüleri

SEM görüntüleri

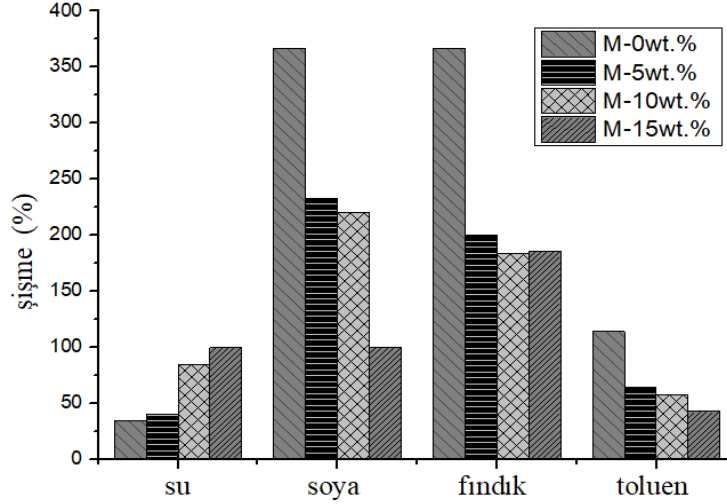
Hazırlanan membranların kimyasal yapısı FTIR analizi ile belirlenmiştir. Şekil 3, PVDF70-PVP30 membranının FTIR spektrumlarını göstermektedir. Membranlarda uzanan karbonile 1680 cm^{-1} 'deki pikler atanmaktadır. Karakteristik $-\text{CH}_2$ -deformasyon pikleri 1400 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 760 cm^{-1} 'ile 1190 cm^{-1} arasındaki pikler, CF ve CF_2 gerilmesine karşılık gelmektedir.



Şekil 3. PVDF70-PVP30 Membranının FTIR spektrumu

3.2.Şişme ve Filtrasyon Testi Sonuçları

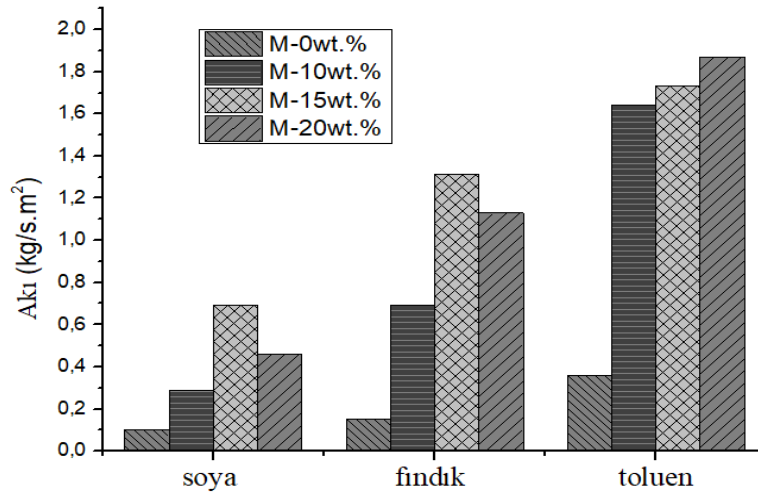
Şekil 4'te, Bentonit eklenmesinin şişme testi üzerindeki etkisi, PVDF oranı ağırlıkça % 70'de sabit tutulduğunda araştırılmıştır. Bentonit konsantrasyonu, toplam polimer ağırlığına göre, ağırlıkça % 0'dan ağırlıkça % 15'e değiştirilmiştir. Şekil 4'den, kil ilavesinin su içinde şişme testi üzerinde olumlu ve soya, fındık ve toluen sonuçları üzerinde ise olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Polimerik yapının yağ şişirme kapasitesinin kilden daha yüksek olması nedeniyle, membrandaki Bentonit içeriği arttıkça şişme değerleri azalmıştır.



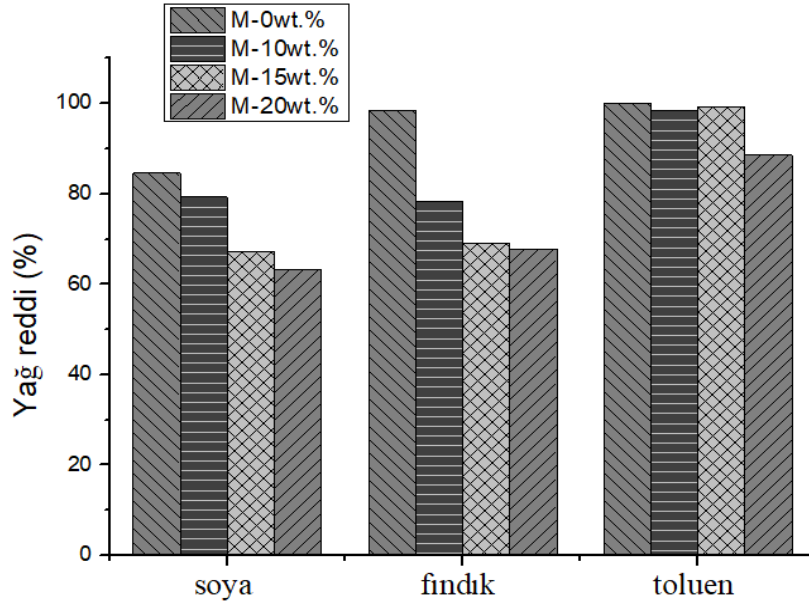
Şekil 4.Kil içeriğinin şişmeye etkisi

Şekil 5, Bentonit konsantrasyonunun akı üzerindeki etkisini göstermektedir. Bentonit artışıyla membranların akı değerlerinde de önemli bir artış görülmektedir. Kil miktarı ağırlıkça % 0'dan ağırlıkça % 15'e arttığında soya yağı-su akısı değeri 0,1016 kg / s.m²'den 0.693 kg/s.m²'ye, fındık yağı-su akısı 0.152 kg /s.m²'den 1,312 kg / s.m²'ye artmıştır. Bentonit miktarı ağırlıkça %20 olduğunda soya yağı ve fındık yağının akı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bentonit miktarı ağırlıkça % 0'dan ağırlıkça % 20'ye arttığında toluen-su akısı değeri 0.361 kg/s.m² 'den 1,732 kg/s.m² 'artmıştır. Bu, kilin süper hidrofilik karakterinden kaynaklanmaktadır. Bentonit, tetrahedral – oktahedral – tetrahedral tabakalardan oluşan paketlenmiş partiküllere sahiptir. Bu katmanlar, membranların negatif olarak yüklenmesinden sorumlu olan metal iyonlarını oluşturur. Bentonit, suya güçlü bir afinite gösterir ve malzemenin şişme karakterini artırır (Kumar vd., 2015 ve 2016). Bu özellik, membran ana malzemesi veya dolgu maddeleri olarak kullanıldığında su akışını artırabilir.

Şekil 6,Bentonitin yağ reddi sonuçları üzerindeki etkisini göstermektedir. Bentonit miktarının ağırlıkça %0'dan ağırlıkça %20'ye artmasıyla, soya yağı ve fındık yağının reddetme değerlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 5Kil konsantrasyonunun akıya etkisi



Şekil 6. Kil konsantrasyonunun yağ reddine etkisi

Uçucu yağ türlerinden biri olan toluende, Bentonit miktarının ağırlıkça %0'dan ağırlıkça %20'ye artmasıyla diğer yağlara göre yağ reddinde daha az azalma gözlenmiştir. Bentonit suya ilgisi olan ve içeriğindeki mineraller dolayısıyla su ile şişen bir malzeme olmasına rağmen, yağlarla oluşturduğu fiziksel bağlar dolayısıyla yağ reddi değerleri nispeten azalmıştır. (Moazed ve vd. 2005; Sun ve Chen, 2013; Zheng vd., 2017). Akı ve yağ reddi sonuçlarına bakıldığında, kullanılan Bentonit kilinin su akısını tüm yağlarda en az beş katına çıkardığı görülmüştür. Özellikle toluen gibi uçucu organik bileşen ve yağ benzeri aromatik bileşenlerin seçici olarak ayrılması için akı ve yağ reddi değerlerinin yüksek olması önemlidir. Akı değerlerine bakıldığında toluen-su akısında Bentonit eklentisi ile belirgin bir artış olmuştur ve yağ reddinde önemli bir düşüş de gözlenmemiştir. Hatta %15 kil yüklü membran ile toluen reddi % 99'un üzerindedir. Dolayısıyla Bentonit katkılı membranların özellikle toluen gibi bileşenleri ayırmada hem yüksek verim hem de yüksek seçilim ile çalışacağı öngörülmektedir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, PVDF-PVP temelli ve Bentonit katkılı kompozit gözenekli membranlar hazırlanmış, karakterize edilmiş ve model yağlı atıksulardan yağları ayırma performansı, şişme derecesi, akı ve yağ reddinin fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçta, membranda kil oranı arttıkça, su akısının her koşulda arttığı, su şişme kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Buna karşın soya ve findık yağında kil oranı arttıkça şişme ve yağ reddi değerleri azalmıştır. Toluene-su karışımında ise Bentonit katkısının ağırlıkla %15 optimum noktasında tutulduğunda, akının beş katından fazla artış gösterdiği, toluene reddinin de % 99.9 olarak kaldığı görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası 2019/70.

Kaynakça

- Amin, P.D., Bhanushali, V., Joshi, S. (2018). Role of Polyvinylpyrrolidone in Membrane Technologies, *International Journal of ChemTech Research*, 11, 247-259. doi: <http://dx.doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110932>.
- Ang, W.L., Mohammad, A.W., Hilal, N., Leo, C.P. (2015). A review on the applicability of integrated/ hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination* 363, 2-18. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.008>.
- Barron, M.G., (2012). Ecological impacts of the deepwater Horizon oil spill: implications for immunotoxicity. *Toxicol. Pathol.* 40, 315-320. doi: 10.1177 / 0192623311428474.
- Brody, T.M., Di Bianca, P., Krysa, J., (2010). Analysis of inland crude oil spill threats, vulnerabilities, and emergency response in the midwest United States, *Risk Anal.* 32, 1741-1749. doi: 0.1111 / j.1539-6924.2012.01813.x.
- Celikten, I., Mutlu, E., Solmaz, H. (2012). Variation of performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel, rapeseed oil and hazelnut oil methyl ester blend. *Renew Energy*, 48:122-6. doi: 10.1016 / j.renene.2012.04.040.

- Cui J, Zhou Z, Xie A, Meng M, Cui, Y, Liu S, Lu J, Zhou S, Yan Y, Dong H.(2019) Bio-inspired fabrication of superhydrophilicnanocomposite membrane based on surface modification of SiO₂ anchored by polydopamine towards effective oil-water emulsionsseparation. *Sep Purif Technol*, 209 (2019) 434–442. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.054>.
- Doshi, B., Mika S., Simo K.,(2018). A review of bio-basedmaterials for oil spill treatment, *Water Research* 135, 262-277. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.034>.
- Droste R.L., Gehr R.L., Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, John Wiley & Sons, 2018.
- He, Z., Lyu, Z., Gu Q, Zhang, L., Wang, J. (2019), Ceramic-based membranes for water and wastewatertreatment, *Colloids andSurfaces A* 578, 123513. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.074>.
- Hoslett, J., Massara, T.M., Malamis, S., Ahmad, D., Boogaert, I, Katsou, E., Ahmad, B., Ghazal, H., Simons, S., Wrobel, L.,Jouhara,H.(2018). Surface water filtration using granular media and membranes: A review, *Scienceof the Total Environment* 639,12681282. doi: 10.1016 / j.scitotenv.2018.05.247.
- Kang, G., Cao, Y. (2014). Application andmodification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes – Areview, *Journal ofMembrane Science* 463, 145–165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>.
- Kumar, S., Guria, C., Mandal, A (2015). Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone/bentonitenanoparticlesmixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water, *Sep Purif Technol.*, 150, 145-158. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.029>.
- Kumar, S., Mandal, A., Guria, C.(2016). Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone andPolysulfone/polymer-graftedbentonite based ultrafiltration membranes for the efficient separation of oilfield oily wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 214-228. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.029>.
- Moazed, H., Viraraghavan, T., (2005) Removal of Oil from Water by Bentonite Organoclay, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 9(2): 130-134. doi:10.1061/(ASCE)1090-025X(2005)9:2(130).
- Nthunya, L.N., Gutierrez, L., Lapeire, L., Verbeken. K., Zaouri, N., Nxumalo, E.N., Mamba, B.B., Verliefe, A.R., Mhlang, S.D.(2019) ,Fouling-resistant PVDF nanofibre membranes for the desalination of brackish waterin membrane distillation, *Sep Purif. Technol.* 228, 115793. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115793>.
- Sun, T., Chen, D.D.L.(2013). Coagulation of Oil in Water Using Sawdust and Bentonite and the Formation of a Floating CoagulatedMaterial, *J. Environ. Eng.* 139, 1470-1481. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000725.
- Zheng, R. Gao, H. Ren, Z. Cen, D. Chen, Z.(2017). Preparation of activated bentonite and its adsorption behavior on oil-soluble greenpigment, *Physicochem.Probl.Miner.Process.* 53, 829–845. doi: <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp170213>.