مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (1) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (1) 2007

امتزاز أزرق الميتيلين واليود من المحاليل على الزيوليت السوري

الدكتور ابراهيم راهب*
الدكتورة سميرة سليمان **

(تاريخ الإيداع 9 / 10 / 2006. قُبِل للنشر في 2007/2/12)

□ الملخّص □

درسنا امتزاز أزرق الميتيلين واليود من محاليلهما المائية على عينة من الزيوليت السوري عند درجة الحرارة 298 ^0K. يكون منحني الامتزاز لأزرق الميتيلين من النوع اللانغمويري وينتمي إلى الصنف L حسب تصنيف جيليس وزملائه، بينما ينتمي منحني امتزاز اليود إلى الصنف C حسب التصنيف السابق. بلغت سعة الامتزاز Xm للعينة الزيوليتية المستخدمة 48.23mg/g بالنسبة لأزرق الميتيلين و 55.33mg/g بالنسبة لليود. أما المساحة السطحية المتقبلة لجزيئات أزرق الميتيلين فكانت $S_{MB}=93m^2/g$ أما بالنسبة لليود فكانت $S_I=55.5m^2/g$. تبين النتائج التي حصلنا عليها إمكانية استخدام الخامات الزيوليتية السورية كمادة مازة لإزالة الألوان والصباغات والمركبات اللاعضوية من محاليلها بكفاءة جيدة، مما يفتح المجال واسعاً للاستفادة من هذه الخامات الوطنية في مجال دعم عملية التنمية في القطر العربي السوري.

كلمات مفتاحية: الامتزاز من المحاليل،منحني الامتزاز ،لانغمويز ،زيوليت،سعة الامتزاز .

* أستاذ مساعد–قسم الكيمياء–كلية العلوم–جامعة تشرين–اللاذقية–سورية.
** أستاذ مساعد–قسم الكيمياء–كلية العلوم–جامعة تشرين–اللاذقية–سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (1) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (1) 2007

Adsorption of Methylen Blu and Iodin from Solution on Syrian Zeolite

Dr. Raheb.I [*]
Dr. Soleiman.S [**]

(Received 9 / 10 / 2006. Accepted 12/2/2007)

□ ABSTRACT □

Adsorption of methylen blue (MB) and iodine(I_2) were studied at 298^{o}K, using Syrian zeolite as adsorbent. Adsorption isotherm for MB is Langmuir type and belongs to L-class of Giles classification, and the adsorption isotherm for iodine belongs to C-class .Adsorption capacity of zeolite sample equals 48.23mg/g for MB and 55.33mg/g for I_2. Accepting surface area is 93 m^2/g for MB molecules, and 55.5m^2/g in the case of iodine.

The results obtained show that the Syrian zeolite may be used as adsorbent in processes of adsorption from solution to remove colors, dyes and inorganic compounds. These results encourage utilizing Syrian zeolite to support promotion process in Syria.

Key words: Adsorption from solution, isotherm, Langmuir, Zeolite, Adsorption capacity.

[*]**Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia,Syria.**
**** Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

تمتلك الزيوليتات كالفحم الفعال ومركبات أخرى أهمية كبيرة في عمليات الامتزاز من المحاليل، نظراً لاستخدامها في عمليات الفصل والتنقية.

تشكل الزيوليتات مادة هامة في مجال البحث العلمي. الخامات الزيوليتية الطبيعية في القطر العربي السوري على شكل صخور هشة في أماكن مختلفة،وتوجد على أعماق مختلفة، ولا تكون عادة نقية إذ تختلط مع مركبات أخرى كالغضار...الخ [1].رغم ذلك يمكن معالجة هذه الخامات وتحسين مواصفاتها واستخدامها. لقد شاع استخدام الزيوليتات الصناعية في العقدين الأخيرين من القرن العشرين فهي تمتاز ببنية بلورية منتظمة وبنية مسامية داخلية محددة، ويمكن تصنيعها حسب الغاية من استخدامها [2].

الزيوليتات الطبيعية هي عبارة عن سيليكات الألمنيوم البلورية، تشكل الرباعيات AlO_4,SiO_4 وحدات البناء الأساسية للبنية البلورية، وتمتلك شحنة سالبة يمكن تعديلها بإحدى شوارد العناصر القلوية أو القلوية الترابية. تتحد رباعيات الوجوه بعضها مع بعض عن طريق رؤوسها لتشكل بنية بلورية منتظمة تحوي بداخلها فجوات تدعى بالمسام [3]. يمكن للزيوليتات أن تستخدم كمبادلات شاردية نتيجة لوجود الشحنة، ومن هنا جاءت أهميتها، فهي تستخدم في الأوساط السائلة لفصل الشوارد المختلفة وبالتالي تنقية المياه من العناصر الملوثة وإزالة عسرة المياه ومعالجة المياه الصناعية [4]، بالإضافة إلى إمكانية استخدامها في عمليات الفصل الجزيئي، حيث يمكن للجزيئات ذات الأقطار المناسبة أن تدخل إلى مسام المادة المازة، لذلك يطلق على هذه المواد التعبير "المناخل الجزيئية".

يعد الامتزاز من الطور السائل من العمليات الهامة جداً وبخاصة لنزع الألوان والأصبغة والفينولات والملوثات العضوية واللاعضوية الناتجة عن العمليات الصناعية، وتنقية مياه الشرب والصرف الصحي والمياه الصناعية. تستخدم الزيوليتات والفحوم الفعالة على نطاق واسع في هذا المجال نظراً للطبيعة المسامية لهذه المواد ونتيجة والمساحة السطحية الكبيرة التي تبديها.

يختلف الامتزاز من المحاليل على السطوح الصلبة عن امتزاز الغازات فهناك الكثير من التعقيدات التي ترافق هذه العملية. يعطي الكربون الفعال ومعظم الزيوليتات مناحي امتزازية مشابهة في معظم الأحيان للنموذج اللانغمويري حسب تصنيف جيليس وزملائه [5]، لذلك فإن الكمية الممتزة الحدية تعطي مباشرة الكمية اللازمة لإكمال الطبقة الأحادية.

بين غراهام [6] أن امتزاز الأصبغة على السطوح الكربونية يمكن أن يعتمد على وجود مجموعات قطبية.تزداد صعوبة دراسة الامتزاز من المحاليل لعدم قدرة الجزيئات الممتزة على الدخول إلى بعض المسامات لاعتبارات فراغية، ما يؤدي إلى تغير المساحة السطحية للمادة الصلبة المازة بتغير طبيعة المادة الممتزة.

تلعب التأثيرات المتبادلة بين السطح الصلب والمادة الممتزة دوراً كبيراً في عملية الامتزاز وكمية المادة الممتزة [7]. يتغير توجه الجزيئات الممتزة على السطح بتغير تركيز المحلول التوازني [8]، مما يدل على تعقيد العوامل التي تضبط وجود نمط معين لتوجه الجزيئات الممتزة أثناء عملية الامتزاز من المحاليل، وفي غياب المعرفة التفصيلية لطبيعة الأفعال المتبادلة التي تحدث بين السطح الماز وجزيئات المحلول، فإن وضع قواعد كمية دقيقة لتفسير عملية توجه الجزيئات في الطبقة السطحية ليس سهلاً [9].

أهمية البحث:

تأتي أهمية البحث من كونه مكملاً للأبحاث السابقة التي أجريناها على عينات مختلفة من خامات الزيوليت السوري، التي تبين إمكانية استثمار هذه الخامات في مجالات عدة، ما يؤدي بدوره إلى دعم الاقتصاد الوطني وعملية التنمية في القطر العربي السوري.

هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تقويم دور الزيوليت السوري الخام في عمليات الفصل والتنقية وذلك من خلال دراسة امتزاز بعض المركبات من المحاليل.

طريقة البحث ومواده:

أجرينا دراسة تحديد البيانات الامتزازية لمادتين تستخدمان بشكل عام في توصيف سلوك المواد المازة،وهما أزرق الميتيلين MB واليود I_2 أثناء امتزازهما على عينة من الزيوليت السوري من محاليلهما المائية، وذلك بتعيين تراكيز المحاليل التوازنية بعد الامتزاز باستخدام الطريقة الطيفية و المعايرة الحجمية.

اعتمدت الطرقة الطيفية لتعيين تركيز أزرق الميتيلين، وقد تم العمل وفقاً للخطوات الآتية:

- تعيين طول الموجة المناسب لإنشاء المنحني القياسي(امتصاص–تركيز) لمحلول قياسي لأزرق الميتيلين تركيزه (20mg/L) باستخدام الجهاز UV/V، عند درجة الحرارة25^0C، فكان 665nm. وهو نفس طول الموجة المقترح من قبل جيركوفا وزملائها [10].
- إنشاء المنحني القياسي(امتصاص– تركيز) بقياس الامتصاص لعدة محاليل لأزرق الميتيلين، حضرت من المحلول المستخدم في الخطوة الأولى.
- تعيين التراكيز التوازنية(تراكيز المحاليل بعد الامتزاز) بقياس الامتصاص لكل منها واستقراء التركيز الموافق من المنحني القياسي.

حضرت وزنات من العينة الزيوليتية ذات الرمز N-83 حسب ترقيم المؤسسة العامة للجيولوجيا،بعد معالجتها بحمض كلور الماء وغسلها بالماء المقطر وتجفيفها ومن ثم تسخينها عند الدرجة 400^0C مدة ثلاث ساعات [1]. وضعت كل من الوزنات المأخوذة من العينة الزيوليتية وقدرها 0.2g في حوجلات معايرة سعة 100ml، وأضيف إلى كل منها 50ml من محلول مائي لأزرق الميتيلين معلوم التركيز، ثم تركت الحوجلات لمدة 72 ساعة عند الدرجة $25C^0$ مع التحريك من وقت لآخر. وبعد ذلك رشحت المحاليل وقيست امتصاصيتها عند طول الموجة المذكور سابقاً، ثم عين التركيز التوازني لأزرق الميتيلين في كل منها باستخدام المنحني القياسي.

أما بالنسبة لليود فقد حضرنا محلولاً لليود في يوديد البوتاسيوم، عوير باستخدام محلول عياري من ثيوكبريتات الصوديوم.، ثم حضرنا من هذا المحلول الأم محاليل عدة بتراكيز مختلفة عويرت جميعها بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم، وذلك لتعيين تراكيزها بدقة، وبالتالي تحديد التركيز الابتدائي للمحلول المستخدم. أخذنا وزنات عدة من العينة الزيوليتية كما في حالة أزرق الميتيلين ووضعت في حوجلات معايرة سعة 100ml، ثم أضيف إلى كل منها 50ml من محلول اليود معلوم التركيز. تركت المحاليل لمدة 72 ساعة عند الدرجة $25C^0$ مع التحريك والهز من وقت لآخر،

وذلك لبلوغ وضع التوازن بسرعة. رشحت بعد ذلك المحاليل وعويرت الرشاحة الناتجة عن كل محلول باستخدام المحلول العياري لثيوكبريات الصوديوم، لتعيين التراكيز التوازنية بعد عملية الامتزاز.

النتائج والمناقشة:

تم حساب كمية المادة الممتزة X مقدرة بالواحدة m.mol/g لكل من أزرق الميتيلين واليود باستخدام العلاقة:

$$X = \frac{C_0 - C}{m} V \qquad (1)$$

حيث: C_0 التركيز الابتدائي للمحلول المضاف إلى العينة (m.mol/L)

C التركيز التوازني للمحلول بعد الامتزاز (m.mol/L)

m وزن العينة الزيوليتية المستخدمة (g)

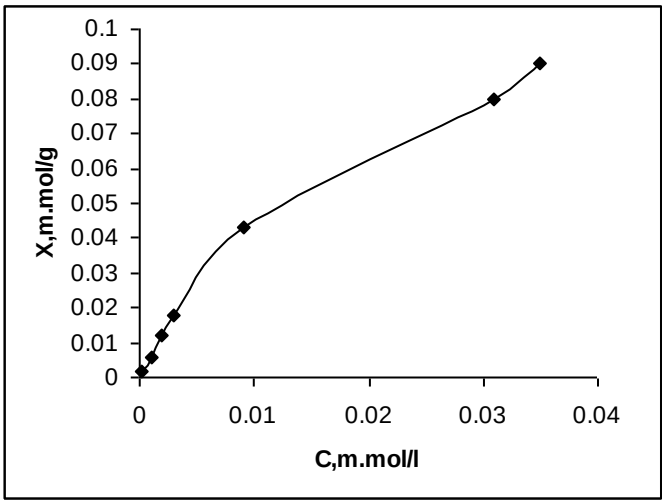
V حجم المحلول المضاف للعينة (L)

يبين الجدول الآتي قيم الكمية الممتزة والتراكيز التوازنية لكل من MB و I_2.

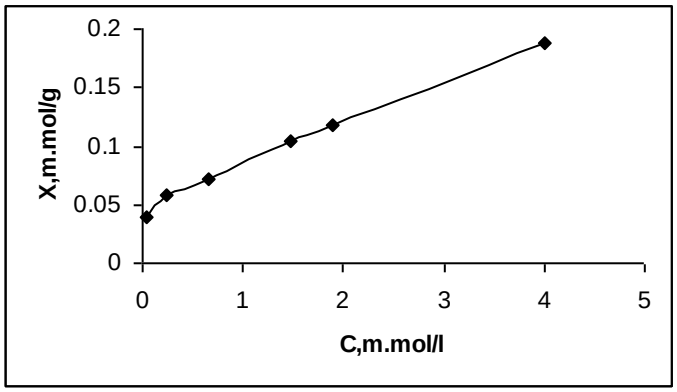
الجدول(1): قيم الكميات الممتزة والتراكيز التوازنية لأزرق الميتيلين واليود

MB		I_2	
C(m.mol/L)	X(m.mol/g)	C(m.mol/L)	X(m.mol/g)
0.035	0.09	4	0.18
0.031	0.08	1.9	0.12
0.009	0.043	1.48	0.10
0.0029	0.018	0.66	0.072
0.0019	0.012	0.245	0.057
0.0010	0.006	0.03	0.040
0.0001	0.002		

رسمنا منحنيات الامتزاز الشكلان (1) و (2) لكل من أزرق الميتيلين واليود التي تمثل تغير الكمية الممتزة X كتابع للتركيز التوازني.



الشكل(1): منحني امتزاز أزرق الميتيلين من المحلول المائي على العينة الزيوليتية



الشكل(2): منحني امتزاز اليود من المحلول المائي على العينة الزيوليتية

يبين الشكل(1) منحني امتزاز أزرق الميتيلين من محلوله المائي على العينة الزيوليتية المستخدمة، وذلك عند درجة الحرارة $298\ ^0K$. نلاحظ من هذا الشكل أن منحني الامتزاز متساوي الدرجة ينتمي إلى حد كبير إلى الصنف L وفقاً لتصنيف جيليس وزملائه[5]، إذ إنَّ الهضبة غير متطورة بشكل كامل كما يبين الشكل(1) ما يشير إلى تزايد مستمر في كمية المادة الممتزة. يمتاز هذا النمط لعملية الامتزاز بالامتزاز الفيزيائي أحادي الطبقة، إذ تمتز الشاردة(توجد جزيئة MB على شكل شاردة موجبة في المحلول) بصورة موازية للسطح ولا وجود لأي منافسة قوية بين جزيئة MB وجزيئات الماء لشغل المراكز الامتزازية على السطح الصلب للعينة الزيوليتية. وبما أن العينة الزيوليتية المستخدمة تحوي على مسام من النوع الانتقالي(ميزو) بشكل أساسي وعلى نسبة من المسام الدقيقة [11] فإن الامتزازيكون سريعاً إلى حد ما في المسام ميزو، بينما يكون انتشار جزيئات MB منشطاً في المسام الدقيقة [12]. وبما أن البنية الزيوليتية تتمتع بشحنة سالبة تعدلها عادة شوارد العناصر القلوية، فيمكن أن تحدث عملية تبادل شاردي مع جزيئة MB. ويؤدي ذلك إلى إقحام عامل آخر في التأثير على شكل منحني الامتزاز، ربما يكون سبباً لعدم تطابق منحني الامتزاز الناتج بشكل تام مع النوع اللانغمويري.

وباستخدام الشكل الخطي لمعادلة لانغمويير:

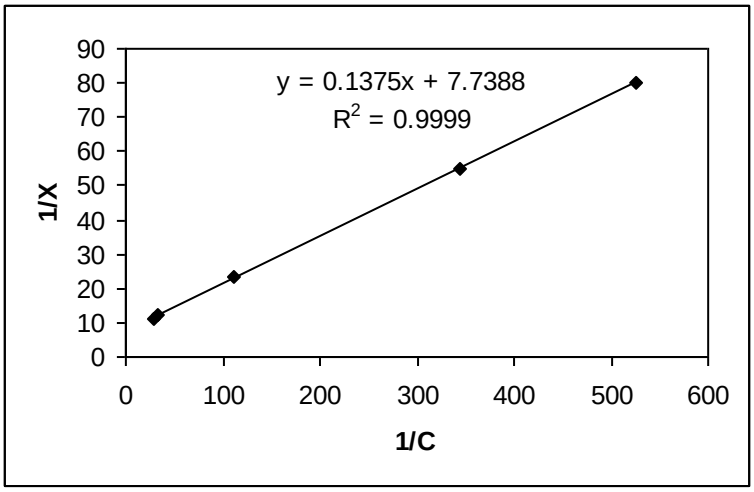
$$\frac{1}{X}=\frac{1}{X_m}+\frac{1}{KX_m}\cdot\frac{1}{C} \qquad (2)$$

رسمنا الخط البياني الذي يصف تغيرات 1/X كتابع لمقلوب التركيز التوازني 1/C باستخدام القيم التي يبينها الجدول الآتي من MB و I_2.

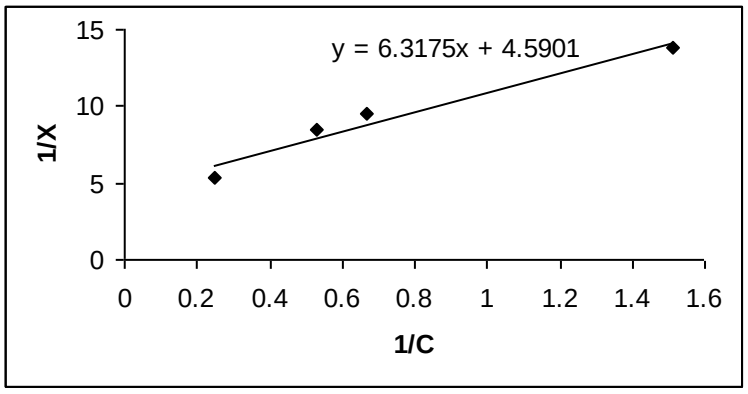
الجدول(2): قيم متحولات علاقة لانغمويير الخطية

MB		I_2	
1/X	1/C	1/X	1/C
11.11	28.57	5.33	0.25
12.5	32.25	8.42	0.53
23.26	111.11	9.52	0.67
55.2	344.82	13.79	1.51
80.0	526.31		

ويبين الشكلان (3) و(4) رسومات علاقة لانغمويير الخطية



الشكل(3): علاقة لانغمویر الخطية لامتزاز MB على العينة الزيوليتية



الشكل(4): علاقة لانغمویر الخطية لامتزاز اليود على العينة الزيوليتية

باستخدام علاقة لانغمویر تم حساب سعة الطبقة الأحادية X_m لكل من أزرق الميتيلين، ومن ثم عدد أزرق الميتيلين MBN (عدد الميلي غرامات الممتزة من أزرق الميتيلين على غرام واحد من المادة الصلبة)، والعدد اليودي IN وذلك بعد ضرب سعة الطبقة الأحادية بالكتلة الجزيئية لكل من (MB,373.86g/mol) واليود (253.8g/mol)، وأيضاً حساب ثابت التوازن الامتزازي K.

يبين الشكل(3) الرسم البياني لعلاقة لانغمویر الخطية وكما يلاحظ فإن النقاط التجريبية تقع على الخط المستقيم دون تبعثر، ما يدل على أن البيانات الامتزازية لـ MB على العينة الزيوليتية المدروسة تتطبق بصورة مرضية على علاقة لانغمویر الموضوعة أصلاً من أجل الامتزاز أحادي الطبقة،وبحساب Xm من ترتيب نقطة تقاطع الخط المستقيم،الشكل(3) مع محور العينات ومن ثم K من ميله،نجد أن X_m=0.129m.mol/g و K=56 وباستخدام هذه القيمة لـ Xm نجد من التعريف أن عدد أزرق الميتيلين MBN يساوي 48.23mg/g أما المساحة السطحية المتقبلة لجزيئات أزرق الميتيلين فتحسب من العلاقة:

$$S_{MB}\left(m^2/g\right) = X_m N A_0 \qquad (3)$$

حيث X_m سعة الطبقة الأحادية بواحدة m.mol/g، N عدد أفوكادرو ويساوي $6.02x10^{23}$، A_0 مساحة مقطع جزيئة MB ويعتبر مساوياً $1.2nm^2$،وهي القيمة التي استخدمها جيليس وزملاؤه[13]. تبلغ المساحة السطحية

المتقبلة لجزيئة MB وفق العلاقة (3) القيمة $93\ m^2/g$. يبين الجدول الآتي السمات المميزة لامتزاز MB على العينة الزيوليتية.

الجدول(3): عوامل امتزاز MB على العينة الزيوليتية

X_m m.mol/g	K	S_{MB} m^2/g	MBN mg/g
0.129	56	93	48.23

نلاحظ من هذا الجدول أن المساحة السطحية الناتجة أصغر من المساحة المحددة وفق طريقةBET لامتزاز غاز الآزوت عند الدرجة $77\ ^0K$ [11]. أما قيمة ثابت التوازن الامتزازي K فهي قيمة متوسطة، وتعبر عن التأثيرات المتبادلة بين جزيئات MB والمراكز الامتزازية في العينة المدروسة، وعن تأثير متبادل من نوع آخر نتيجة وجود الشاردة الموجبة لـ MB في المحلول.

أما بالنسبة لامتزاز اليود فيمثل الشكل(2) منحني الامتزاز متساوي الدرجة من المحلول المائي عند الدرجة $77\ ^0K$ على العينة المدروسة، وكما يلاحظ من الشكل فإنه خطي ومتزايد إلى حد ما وهو أقرب إلى الصنف C حسب تصنيف جيليس وزملائه، ويدل هذا الشكل عادة على التوزع المستمر للمادة الممتزة بين المحلول والسطح، فيبقى عدد المراكز الامتزازية ثابتاً تقريباً، فكلما امتلأت مراكز محددة تظهر مراكز امتزازية جديدة يمكن أن يحصل عليها الامتزاز، ولا تظهر عتبة واضحة على منحني الامتزاز [7].

يبين الشكل(4) تطبيق علاقة لانغمير الخطية على البيانات الامتزازية الناتجة، وبالحساب البياني لسعة الطبقة الأحادية وثابت التوازن الامتزازي كما في حالة أزرق الميتيلين، نجد أن $X_m=0.212m.mol/g$ و $K=0.70$، وبالتالي يكون العدد اليودي مساوياً $IN=55.33mg/g$، أما المساحة السطحية المتقبلة لجزيئة اليود فقد قاد حسابها بالتعويض عن Xm بقيمتها في العلاقة (3)، وبفرض أن مساحة مقطع جزيئة اليود $0.4nm^2$ [14]، إلى القيمة S_I $=55.5m^2/g$ ويبين الجدول الآتي السمات المميزة لامتزاز اليود.

الجدول(4): عوامل امتزاز اليود من المحاليل المائية على العينة المدروسة

X_m m.mol/g	K	S_I m^2/g	IN mg/g
0.218	0.70	55.5	55.33

نلاحظ من هذا الجدول أن قيمة المساحة السطحية المتقبلة لجزيئة اليود أصغر منها لـ MB، وقد يعزى ذلك إلى عدم وجود تأثيرات متبادلة بين السطح والمادة الممتزة، ويدل على ذلك القيمة الصغيرة لثابت التوازن الامتزازي.

يتبين من خلال النتائج السابقة أن سعة الطبقة الأحادية X_m تتوقف بشكل واضح على طبيعة الجزيء الممتز، حيث إنَّ جزيئة اليود معتدلة، وقد لا تعاني تأثيرات متبادلة مع السطح(المراكز الامتزازية). أما جزيئة MB فهي على شكل شاردة موجبة وقد تبدي تأثيرات متبادلة مع المراكز الامتزازية في العينة المدروسة، وتخضع أيضاً لعملية التبادل الشاردي، ويكون امتزازها أكبر من امتزاز اليود. يؤثر أيضاً الحجم الفراغي(أبعاد الجزيئة) للجزيئة الممتزة على سعة الامتزاز، فكما يلاحظ في هذه الدراسة فإن الفرق بين X_m لـ MB واليود غير كبيرنسبياً، ففي حالة MB يكون للشحنة

الموجبة دوراً في زيادة الكمية الممتزة بينما يلعب العامل الفراغي دوراً معاكساً، أما في حالة اليود فهي جزيئة معتدلة لا تبدي تأثيرات متبادلة مع السطح، ويلعب العامل الفراغي دوراً إيجابياً أكثر منه في حالة MB.

تؤكد النتائج التي حصلنا عليها من خلال دراسة امتزاز أزرق الميتيلين من المحاليل المائية على أن الخامات الزيوليتية السورية يمكن أن تستخدم كمواد مازة للجزيئات العضوية متوسطة الحجم، وهي قادرة على إزالة ألوان الصباغات بكفاءة، ويتبين من خلال نتائج امتزاز اليود من المحاليل المائية أيضاً، أن الخامات الزيوليتية يمكن استخدامها كمواد مازة لليود وللجزيئات المشابهة، وبالتالي يمكن أن تكون الخامات الزيوليتية السورية واعدة لاستخدامها في عمليات التنقية والفصل وإزالة الملوثات.

استنتاجات:

- تكون مناحي امتزاز كل من أزرق الميتيلين واليود على عينة الزيوليت السوري المستخدمة من النوع اللانغمويري.
- يمكن للزيوليت السوري أن يكون مادة مازة جيدة.
- تبلغ سعة الامتزاز على عينة الزيوليت السوري القيمة 48.23mg/g بالنسبة لأزرق الميتيلين و 55.33mg/g بالنسبة لليود.
- يمكن استخدام الزيوليت السوري في عمليات إزالة الألوان والأصبغة العضوية من المحاليل المائية.
- يمكن استخدام الزيوليت السوري في عمليات إزالة بعض المواد اللاعضوية كاليود من المحاليل المائية.
- تبلغ المساحة السطحية للعينة الزيوليتية المستخدمة والمتقبلة لجزيئة أزرق الميتيلين القيمة $93m^2/g$ والمساحة المتقبلة لجزيئة اليود القيمة $55.5m^2/g$.

المراجع:

[1]. RAHEB,I. - *Influence of acidic treatment on the properties of Syrian zeolite*.Tishreen univ.j.for studies sci. res.Basic sci. v.26,N.3, 2004, 57-69.

[2]. ZHAO,X,S; FABING, S,U;QUNGFENG YAN. –*Templating method for preparation of porous structures*, j.of material chemistry.2005.

[3]. BRECK,D,W. -*zeolite molecular sieves*;A willy-interscience publication,New York,London.1974.

[4]. AMFLETT,CH. -*Inorganic ionit*.,mir,M.1966.

[5]. GILES,C,H; Mac EWAN T,H; NAKHLWA S,N.and SMITH,D. *j. chem. soc*.,3973.,GITES.C.N.,et at, *j.Application*.1962. chem.,12,1962; *j.colloid interface sci*.,47,1974, 755.

[6]. GRAHAM,D. *j.phys.chem*., 59,1955, 896.

[7]. PARFITT,G,D.;ROCHESTER,C,H. *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*,academic press.1983.

[8]. KAMAGAI,S.;FUKUSHIMA,S. -*in colloid and interface science*.1976.

[9]. ADSORPTION.*j.oscik*. -pwn-polishscientific puplishers.,Ellis horwood limited. 1982.

[10]. GERkOVA,K.;GALUSHKO,A.;PETROV,N,and MINKOVA,V. -*carbon*,30(5), 1992, 721.

[11]. RAHEB,I. -*Investigation of the texture properties of Syrian ore containing zeolite*.Tishreen univ.j.for studies and res.Basic sci.ser.vol(25) N(15). 2003, 9-19.

[12]. YOUSSEF,A,M.;EL-KHOULY,A,A.;AHMED,A,I.and EL-SHAFEY,E,I.-*j.Environ. sci.Mansoura*,Egypt,10(1),1995, 195-208.

[13]. GILLES,C,H. and D'SILVA,A,P.and TRIVEDI,A,S. -in"*procceding of the international symposium on surface determination*",1970,Bristol, 1969, Butterwoths, London, 317.

[14]. HILL, A. and MARSH,H. -Carbon,6, 1968, 31-39.