

The Influence of Different Treatments on The Textural Properties of The Natural Syrian ores Containing Zeolite

Dr. Ibrahim Raheb*
Sara Hasan Ali**

(Received 10 / 8 / 2022. Accepted 16 / 2 / 2023)

□ ABSTRACT □

In this work, the influence of the treatment with HCl, NaOH and AlCl₃ solutions, on the textural properties of natural Syrian zeolite ores from Tel Om'Ezen area was studied. The results showed the increasing in total pore volume of the two samples treated with HCl and NaOH, and also decreasing in the pore volume for the sample treated with AlCl₃. The micro porosity was increasing for sample treated with HCl and reach more than **50%** according to the untreated raw sample, The average pore radius was decreasing to **1.5nm**, The study also showed that the the specific surface area was increased to **200.92m²/g** and **96.05m²/g** for sample treated with HCl and NaOH, respectively, according to natural sample witch was **55.25m²/g**, The adsorption of nitrogen gas was proceeded simply and physically because the energy of the adsorption was less than **20 KJ/mol**.

Keywords: natural zeolite , surface modification , hydrochloric acid , physical adsorption .

* Professor, Dep. Of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Postgraduate Student (Master), faculty of science, Dep. of chemistry, Tishreen University, Lattakia, Syria.

تأثير المعالجات المختلفة على عوامل البنية النسيجية للخام السوري الطبيعي الحاوي على الزيوليت

د. ابراهيم راهب*

ساره حسن علي**

تاريخ الإيداع 10 / 8 / 2022. قُبِلَ للنشر في 16 / 2 / 2023

□ ملخص □

تم في هذا العمل دراسة تأثير المعالجة بمحاليل HCl و $NaOH$ و $AlCl_3$ في خواص البنية النسيجية للخام السوري الطبيعي الحاوي على الزيوليت من منطقة تل أم أذن . أظهرت النتائج ازدياد حجم المسام الكلي للعينتين المعالجتين ب HCl و $NaOH$ وانخفاض هذه القيمة للعينة المعالجة ب $AlCl_3$ مقارنة مع العينة الخام غير المعالجة . ازدادت نسبة المسامية الدقيقة في العينة المعالجة ب HCl لتصل إلى أكثر من 50% مقارنة مع العينة غير المعالجة، وانخفض نصف قطر المسام الوسطي إلى 1.5nm، كما بينت الدراسة ازدياداً كبيراً في قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات المعالجة ب HCl و $NaOH$ لتصل إلى $200.92m^2/g$ و $96.05m^2/g$ على التوالي مقارنة مع العينة الخام $55.25m^2/g$. تحصل عملية امتزاز غاز النتروجين بسهولة وبشكل فيزيائي لأن طاقة الامتزاز أقل من 20KJ/mol.

الكلمات المفتاحية: زيوليت طبيعي، تعديل الزيوليت، معالجات حمض- أساس، خواص البنية النسيجية، امتزاز فيزيائي.

*أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

**طالبة ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

مقدمة:

لاقت الزيوليتات بعد اكتشافها في عام 1756 من قبل عالم التعدين السويدي (Axel Fredrik Cronstedt) الكثير من الاهتمام بين الباحثين والعلماء [1].

الزيوليت الطبيعي نوع من سيليكات الألمنيوم البلورية المتشكلة نتيجة ظروف جيولوجية معينة وفي معظم الحالات لا يكون نقياً بل يحوي على مجموعة من الأكاسيد المرافقة مثل الحديد، الكالسيوم و الغضارالخ.

يتألف الزيوليت من رباعيات الوجوه (SiO_4) و (AlO_4)، وتشكل هذه الرباعيات الجسيمات الأولية أو وحدات البناء الأساسية للهيكل الزوليتي [2,3]، حيث تكون الذرة المعدنية في مركز رباعي الوجوه، وترتبط هذه الرباعيات مع بعضها بعض عن طريق الرؤوس بواسطة جسر أو كسجيني لتشكيل البنية الثانوية للهيكل الزوليتي [4]، وينتج عن ذلك بنية منتظمة تحوي بداخلها فراغات تدعى بالمسامات، حيث تمتلئ بنية الزيوليت بالتجاويف وقنوات ذات أبعاد تتراوح (0.3-1.0 nm) [5]، يمكن أن توجد بداخلها جزيئات الماء والكاتيونات الهيكلية المعدلة للبنية.

نتيجة وجود رباعية الألمنيوم تكون الشحنة الكلية للهيكل الزوليتي سالبة وتتم معادلتها بواسطة كاتيونات العناصر القلوية أو القلوية الترابية ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) والتي تدعى بالايونات المتحركة والتي يمكن استبدالها في عمليات التبادل الايوني، ومن هنا تأتي أهمية الزيوليتات في استخدامها كمبادلات أيونية [6,7,8].

الزيوليتات من حيث التركيب الكيميائي لها خصائص امتزاز مثيرة للاهتمام، كما أنها تستخدم كحافزات في العديد من العمليات الكيميائية، تستخدم أيضاً في مجال الطب والهندسة الزراعية والبستنة ومعالجة التربة لتحسين خواص التربة، وفي معالجة النفايات السائلة التي تحتوي على ملوثات مشعة أو معادن ثقيلة، والتطبيقات البصرية والكهربائية والأنظمة الدقيقة وتكنولوجيا النانو، وتستخدم الزيوليتات لفصل الجزيئات مختلفة الحجم عبر مرورها في المسامات الداخلية وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة " المناخل الجزيئية " [9].

يمكن تعديل بنية كل من الزيوليت الطبيعي والصناعي من خلال إدخال عناصر معدنية مختلفة ويؤدي ذلك الى تغيير المساحة السطحية النوعية وتوزع حجم المسام والشحنة السطحية من أجل تسهيل الانتشار وامتزاز الجزيئات ذات الأحجام المختلفة [10].

تستخدم عملية تعديل البنية الزوليتية وخاصة للزيوليتات الطبيعية لتحسين الخواص السطحية، وتعد المعالجة الكيميائية من الإجراءات الشائعة لتنقية المواد الخام وتعديل خصائص السطح لأغراض مختلفة، حيث أنه على الرغم من تطبيقات الزيوليت الواسعة إلا أن للزيوليت الطبيعي قيوداً بسبب الشوائب غير المرغوب فيها، وخصائصه غير المحسنة بطبيعتها [11] ، ويمكن التغلب على هذه القيود من خلال تغيير خصائص الزيوليت باستخدام طرائق فيزيوكيميائية مختلفة.

حيث يشكل البحث العلمي للزيوليت الطبيعي تحدياً في علم الزيوليت لأنه لا يزال هناك العديد من الخصائص غير المكتشفة لهذه المادة، لذلك فإن المزيد من الأبحاث حول تعديل الزيوليت الطبيعي بالإضافة إلى تحضير الزيوليتات الصناعية تفتح إمكانيات تطبيقها في مجالات أوسع، لأن تطبيقها غير معقد ولا يتطلب الكثير من الإمكانيات.

أهمية البحث:

تسعى معظم دول العالم إلى الاستفادة من الخامات الطبيعية المتوفرة لديها لما لذلك من أهمية اقتصادية كبيرة، لذلك تكمن أهمية هذا البحث من خلال تحسين الخواص السطحية للخامات الطبيعية السورية الحاوية على الزيوليت باعتبار هذه المادة متوفرة في سورية، وإمكانية الاستفادة من هذه الخامات المحلية في تطبيقات مختلفة مثل: عمليات الامتزاز، التبادل الأيوني و التفاعلات الحفزية.

هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير المعالجة الكيميائية باستخدام محاليل مختلفة على خواص البنية النسيجية للخامات السورية الطبيعية الحاوية على الزيوليت، وذلك باستخدام تقنية امتزاز النتروجين عند الدرجة $77K$.

طرائق البحث ومواده:

المواد الكيميائية اللازمة:

- زيوليت طبيعي خام على شكل كتل صخرية.
- حمض كلور الماء $36\% \text{HCl}$ ماركة Merck.
- هيدروكسيد الصوديوم صلب NaOH ماركة BDH.
- كلوريد الألمنيوم $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ماركة BDH.

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- فرن تجفيف كهربائي (250°C) ماركة (HERAEUS) وبدقة $\pm 2^\circ\text{C}$.
- مرمدة تكليس (1200°C) ماركة (CARBOLITE) دقة تحكمها بدرجة الحرارة $\pm 2^\circ\text{C}$.
- جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع (GEMINI 2375 USA).
- محطة تفريغ أمريكية الصنع نموذج (GEMINI VAC PREP 061, USA)
- منظم درجة حرارة.
- نتروجين سائل.
- أدوات زجاجية مختلفة.
- ماء مقطر.

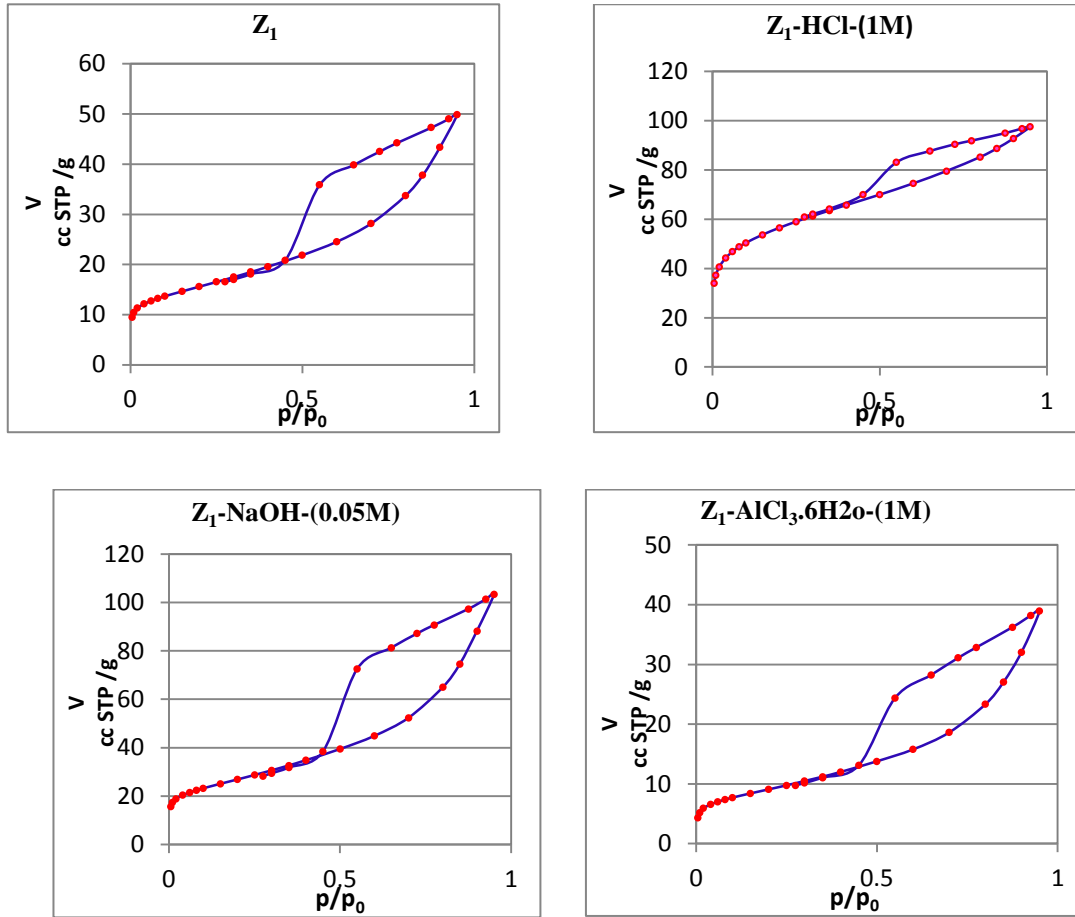
تحضير العينات:

استخدمنا في هذا العمل الخامات السورية الطبيعية الحاوية على الزيوليت من منطقة تل أم أذن الواقعة جنوب شرق دمشق، وهي على شكل كتل صخرية وبعد تكسيرها وجرشها على شكل حبيبات بقطر (0.3-0.5 mm)، غسل الناتج بالماء المقطر للتخلص من المواد الذائبة في الماء، ومن ثم جفف الناتج عند الدرجة 105°C لمدة 24 ساعة ورمزنا للناتج ب Z_1 وحفظ في أوعية خاصة.

أخذنا من Z_1 ثلاث عينات، كل عينة بوزن 5gr وتمت معالجتها بمحاليل مختلفة من HCl و NaOH و AlCl_3 ، وأجريت المعالجة نفسها للعينات حيث نفعت بمحاليل المعالجة في حجم 100ml مع التحريك عند الدرجة 70°C في منظم درجة حرارة لمدة 3 ساعات، ثم غسلت العينات بالماء المقطر و رشحت وجففت عند الدرجة 105°C لمدة 3 ساعات وتبعتها عملية تكليل عند الدرجة 550°C لمدة 3 ساعات، وأعطى لكل عينة رمز، مثلاً $Z_1\text{-HCl}(1\text{M})$ أي عينة معالجة ب HCl ذي التركيز 1M ، وقبل إجراء عملية الامتزاز تم تفريغ العينات المدروسة في محطة تفريغ ملحقة بالجهاز عند ضغط منخفض 10^{-4} torr والدرجة 200°C لمدة 8 ساعات.

النتائج والمناقشة:

درسنا امتزاز غاز النتروجين على العينات المعالجة باستخدام جهاز الامتزاز المبرمج عند الدرجة 77K وحصلنا على منحنيات الامتزاز المبينة في الشكل (1).



الشكل (1): منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة (77K) للعينات المدروسة

نلاحظ من هذه المنحنيات ازدياد كمية الامتزاز بازياد الضغط النسبي، كما يتبين تشابه منحنيات الامتزاز للعينات Z_1 - $Z_1\text{-NaOH}(0.05\text{M})$ ، $\text{AlCl}_3(1\text{M})$ ، وهي من النوع IV حسب تصنيف سينغ وزملائه [12]. وتتميز بوجود رتبة على منحنى الامتزاز في مجال الضغط النسبي المنخفض والتي تدل على وجود نسبة من المسامية الدقيقة، وتزداد

كمية الامتزاز في مجال الضغط النسبي المرتفع مع ظهور الأنشطة التخلفية (**hysteresis loop**) التي تشير إلى وجود المسامية من النوع ميزو وحدثت التكاثف الشعري [13].

بينما منحني الامتزاز للعينة **Z1-HCl(1M)** يختلف من حيث الشكل وهو من النوع اللانغمويري **I** حسب تصنيف سينغ وزملائه، حيث تزداد كمية الامتزاز عند الضغط النسبي المنخفض بشكل حاد لتصل إلى عتبة حدية تقريباً عند الضغط النسبي المرتفع، والذي يشير إلى وجود نسبة عالية من المسامية الدقيقة، كما يلاحظ وجود أنشطة تخلفية ضيقة وطويلة والتي تشير لحدوث التكاثف الشعري في المسام من النوع ميزو.

تم تحليل ودراسة البيانات الناتجة عن منحنيات الامتزاز لتعيين عوامل البنية النسيجية للعينات (المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام المتوسط، نسبة المسامية الدقيقة، حجم المسام الكلي... الخ).

حددت المساحة السطحية النوعية باستخدام علاقة **BET** الخطية التي تكتب بالشكل التالي [14]:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} X \quad \dots (1)$$

حيث تمثل $X = P/P_0$: الضغط النسبي.

V : حجم الغاز الممتز عند قيمة محددة للضغط النسبي (**cc STP/g**).

V_m : سعة الطبقة الأحادية بوحدة (**ml/g**).

C : ثابت **BET**.

(بالنسبة للمواد الميكرو مسامية ثابت **BET** أعلى من 200)

ويرسم علاقة **BET** في الإحداثيات $\frac{X}{V(1-X)}$ بتابعة X نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ وتقاطعته $\frac{1}{V_m \cdot C}$ ومن خلال الميل والتقاطع يمكن تعيين ثابت **BET** الذي يعبر عن التأثير المتبادل ماز-ممنتر و V_m سعة الطبقة الأحادية التي تستخدم لحساب المساحة السطحية النوعية من العلاقة:

$$S_{BET} (m^2/g) = \frac{V_m}{22414} N_A \cdot 10^{-20} \quad \dots (2)$$

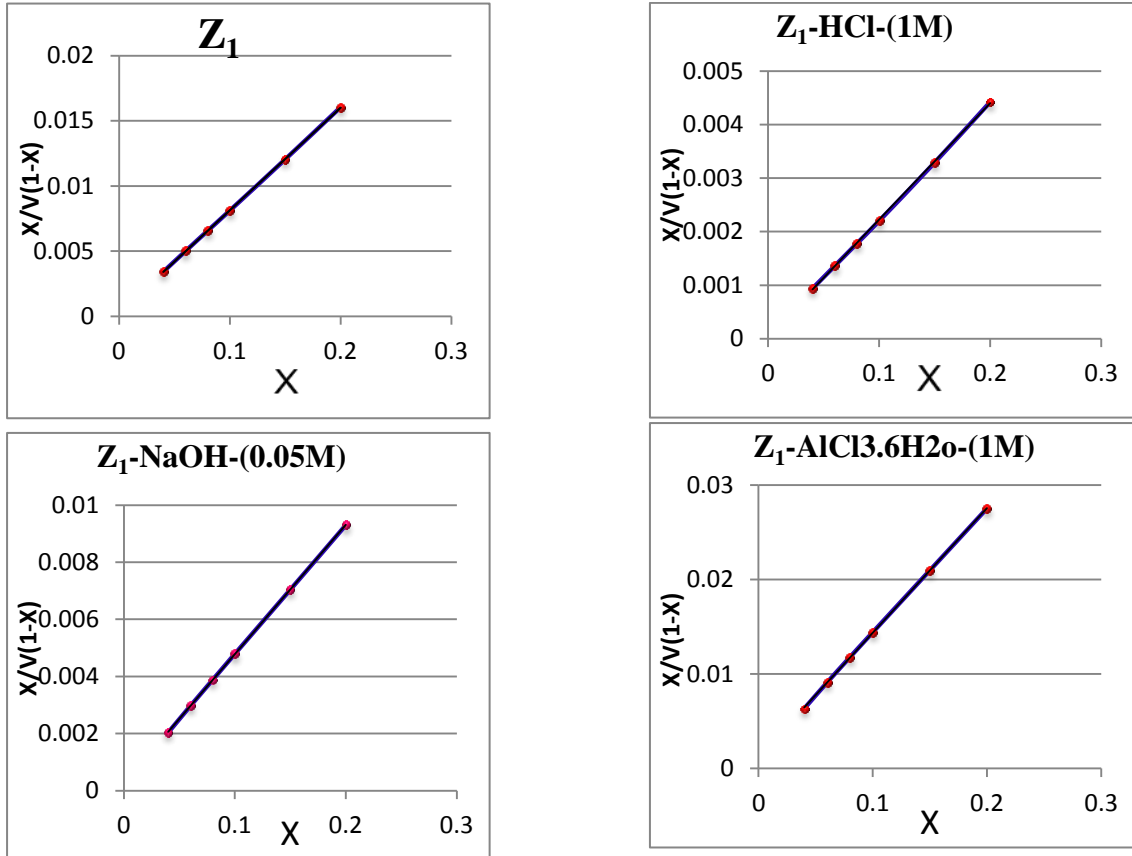
حيث تمثل N : عدد أفوكادرو (6.02×10^{23}).

A_m : سطح مقطع الجزيئة الممتزة (النتروجين) مقدراً ب (Å^2) ويساوي 16.27 Å^2 [15].

22414: الحجم المولي لأي غاز في الشرطين النظاميين (**STP**) بوحدة (**cc/mol**).

وتؤول العلاقة السابقة إلى الشكل:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4.37 V_m (cc STP/g) \quad \dots (3)$$



الشكل (2): رسومات BET الخطية للعينات المدروسة

تم حساب حجم المسام الكلي V_p بوحدة ml/g وذلك من تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $P/P_0=0.95$ إلى الشكل السائل وذلك بضربه بالثابت 15.47×10^{-4} (معامل التحويل إلى الشكل السائل للنتروجين).

حسبنا نصف قطر المسام الوسطي \overline{rp} والذي يعتبر من العوامل الهامة للبنية النسيجية وذلك من العلاقة:

$$\overline{rp} = \frac{2V_p}{S_{BET}} \times 10^3 \quad (\text{nm}) \quad \dots(3)$$

ولحساب حجم المسامات الدقيقة V_0 استخدمنا الشكل الخطي لعلاقة دوبينين - رادو شكيفيتش [16,17] DR :

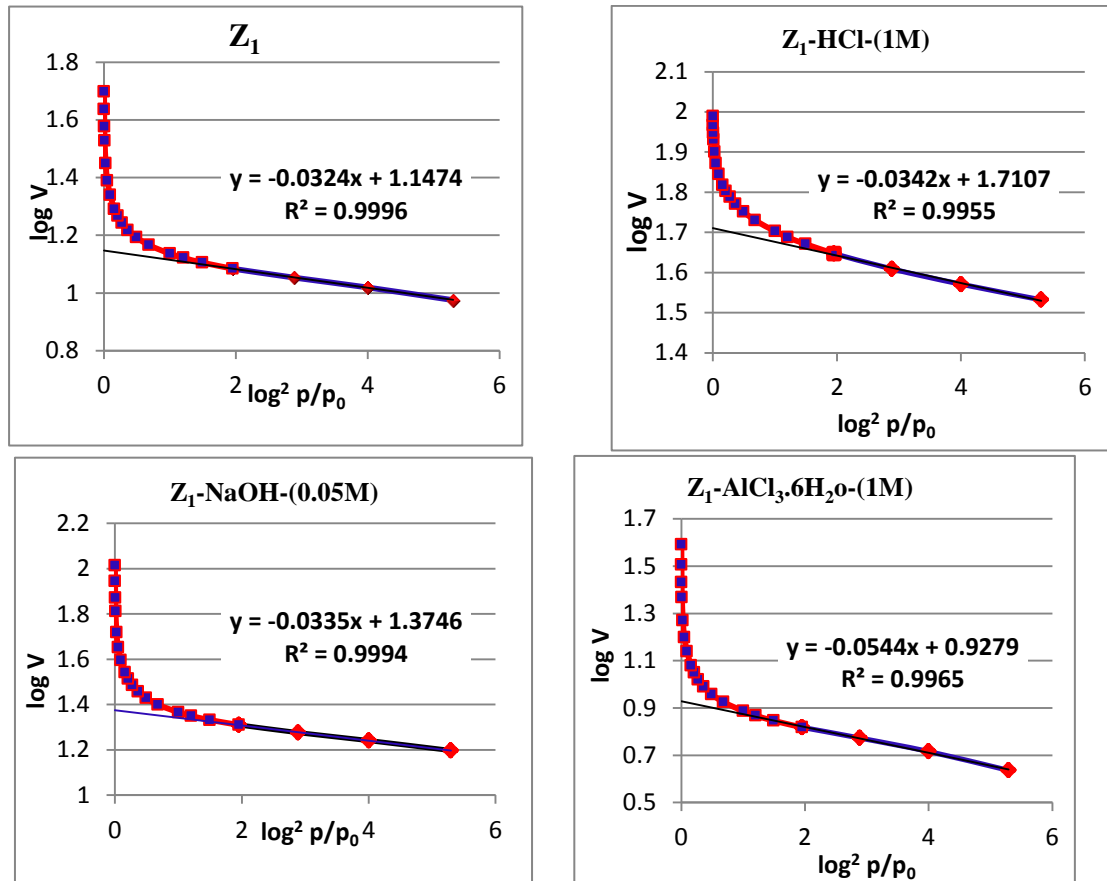
$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - D \text{Log}^2 p/p_0 \quad \dots(4)$$

حيث V_0 : حجم المسامات الدقيقة بوحدة (cc STP/g) .

V : حجم الغاز الممتز بوحدة (cc STP/g) .

D : ثابت دوبينين ويرتبط مع الطاقة المميزة للامتزاز E_0 بالعلاقة:

$$E_0 = 2.8574 / D^{1/2} \quad \dots(5)$$



الشكل (3): رسومات علاقة DR لتعيين المسامية الدقيقة

الجدول (1): عوامل البنية النسيجية للعينات المدروسة

Sample	V _P ml/g	V ₀ ml/g	V _m ml/g	V ₀ /V _P %	\overline{rp} nm	C _{BET}	S _{BET} m ² /g	D	E ₀ kJ/mol
Z ₁	0.0771	0.0217	0.0196	28.15%	2.79	263.7	55.25	0.0324	15.87
Z ₁ -HCl(1M)	0.1509	0.0795	0.0711	52.68%	1.50	435	200.92	0.0342	15.45
Z ₁ -NaOH(0.05M)	0.1599	0.0367	0.0340	22.96%	3.33	227.5	96.05	0.0335	15.62
Z ₁ -AlCl ₃ .6H ₂ O(1M)	0.0603	0.0131	0.0116	21.73%	3.68	111.2	32.76	0.0544	12.25

نلاحظ من الجدول (1) تغيراً واضحاً في عوامل البنية النسيجية للعينات المدروسة واختلاف هذه العوامل للعينات المعالجة عن العينة الخام Z₁.

يبين الجدول (1) ازدياد حجم المسام الكلي V_P للعينات المعالجة وتكون هذه الزيادة واضحة بالنسبة للعينتين المعالجتين ب HCl و NaOH، ويظهر من الجدول (1) أيضاً ازدياد نسبة المسامية الدقيقة V₀/V_P بشكل واضح للعينة المعالجة ب HCl لتصل إلى 52.68% وتتاقصها في العينتين المعالجتين ب NaOH و AlCl₃ مما يشير إلى أن المعالجة ب HCl تؤدي إلى انحلال المواد الموجودة في داخل المسامات وفتح مسامات جديدة، بينما يكون تأثير المعالجة ب NaOH و AlCl₃ ضعيفاً على وجود المسامية الدقيقة.

تبين قيم نصف قطر المسام الوسطي \overline{rp} أن نصف قطر المسام الوسطي للعينة غير المعالجة 2.79nm وتزداد قيمته في العينتين المعالجتين ب NaOH و AlCl₃ لتصل إلى 3.33 nm و 3.68 nm على التوالي، بينما في العينة المعالجة

ب HCl نلاحظ تناقص واضح في قيمة نصف قطر المسام الوسطي لتصل إلى 1.50 nm أي تكون نسبة المسامية الدقيقة عالية في هذه العينة .

أما بالنسبة لقيمة المساحة السطحية النوعية S_{BET} فنلاحظ من الجدول (1) أن قيمة هذه المساحة للعينة غير المعالجة بلغت $55.25 \text{ m}^2/\text{g}$ ، وتزداد بشكل كبير لتصل إلى $200.92 \text{ m}^2/\text{g}$ للعينة المعالجة ب HCl، وزيادة أيضاً في قيمة S_{BET} للعينة المعالجة ب NaOH لتصل إلى $96.05 \text{ m}^2/\text{g}$ ، بينما تتناقص بشكل واضح قيمة المساحة السطحية النوعية للعينة المعالجة ب AlCl_3 لتصل إلى $32.76 \text{ m}^2/\text{g}$.

يمكن أن يعزى الزيادة الكبير في قيمة المساحة السطحية النوعية للعينة المعالجة ب HCl إلى انحلال بعض الأكاسيد الموجودة في العينة الخام (مثل الحديد والكالسيوم والمغنزيوم) والتي عادة تتمتع بمساحة سطحية منخفضة، حيث يؤدي انحلال بعض المركبات الموجودة في عينة الزيوليت إلى فتح مسامات جديدة وظهور المسامية الدقيقة وزيادة المساحة السطحية النوعية ويتوافق ذلك مع بعض الدراسات المرجعية [18-20].

بينما تكون نسبة الانحلال أقل عند المعالجة ب NaOH، أما انخفاض المساحة السطحية النوعية للعينة المعالجة ب AlCl_3 فيمكن أن يعزى إلى أنه أثناء التكليل يتحول الألمنيوم إلى أكسيد ويمكن أن يتراكم ضمن المسامات مما يؤدي إلى تناقص حجم المسام وبالتالي تناقص المساحة السطحية [21-24].

نلاحظ أن طاقة الامتزاز لجميع العينات متقاربة وقيمتها منخفضة أقل من 20 KJ/mol مما يدل على طبيعة الامتزاز الفيزيائي للمادة الممتزة على سطح العينات. [12]

ونلاحظ أيضاً من الجدول السابق أن قيم C_{BET} متقاربة بينما تكون أكبر وبشكل واضح بالنسبة للعينة $Z_1\text{-HCl}(1\text{M})$ ، وتعزى القيمة الكبيرة ل C_{BET} إلى زيادة التأثير المتبادل بين الماز والممتز.

الاستنتاجات:

- حدوث تغير واضح في عوامل البنية النسيجية للعينات المعالجة.
- تؤدي المعالجة ب HCl (1M) إلى ازدياد المسامية الدقيقة بشكل كبير لتصل إلى % 52.68 مما يشير إلى إمكانية استخدام هذه العينة في عمليات الامتزاز والفصل للمركبات المختلفة سواء في الطور الغازي أو السائل.
- بلغت المساحة السطحية النوعية للعينة المعالجة ب HCl القيمة $200.92 \text{ m}^2/\text{g}$ أي تتضاعف بأربع مرات عن قيمتها للعينة غير المعالجة وهذا ما يعطي هذه العينة قدرة امتزازية عالية وإمكانية استخدامها في عمليات الحفز الكيميائي.
- يزداد نصف قطر المسام الوسطي للعينات $Z_1\text{-NaOH}(0.05\text{M})$ و $Z_1\text{-AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}(1\text{M})$ مقارنة مع العينة غير المعالجة.

- يتناقص نصف قطر المسام الوسطي للعينة المعالجة ب HCl ويصبح ضمن المسامية الدقيقة.
- تزداد المساحة السطحية النوعية بشكل عام للعينات المعالجة ما عدا العينة المعالجة ب AlCl_3 .
- تكون قيمة طاقة الامتزاز أقل من 20KJ/mol وهذا يشير إلى حدوث الامتزاز الفيزيائي.

التوصيات:

- نوصي بدراسة تأثير محاليل مختلفة وبقيم تراكيز مختلفة على البنية النسيجية للزيوليت الخام.
- نوصي بدراسة وتعيين الخواص حمض_أساس للعينات.
- إجراء دراسة مقارنة لعمليات امتزاز معينة بين العينة الخام والعينات المعالجة.

References:

1. CRONSTEDT, A.F. *Natural zeolite and minerals*. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar .Stockholm, Vol. 17, 1756, 120-123.
2. METAXAS, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., Galiatsatou, P. J. Hazard. Mater, Vol .97, 2003, 71.
3. IZA. *Database of Zeolite Structures*, International Zeolite Association, 2015.
4. WANG, Y., LIN, F., PANG, W. *Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites*. J. Hazard. Mater, Vol .160, No. 2-3 , 2008, 371-5.
5. FISCHER, M. *Structure and bonding of water molecules in zeolite hosts: Benchmarking plane-wave DFT against crystalstructure data*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials ,Vol. 230, 2015, 325 – 336.
6. ARMBRUSTER, T., GUNTER, M.E. *Crystal structure of natural zeolites*. In Bish, D.L. Ming, D.W. (Eds). *Natural Zeolites: occurrence, properties, applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Vol. 45, 2001, 1 – 68.
7. MARAKATTI, V.S., HALGERI, A.B. *Metal ion-exchanged zeolites as highly active solid acid catalysts for the green synthesis of glycerol carbonate from glycerol*. RSC Adv, Vol. 5, 2015, 14286–14293. <https://doi.org/10.1039/C4RA16052E>.
8. PERIC, J., TRGO, M., MEDVIDOVIC, N.V. *Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite- a comparison of adsorption isotherms*. Water Research, Vol. 38, 2004, 1839–1899.
9. ÖREN, A.H., ÖZDAMAR, T. *Hydraulic conductivity of compacted zeolites*. Waste Management and Research., Vol. 31, No. 6, 2013, 634-640.
10. YILMAZ, B., MÜLLER, U. *Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry*. Topics Catal, Vol. 52, 2009, 888–895. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9226-0>.
11. WEITKAMP, J. *Solid State Ionic* 131, 2000, 175.
12. GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, Surface area and porosity*. New york. 1967.
13. DE-BOER, J. H., VLEESKENS, J. M. Proc. Konin. Nederlandse Akad, Vol. 61, 1958, 85.
14. BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. J.Am. Chem. Soc,Vol. 60, 1938, 309-319.
15. LECLOUX, A.J. "Texture of catalysts," *Catalysis: Science and Technology*. Springer Verlag, Berlin, 1981, 171-227.
16. GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1984, 232-240.
17. DUBININ, M.M. *On physical feasibility of Brunauer's micropore analysis method*, J. Colloid Interface Sci, Vol. 46, 1974, 351 – 356 .
18. SILVA, M., LECUS, A., LIN, Y., CORRAO, J. *Tailoring natural zeolites by acid treatments*. Journal Of Materials Science and Chemical Engineering, USA, Vol. 7, 2019, 26-37.
19. NURLIATI, G., KRISNANDI, Y.K., SIHOMBING, R., SALIMIN, Z. (2015). *Studies of Modification of Zeolite by Tandem Acid-Base Treatments and its Adsorptions Performance Towards Thorium*. Atom Indonesia, Indonesia, Vol. 41, No. 2, 2015, 87–95. <http://dx.doi.org/10.17146/aij.2015.382>.
20. TIUR, E., ZULNOVRI, GINA, R., SETIADI., SLAMET. *Modification of Lampung and Bayah Natural Zeolite to Enhance the Efficiency of Removal of Ammonia from Wastewater*. Asian Journal of Chemistry, Indonesia, Vol. 31, No. 4, 2019, 873-878. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21810>.
21. ATES, A. *Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolite with different compositions*. J.Colloid Interface Sci. 2018.
22. ATES, A., AKGUL, G. *Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water*. Journal of Powder Technology, Vol. 287, 2016, 285-291.
23. FAUZI, R. A., TURSILADI, S., DWIATMOKO, A. A., SUKANDAR, D., AULIA, F., RINALDI, N. *Performance of Modified Natural Zeolites by Sodium Hydroxide Treatments in The Esterification of Glycerol and Oleic Acid*. Jurnal Kimia Valensi, Indonesia, Vol. 5, No. 2, 2019, 236-241. <http://journal.uinjkt.ac.id/index.php/valensi>.
24. JI, M., ZHOU, Y., LUO, Q., PARK, S., CAI, T. *AlCl₃ Supported Catalysts for the Isomerization of Endo-Tetrahydrodicyclopentadiene*. Green and Sustainable Chemistry, South Korea, Vol. 3, 2013, 43-47. <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2013.32008>.