# امتزازبعض الصبغات العضوية الذائبة في الماء على مسحوق البنتونيت

لقاء حسين كاظم

جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات/قسم الكيمياء

***الخلاصة:-***

تضمن موضوع البحث دراسةامتزاز صبغات الكونكوالاحمر ،البرلنت الاخضروالبنفسجي البلوري على سطح مسحوق البنتونيت باستعمال طريقة طيفية، وكان ايزوثيرم الامتزاز من نوع($S_4$,$S_3$) طبقاً لتصنيف (Giles) والذي يتفق مع معادلة فرندلش للامتزاز في مدى التراكيزالمستخدمة قيد الدراسة . وتشير الايزوثيرمات الى زيادة كمية الامتزاز بزيادة تركيز الاتزان.

تمت دراسة اثر المجاميع الدافعة والساحبة للالكترونات المعوضة على الحلقة الاورماتية، وتبين انخفاض سعة امتزاز المشتقات المعوضة على الحلقة مقارنة بالمركب الاصلي من جهة، ولوحظ ان المجاميع الدافعة للالكترونات تقلل من سعة الامتزاز مقارنة بالمجاميع الساحبة للالكترونات من جهة اخرى.

وتم دراسة تأثير درجة الحرارة في عملية الامتزاز واوضحت النتائج ان الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة أي ان العملية ماصة للحرارة (Endothermic).

وأتضح ان الامتزاز يزداد على سطح مسحوق البنتونيت تحت دراسة تأثير حامضية المحلول بالنسبه للكونكو الاحمر والبرلنت الاخضر يتبع التسلسل الاتي -:

pH 3 > 10 > 7

اما بالنسبة الى البنفسجي البلوري يتبع التسلسل الاتي:-

pH 10 > 3 >7

***Adsorption of some water-Soluble organic dyes on powder Bentonite***

## Abstract:-

This Study is concerned with the adsorption in solution of congo red,Birilliant green and crysital violet on powder Bentonite.In this work a U.V-Visible spectrophotometric technique has been used to study the adsorption isotherms;The isotherms are of type $S_3$ and $S_4$ according to Giles classification and are in a good correlation with Freundlich equation in the range of concentrations studied

The effect of introducing electron withdrawing groups and electron donating Groups in the aromatic ring on the adsorption process has been investigated ; The results showed that the extent of adsorption has been increased as a result of substitution of electron withdrawing group on the electron donating groups, and found that the derivatives were less in adsorption capacity than the adsorption capacity for the unsubstituted compound.

Adsorption on kaolin surface was examined as afunction of temperature in the range (293-323k) . The extent of adsorption was found to increase with the increase in temperature (Endothermic)

Adsorption studies on kaolin clays surface at different pH values showed an increase in the following order according to the pH of solution for congo red ,Birilliant green:

pH 3 >10 > 7

while for crystial violet showed increase in the following order:

pH 10 > 3 > 7

## المقدمة Introducation

يعتبر تلوث المياه من المشكلات العالمية الكبيرة التي تسعى الشعوب والسلطات لمكافحتها،حيث أن المواد الضارة أو الطاقة التي تدخل البيئة المائية كافية لاحداث ضرر في صحة الانسان والانظمة البيئية ،وشكل التوسع السكاني والصناعي عاملا هاما في تلوث البيئة والمياه وخاصة لقيام عدد من المشاريع الصناعية في أماكن قريبة من المسطحات المائية مما ينتج عنها تسرب فضلاتها الى المياه،ويزداد التلوث حدة بشكل يتناسب مع التطور الصناعي والتجمع السكاني على ضفاف الانهار، حيث تساهم الانواع المختلفة من التلوث في الاقلال من نوعية المياه.وغالبا ما يحدث هذا التلوث نتيجة لثلاثة ملوثات هي مياه المجاري القذرة والفضلات الصناعية والمبيدات والأفات العضوية واللاعضوية[١].

الصبغات تستخدم وبشكل واسع في المجالات الصناعية والطبية و كمادة لتشخيص انواع من البكتريا[٢,١] .ان طرح فضلات هذه الاستخدامات الى المسطحات المائية يؤدي الى تلوثها لكونها تعد اخطر مصادر التلوث البيئي المائي ،كما ان لهذه الصبغات تأثيرات ومخاطر بيئية وصحية ضاره ،اضافة الى ما ينجم عنها من اضرارااقتصادية[٣,١]. لقداشارت العديد من الدراسات الى استخدام طرائق مختلفة للتخلص من الصبغات الناتجة من المطروحات الصناعية ومنها طرائق المعالجة البايلوجي [٥,٤] والاكسدة الضوئية[٦] واملاح الامونيوم [٧] ،وتتطلب الطرائق اعلاه اجهزه عالية الثمن وان بعض هذه الطرائق تتصف بشى من التعقيد الكيميائي والتكنولوجي الا انها تفضل على الصعيدين الاقتصادي والبيئي ، اما الطرائق والتقنيات الفيزيوكيميائية مثل الامتصاص وامتزاز الصبغات على سطح البنتونيت فوجد لها قدرة عالية في ازالة الصبغات والمركبات العضوية السامة.

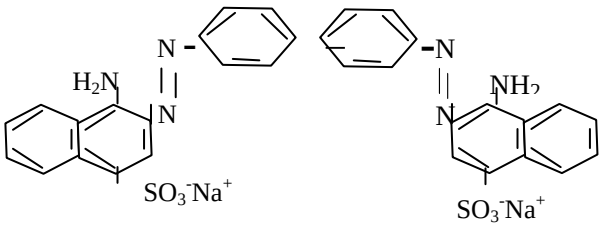
ان الهدف من البحث الحالي امكانية اعتماد طريقة الامتزاز لازالة الصبغات القاعدية من المحاليل المائية الميدانية والمختبرية من مخلفات المياة الصناعية مع الاخذ بنظر الاعتبار السرعة والسهوله في التنفيذ واقل كلفة اقتصادية باستخدام مواد رخيصة الثمن كمواد مازة لازالة تلك الملوثات المائية .

## الجزء العملي Experimental part

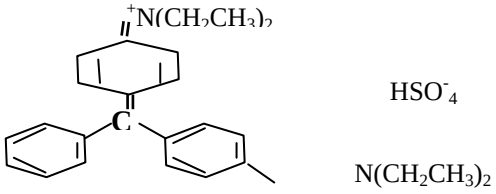
### المواد الكيميائية والاجهزة المستعملة Chemical and Apparatus

تم استعمال المواد الكيميائية الاتية في البحث (البرلنت الاخضر)من شركة (Merck) والبنفسجي البلوري وكلوريدالامونيوم من شركة B.D.H والكونغوالاحمرمن شركة (Fluka) والتي لم تجرلها عملية تنقية مضافة قبل استعمالها .وقيست تراكيز المحاليل باستعمال مطياف الاشعة المرئية/فوق البنفسجية نوع( U.V-Visible recording Spectrophotometertype.Shimadzu 1700)،ووزنت النماذج بميزات نوع( Electromic Balance Sartorius , W.Getmeny) وتم قياس الدالة الحامضية بجهاز نوع( HANNA,PH-metert,Instrumental,Portugal ثم وضعت العينات بجهاز رج مسيطر على درجةحرارة نوع (Shaking InducatorGC.A/Percision Scientific Chicago,U.S.A).وفيما يلي تراكيب الصبغات المستعملة بالدراسة

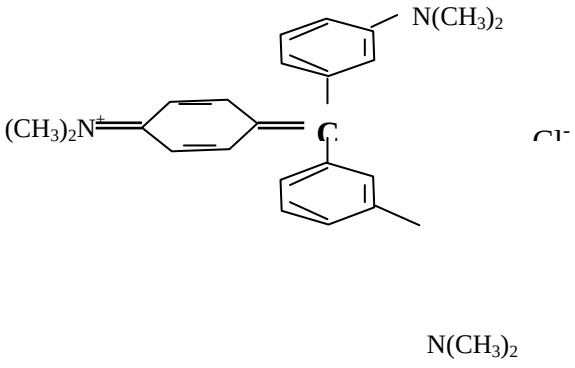
***Congo Red***

| Specification sheet | Structure of dye |
|---|---|
| $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ |  |
| 696.67 | |
| 360C° (des.) | |
| fluka | |
| Azo | |
| Water | 3,3-[[1,1-Bi phenyl]-4,4-diyl bis(azo)]-bis[4-amino-1-naphtalene sulfonic acid] disodium salt. |

***Birlliant Green***

| Specification sheet | Structure of dye |
|---|---|
| $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ |  |
| 482.65 | |
| 210 C° | |
| Merck | |
| T.A.M | N-[4-[[-(Diethylamino) phenyl] phenyl- methyl ethylene]-2,5 cyclo hexadien-1-ylidene]-N-ethyl ethanaminium Sulfate |
| Water | |

***Crystial Violet***

| Specification sheet | Structure of dye |
|---|---|
| $C_{24}H_{28}N_3Cl$ |  |
| 407.99 | |
| 205 (dec) | |
| B.D.H | |
| T.A.M | N-[4-[Bis[4-dimethylamino- phenyl]-methylene]-2,5 -cyclo hexadien-1-ylidene]-N-methyl-methanaminium chloride |
| Water | |

**تحضير المحاليل**

**Preparation of Solution**

حضرت محاليل الصبغات بتراكيز (50PPM) بأخذ ٠.٠٥ gm من كل صبغة واذابتها بالماء المقطراللايوني في قنينةحجمية سعة (1000ml) وبعدها حضرت تراكيز مختلفة من المحلول الاصلي تراوح مداهامن(4-16ppm)،وتبع ذلك نقل حجم ٣٠ ml من المحاليل المخففة لكل صبغة ٠.٠٢ gm من مسحوق البنتونيت ووضعها معا في دورق مخروطي سعة (١٠٠ml)،بعدها وضعت في حمام مائي ذو غطاء مزود بجهاز رج وعند درجات حرارية مختلفة لمدة (٣٠ min)،بعد ذلك تركت المحاليل لتركد ووضعت في انابيب اختبار محكمة بغطاء مطاطي ومن ثم وضعها بجهاز الطرد المركزي لمدة (١٥ min) وبسرعة (١٠٠٠ rpm) بعدها رشحت المحاليل ثم اخذت امتصاصية الراشح لكل تركيز لتعيين التركيز عند الاتزان (Ce) وحساب كمية المادة الممتزة وفق المعادة الاتية [٨-٩]:-

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)\, V_{sol}}{M} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث ان :-

Co: التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة (mg/L)،Ce التركيزعند الاتزان(mg/L) Vsol:- الحجم الكلي(L)، M وزن السطح الماز(g)

Qe-:كمية الامتزاز (mg/g)

**السطح الماز:-** **Adsorption Surface**

ان لطبيعة السطح الماز وتركيبه دورا مهما في عملية الامتزاز لذا وجد ان السطوح المتجانسة توفر مساحة سطحية اكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح غير المتجانسة [١٠].ان الاطيان مواد واسعة الانتشار في الطبيعة وتحوي على كميات من عناصر الاتربة القلوية تتكون المادة الطينية اساسا من حبيبات متبلورة صغيرة الحجم تعرف بالمعادن الطينية والتي تشابة المواد الطينية من حيث التركيب الكيميائي لكنها تختلف عنها في التركيب البلوري [١١].

**تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature**

لبيان تاثير درجة الحرارة في الامتزاز ،تم دراسة ايزوثيرم الامتزاز لكل من البرلنت الاخضر،البنفسجي البلوري والكونغو الاحمر عند درجات حرارية مختلفة وضمن المدى الحراري التجريبي (293-323K) .

**تأثيرالدالة الحامضية Effect of pH**

لبيان تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز ،تم دراسة امتزاز الصبغات على سطح البنتونيت عند قيم مختلفة من الدالة الحامضية (٣,٧,١٠) وذلك بتعديل قيمة الدالة الحامضية باستخدام محاليل دارئة قياسية ومقياس الدالة الحامضية.

**النتائج والمناقشة:- Results & Discussion :-**

يبين الجدول(١)،والشكل(١) ،كمية امتزاز الصبغات على سطح البنتونيت بدرجة حرارة (٢٩٣K )،ويمكن الاستدلال من هذا الشكل الى تداخل المادة الممتزة بالسطح من خلال قوى متعددة منها التداخلات الالكتروستاتيكية،الاواصر الهيدروجينية،قوة التشتت[١٢-١٣].كما هو معلوم ان الصبغات مركبات تحتوي على مجاميع ساحبة و اخرى دافعة للالكترونات مما يجعلها تؤثر على كمية الامتزاز فالمجاميع الساحبة تزيد من كمية الامتزاز[١٤] في حين ان المجاميع الدافعة تقلله [١٥].

لذاجرت معالجة البيانات وفق معادلة فرندلش[٨] .

$$\text{Log } Q_e = \log k_f + 1/n \log C_e \quad \text{.....(2)}$$

وللتاكد من صحة هذا الاستنتاج تم تعويض قيم كل من (Qe,Ce) في العلاقة الخطية للمعادلة(٢) وكما في الشكل(٢) وبمعامل ارتباط (٠.٩٩٤-٠.٩٨٨) وتم حساب ثوابت فرندلش كما موضحة في الجدول(٢).ولغرض معرفة سعة كمية الامتزاز، فقد وجدان كمية الامتزاز تزداد وفق الترتيب الاتي :-

**Congo red > Crystial violet > Birlliant green**

ويمكن تفسير ترتيب ذلك اعتمادا على المجاميع المرتبطة بالصبغة وليس على وزنها الجزيئي حيث تعد مجموعة الازو من المجاميع المستقرة والفعالة[١٦] لوجودالمزدوجات الالكترونية الحرة منها ( N= N )، لذا يحتمل تكون معقد مستقر على السطح مما يزيد من كمية الامتزاز في حين ان امتزاز البنفسجي البلوري يعود لتعويض مجموعة $^{+}N(CH_3)_2$ في الصبغة بالموقع بارا مما يجبر الجزيئة على التوجه بشكل عمودي(Perpendicular Orientation) نحو السطح وبالتالي احتلالها مساحة سطحية صغيرة على السطح ممايزيدمن امتزازها[١٧] ، كما لوحظ بانخفاض كبيرفي كمية الامتزاز لصبغة البرلنت الاخضروالذي يعود سبب ذلك لوجود المجموعة الدافعة للالكترونات ($C_2H_5$) التي تقلل من الالفة الالكترونية للحلقات الاورماتية وتمتاز بكونها من الصبغات العالية الذوبان في الماء اكثر لذا تتمكن من تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء وبالتالي يكون ارتباطها بالماء اقوى من السطح الماز ممايقلل من امتزازها[١٧].

## اثر درجة الحرارة في الامتزاز:-

اجريت دراسة لبيان اثر درجة الحرارة في امتزاز الصبغات المذكورة انفا وفي المدى الحراري(٢٩٣-٣٢٣K).توضح النتائج ان امتزاز الصبغات ماصا للحرارة أي حدوث عملية امتصاص مرافقة لعملية الامتزاز وهذايدل على الجزيئات تنتشر داخل المسام وتزداد سرعة انتشارها بزيادة درجة الحرارة[١٨] كما مبينة في الجدول( ٣) والشكل( ٣ ) كما وتم بعدها حساب القيم الثرموديناميكية لامتزاز الصبغات قيد الدراسة لمعرفة حالة الامتزاز كما موضحة في الجدول( ٤ ).والملاحظ ان قيمة $\Delta H$الموجبة دليل على التفاعل ماصا للحرارة وكما ان قيمتها المنخفضة وبالمقارنة مع حرارة الامتزاز الفيزيائي بين الغازات وسطوح المواد الصلبة يشيرالى ان الامتزاز يكون بعدة طبقات اما القيمة السالبة لـ $\Delta G$ فيدل على ان الامتزاز تلقائي على السطح وكما ان القيمة الموجبة لـ$\Delta S$ يشير الى ان الجزيئات لازالت في حركة مستمرة على السطح أي حدوث امتصاص بالاضافة الى الامتزاز.

## اثر الدالة الحامضية:-

تمت الدراسة اثر الحامضية في امتزاز الصبغات المذكورة انفا كما موضحة في الجدول(٥ )،وتوضح النتائج الى ان امتزاز الكونغو الاحمروالبرلنت الاخضر يتبع الترتيب الاتي[١٩]:-

**3>10>7**

بينما صبغة البنفسجي البلوري يتبع الترتيب الاتي:-

**10>3>7**

يبين الشكل(٤) تاثير الدالة الحامضية في الامتزاز حيث لوحظ ان زيادة الامتزاز عند(pH=3) يعود لزيادة عدد الايونات الموجبة التي قد تتوجه الى المجاميع المعوضة على الحلقة الاوراماتية تتكون معها التركيب المشابهة لثنائي القطب **Dipole pair**

ويمتلك هذا التركيب صفة قطبية عالية تزيد قابلية التجاذب مع المواقع السالبة على السطح لذا تزيد الامتزاز.في حين ان زيادة الامتزاز عند(pH=10) سوف يزيد من فرص التداخل الالكتروستاتيكي بين المادة الممتزةوالسطح نظرا لما تحويه المادة من مجاميع قطبية ناتجة من الاختلاف في السالبية الكهربائية وارتباطها بانواع اخرى من القوى الضعيفة[٢٠-٢١] وبذلك يصبح السطح مشحونة بشحنة سالبة ويحمل مجموعةOH لذا يرتبط مع الايون المخالف بالشحنة[٢٢] ،ووجد للدالة الحامضية تأثير في واضح كمية الامتزاز، حيث ان ازدياد الدالة الجامضية يؤدي الى زيادة كمية الامتزاز[٢٣،٢٤].

## الاستنتاجات
## Conclusions

١. لقد وجد ان ايزوثيرمات امتزاز الصبغات على مسحوق البنتونيت تختلف باختلاف الصبغات ،اذ وجد ان الامتزاز يتفق مع معادلة فرندلش للامتزاز وهي من النوع($S_3$,$S_4$) بحسب تصنيف جيلزGiles.
٢. بينت دراسة تأثير درجة الحرارة في الامتزاز واوضحت النتائج ان الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة أي ان العملية ماصة للحرارة.
٣. وبينت دراسة تأير الدالة الحامضية في الامتزاز حيث وجدان بالنسبة للكونغو الاحمر والبرانت البنفسجي يتبع التسلسل الاتي:-

اما البنفسجي البلوري يتبع الترتيب الاتي-

10>3>7

الجدول(١):- تأثير تركيز الصبغات في كمية الامتزاز عند ٢٩٣K.

| *Congo Red* | | | *Crystial Violet* | | *Birlliant green* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Co(ppm) | Ce(ppm | Qe(mg/g)) | Ce(ppm | Qe(mg/g) | Ce(ppm) | Qe(mg/g) |
| ٤ | ١.٠ | ٢.٥٠ | ١.٠٩ | ٢.٤٣ | ٢.١ | ١.٥٨٣ |
| ٦ | ١.٠٩ | ٤.٠٩ | ١.١٢ | ٤.٠٦٦ | ٢.٩ | ٢.٥٨ |
| ٨ | ١.١٨ | ٥.٦٨٣ | ١.١٩ | ٥.٦٧ | ٣ | ٤.١٦ |
| ١٠ | ١.٢٤ | ٧.٣٠ | ١.٢٩ | ٧.٢٥ | ٣.١ | ٥.٧٥ |
| ١٢ | ٢.٠٩ | ٨.٢٥ | ٢.١١ | ٨.٢٤ | ٣.٩ | ٦.٧٥ |
| ١٤ | ٢.٣٢ | ٩.٧٣٣ | ٢.٨ | ٩.٣٣ | ٤.١ | ٨.٢٥ |
| ١٦ | ٢.٩١ | ١٠.٩٠ | ٣.١ | ١٠.٧٥ | ٤.٥ | ٩.٥٨ |

الجدول (٢):-ثوابت فرندلش لامتزاز الصبغات عند K ٢٩٣ .

| Dyes | $K_f$ | n | R |
|---|---|---|---|
| Congo Red | ٤.٨١٩٤ | ١.٢٦٢٦ | ٠.٨٠٧٧ |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

| *Congo Red* | | *Crystial Violet* | | *Birlliant green* | |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_{(K)}$ | Qe | $T_{(K)}$ | Qe | $T_{(K)}$ | Qe |
| ٢٩٣ | ١٠.٩٠ | ٢٩٣ | ١٠.٧٥ | ٢٩٣ | ٩.٥٨ |
| ٣٠٣ | ١٢.٣٤ | ٣٠٣ | ١٣.٢٧ | ٣٠٣ | ١١.٧٧ |
| ٣١٣ | ١٤.٥٧ | ٣١٣ | ١٥.١١ | ٣١٣ | ١٤.٣٢ |
| ٣٢٣ | ١٨.٢٢ | ٣٢٣ | ١٧.٣٣ | ٣٢٣ | ١٧.٣٥ |

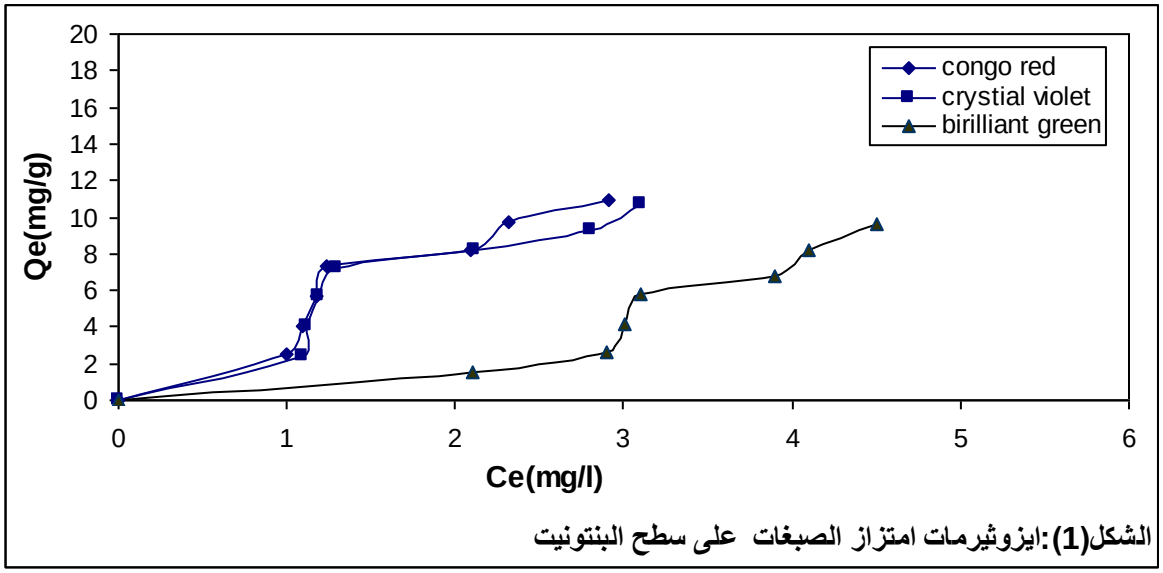
الجدول(٣):-تأثير درجة الحرارة في امتزاز الصبغات على سطح البنتونيت .

الجدول(٤): القيم الثرموديناميكية للمركبات المستعملة عند *293K*

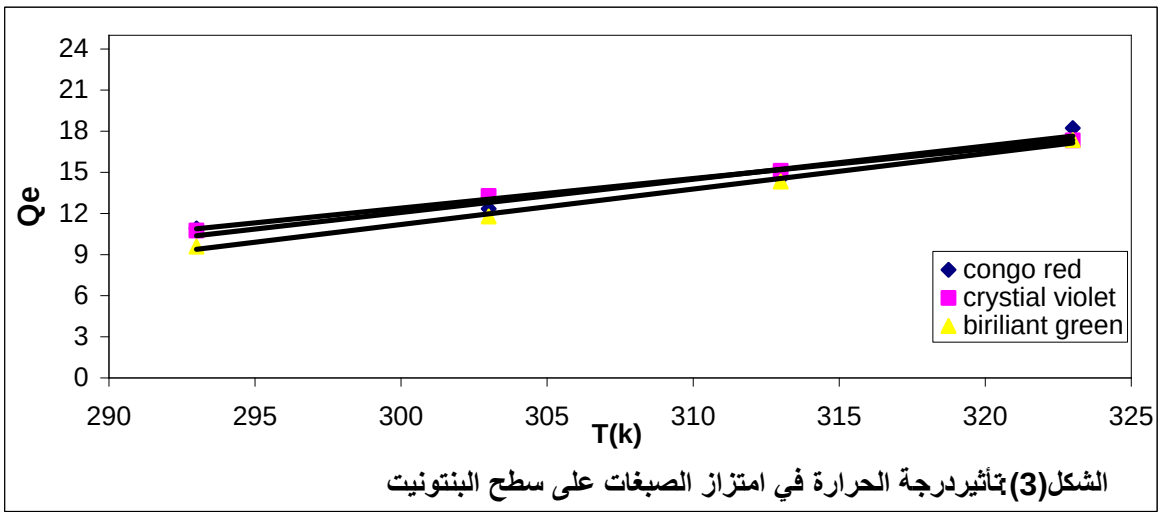
| *compounds* | $\Delta H$ *(KJ mol$^{-1}$ K$^{-1}$)* | $\Delta G$ *(kJ mol$^{-1}$ K$^{-1}$)* | $\Delta S$ *(J mol$^{-1}$K$^{-1}$ )* |
|---|---|---|---|
| *Congo Red* | *5.060* | *-3.21* | *28.250* |
| *Crystial Violet* | *4.957* | *-3.029* | *27.256* |
| *Birlliant green* | *3.959* | *-1.840* | *19.79* |

الجدول(5):-تأثير الدالة الحامضية في امتزاز الصبغات على سطح البنتونيت عند K ٢٩٣

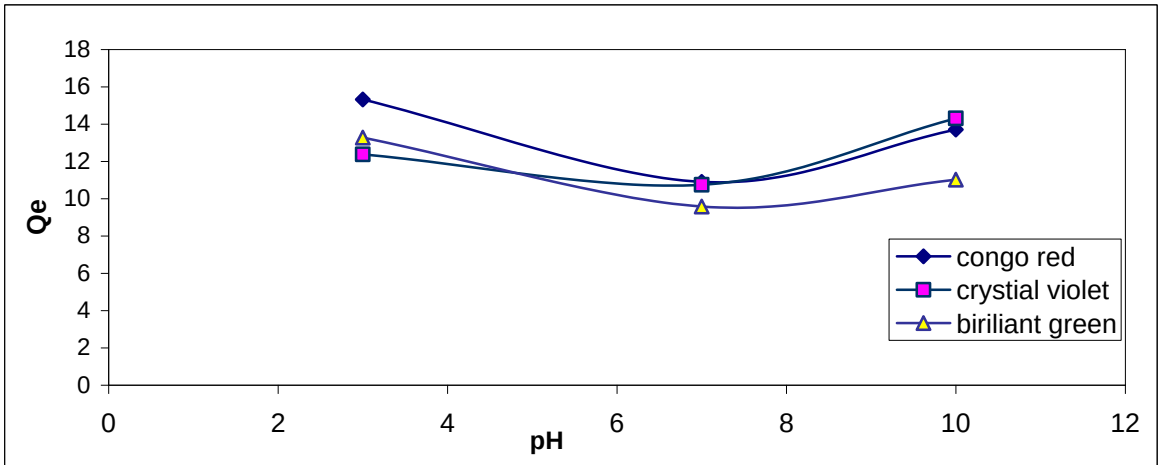
| *Congo Red* | | *Crystial Violet* | | *Birlliant green* | |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | Qe | pH | Qe | pH | Qe |
| ٣ | ١٥.٣٢ | ٣ | ١٢.٣٨ | ٣ | ١٣.٢٨ |
| ٧ | ١٠.٩٠ | ٧ | ١٠.٧٥ | ٧ | ٩.٥٨ |
| ١٠ | ١٣.٧١ | ١٠ | ١٤.٣١ | ١٠ | ١١.٠٢ |




الشكل(1):ايزوثيرمات امتزاز الصبغات على سطح البنتونيت




الشكل(3):تأثيردرجة الحرارة في امتزاز الصبغات على سطح البنتونيت




الشكل(4):تأثير الدالة الحامضية لامتزازالصبغات على سطح البنتونيت

## References


١. هلال شهاب وهاب /ياسين جمعة وغيرهم /معالجات المخلفات الصناعية ذات المحتوى الفينولي العالي ،المؤتمرالقطري العلمي الاول في تلوث البيئة واساليب حمايتها ، (٢٠٠٠).

٢. Veber,N.U and Vakulva ,N.U''treatment of waste waters from manufasture of adhesives from furfural and phenolic alcohols'' ,piast .(massy,6,52,(1987

٣. مرام ثامر،هلال شهاب وهاب،معالجة بيئية للنفايات العضوية الحاوية على الالكلية البولي فنايل اسيتيت٤,٢٠٠٠ .

٤. Momotobori,T., Syama , M.and tada M.''Biological treatment of formaldehyde by activated Sludge'' , .(J.Med . sci . , 10,9,(1986

٥. Cole.C.A. ,''Biological degradation of organic poll utants industrial waste ،. water '' , J. water pollut . contr .fed (١٩٩٨)٤٥,٨٢٩

٦. Dominguez.C.,and Garcia,''Photo Catalytic oxidation of pollutants in water'',J. Catal , Today , 40,85,(1998). orgamic

٧. Process Desigh and operation plans for AL-Jihad Factory, Bi water co. .(,June,(1990

٨. Fabing su,Lulv , tee many Hui ,X.S. Zhao,science direct Carbon , 43,1156-.(1164,(2005

٩. Murrell J.N.and Bucher E.A.,Properties of liquid and Solution,Jhon wiley and sons , new york (,255,(1982

١٠. Orhan Talv , chang-Jie Guo David .(,J.phys.,chem..,93(1), 7294,(1984

١١. Grim R.E.,''Clay mineralogy'',Znd Ed., Mc Graw-Hill, Newyork , P.31-.(310,(1986

١٢. Coughlin R.,Ezrafs. Role of Surface acidity in the adsorption of organic pollutamts on the surface of carbon ,

.(Environ,Sci,Technol ,2,291-7,(1968

١٣. Ma Hson J.S.,Mark JrHB,Malbin MD, Weber JrwJ. Cirttenden JC.Surface Chem.,of active carbon,speec. Adsorption of phenols J.Colloid inter f. sci,31,116-.(30,(1969

١٤. Keith Mc.Davis,J.Chem.,Soc.,Faraday,trans,1 (,64,1117-11126, (1973

١٥. Wright E.H.M.,Chem.,Soc.,(13),355-.(360,(1960

١٦. Lobinski R.,and mare Zen ko .(Z.,Crit,Rev.,Ana.,Chem.,23,55, (1999

١٧. Eli Grush Ka and Edward J.,Kikta,analytical Chem.46(11), 1370-.(1375,(1974

١٨. Rovi V.P.,Jasra R.V.,and Bhat T.S.G.,J.-Chem.,Technol, Bio .(technol,71,173-179,(1998

Huang,C.P.,J. Colloid . interface,Sci.,532,178,(1975).19

٢٠. Kancko S.,Saitohn H.,Maejima ،.Y.and Nakamura M.,And

٢١. Giles,C.H.,Easton I.A.,Mchkay R.B.Patel C.C.,Shan N.B., and smith D.,trans,Faraday,Soc.,62,1966-(1973,(1966

٢٢. Kao coration ''Surfactants'',1std.,Kao (corp.,Tokyo,Japan,(1983

٢٣. Mpandou,A.,and siffert,B.J.,Colloid .(interface,sci.,102(1),138, (1984

٢٤. Hong,J.J.,Yang,S.M.,Lee,C.H.,and .(Kim,M.S.,Colloids Surf., B7,221,(1996