الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة: **مـــاســـتر أكـاديـمـــي**

ميدان: علوم وتكنولوجيا

شعبة: هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من تقديم الطالبات:

هزلة شيماء

صوالح عائشة

باسي سارة

حاقة كلثوم

حضري خديجة

بعنوان

دراسة تحضير الزيوليت من بقايا السيراميك

نوقشت المذكرة علنا يوم: 2023/06/05

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

بودوح عصام	أستاذ محاضر–أ	رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
خالد بلال	أستاذ مساعد–أ	مناقش	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
رواحنة نور الدين	أستاذ محاضر–ب	مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

الموسم الجامعي: 2023/2022

الإهداء

الحمد الله الذي وفقنا بتوفيقه والشكر له سبحانه أولا وأخيرا

ما انتهى درب الا بعطاء ونحن مررنا بدرب طويل تعدينا العوائق في طريقنا وأزحنا بعضها كي يكون درب العطاء واسعا يملئ بقصص النجاح ودعم الأحبة لنا في أوقات ظننا أنها لن تمر الا بالتعب وسهر ولحظات ثقيلة وبدعم من الله توكلنا وأزحنا الأيام الثقال وكررنا بعقولنا كلمات وقلنا سنستمر ونواصل لأجل مستقبلنا وأمالنا سنحقق مرادنا ولم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوفا بالتسهيلات لكني فعلتها.

اهدي تخرجي الى من أحمل أسمه بكل فخر الى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم الى "روح أبي الغالي رحمه الله ".

الى اليد الخفية التي أزالت عن طريقي الأشواك ومن تحملت كل لحظة مررت بها وساندتني عند ضعفي وهزلي والتي لم تنل ولو جزء بسيط مما حصلنا عليه وهي المراءة التي تسعى طوال حياتها لكي نكون أفضل منها "أمي الحبيبة ".

الى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي الي العقد المتين من كانوا عونا لي في رحلة بحثي الى "اخوتي واخواتي حفظهم الله ورعاهم ".

ثم أتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى استاذي" قادي علي ". الذي كان سبب في اختيار تخصصي حفظه الله ورعاه.

والي كل الأصدقاء ورفاق السنين ولكل من كانوا عونا وسندا في هذا الطريق نقلتم المعاف واكسبتم المهارات وطبعتم في ذاكرتنا لحظات جميلة وذات أثر

نشكركم ونهديكم ثمرة جهودنا.

هزلة شيماء

الإهداء

الحمد لله الذي وفقني لهذه الخطوة في مسيرتي الدراسية بمذكرتي هي ثمرة الجهد والنجاح بفضله تعالى أهدي هذه المذكرة إلى روح "أمي وأبي رحمهم الله "ولكل العائلة الكريمة التي ساندتني أخوتي الساسي، عبد الواحد، هارون وأختي حبيبتي ريم والبراعم الصغار أنور، إسلام، تهاني، عائشة.

وإلى صديقاتي وأعمامي وعماتي وأخوالي وخالاتي وإلى أجدادي رحمهم الله

اللهم أنفعني بما علمتني وانفع بي فالحمد لله على حسن تمام والختام.

باسي سارة

الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفاء اما بعد:

الى اليد الطاهرة التي ازالت من طريقنا اشواك الفشل الى من ساندتني عند ضعفي وهزلي والى من سقتني الحب في ضعفي والى التي ارتاح لها قلبي الى من رسمت لي المستقبل بخطوط من الثقة والحب "أمي حبيبتي " وأغلى من سكن قلبي حبا وعطرا الى من كان سبب نجاحي الى من كان نعم السند والعون "ابي الغالي ".

أهدي تخرجي إلى خالتي الحبيبة وإلى إخوتي وصديقاتي سارة باسي وشيماء هزلة.

عائشة صوالح

الإهداء

بسم الله الرحمان الرحيم

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى

بعد مسيرة دراسية حملت في طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم نقطف ثمارها والحمدلله اهدي ثمرة جهدي ونجاحي الى روح جدي الغالي الى من اوصانا بهم الرحمان حين قال: واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا

الى من علمني العطاء بدون انتظار الى من احمل اسمه بكل افتخار الذي وهبني كل مايملك حتى احقق له اماله اهديك واقسامك فرحتي اليوم على الرغم من انني لم اتقاسم معك العناء والتعب ابي الغالي حفظه الله واطال في عمره

الى اعز ما املك في الوجود مهما تالقت في شكرهما ومدحهما لن اعطيهما حقهما فقد غمروني بحبهما وحنانتهما ودعواتهما سر نجاحي وتخرجي امهاتي حفظهما الله واطال في عمرهما قال تعالى: الجنة تحت اقدام الأمهات

والى اخوتي جلال، محمد، عبد الغفور واخواتي الأحباء الذين كان لهم بالغ الأثر في الكثير من العقابات والصعاب فهن ملاذ قوتي بعد الله سبحانه وإلى براعم العائلة كل بإسمه رزان بسملة انفال موسى الى من يقدرون قيمة العلم ويدركون معنى السعي نحو الأفضل صديقاتي الى من تمنو لي الخير سرا وجهرا والى كل من أرسل لي نوايه الطيبة

إلى عائلة الكبيرة الأعمام والعمات وبنات وأبناء العمات

حضري خديجة

الإهداء

بسم الله الرحمان الرحيم

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى

بعد مسيرة دراسية حملت في طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم نقطف ثمارها والحمدلله اهدي ثمرة جهدي ونجاحي

الى من اوصانا بهم الرحمان حين قال : واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا

الى ابي العزيز الذي كان قوتي عندما تسلل الضعف في لحظات التعب لقلبي وأعطى دون انتظار مقابل أطال الله في عمره

إلى جنة الله على الأرض الى من اسعى في هذه الدنيا لنيل رضاها وتقبيل يدها أمي الغالية أطال الله في عمرها

إلى عزي في هذه الحياة .....حماهم المولى لقلبي ورعاهم .....اخوتي كل واحد باسمه أسامة .....حسان .....عبد الرحمان .....أمجد

إلى من أمسكت بيدي حين توقفت الحياة عن مد يدها .....أختي الغالية شيماء

إلى من يقدروني قيمة العلم ويدركون معنى السعي نحو الأفضل .....صديقاتي الكريمات

إلى من تمنو لي الخير سرا وجهرا إلى من أرسل لي نواياه الطيبة وشكرا من القلب الحمد لله

حاقة كلتوم

شكـــر وتقديـر

قال تعالى: " وَمَن يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ " لقمان 12

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم "من لم يشكر الناس، لم يشكر الله عز وجل "

بداية الشكر لله عز وجل الذي اعاننا وشد من عزمنا لإكمال إنجاز هذه المذكرة، ونشكره راكعين، الذي وهبنا الصبر والمطاولة والتحدي والحب لنجعل من هذا البحث علم ينتفع به.

أتقدم بأجمل عبارات الشكر والعرفان من قلوب فائضة بالمحبة والاحترام وتقدير له الأستاذ الدكتور "رواحنة نور الدين" شاكرين لك كل ما قدمته وما نصحت لنا به في إشرافك على هذا البحث

وإلى الدكتور الطيب والخلوق الذي كان له الفضل على استكمال بحثنا "لبي ياسين"

وفي الأخير اشكر أولئك الذين مد لنا يد المساعدة خلال مسيرتنا الجامعية.

كما نخص بالشكر اللجنة الموافقة على مناقشة مذكرتنا.

الملخص

تتمثل دراستنا النظرية في إستخلاص الزيوليت من بقايا السيراميك، يعتبر الزيوليت مادة بلورية منتظمة من مركبات سيليكات Si الالمنيوم Al^{+3} الرطبة وهو ذو تركيبة ثلاثية الابعاد .

الهدف الرئيسي هو إستغلال بقايا السيراميك للحصول على زيوليت ذو خصائص فريدة وإستخدامات متنوعة. هناك عدة عوامل أساسية تؤثر في عملية تحضير الزيوليت أهمها: درجة حرارة، درجة الحموضة، الزمن.

ومن خلال بحثنا تطرقنا الى أهم مجالات تحضيره وطرق تطبيقيه وإستعمالاته وإقتباس بعض المقالات ودراسة النتائج المتحصل عليها سابقا.

الكلمات المفتاحية:

الزيوليت، السيراميك، ثلاثي الابعاد، سيلكات الالمنيوم.

Abstract

Our theoretical study focuses on synthesis of zeolite from ceramic waste. Zeolite is a regular crystalline material composed of hydrated aluminum silicate compounds, and it has a three-dimensional structure. The main objective is to use ceramic waste to obtain zeolite with unique properties and diverse uses. There are several key factors that affect the zeolite preparation process, including temperature, acidity, and time. Through our research, we have addressed the major areas of its preparation, practical methods, and applications, citing some articles and the results obtained from these studies.

Keywords:

zeolite, ceramic, three-dimensional, process

فهرس المحتويات

الإهداء..... ج

شكـر وتقديـر.....و

الملخص.....ز

فهرس المحتويات..... ح

قائمة الرموز والاختصارات..... ي

قائمة الجداول.....ك

قائمة الأشكال .....ل

المقدمة العامة 1

الفصل الأول: عموميات حول مادة الزيوليت

I-1-مقدمة:.....3
I-2-الزيوليت.....3
I-2-1-تعريف الزيوليت:.....3
I-2-2-أنواع الزيوليت:.....4
I-2-3-تصنيفات الزيوليت:.....7
I-2-4-صيغة وبنية الزيوليت:.....8
I-2-5-خصائص الزيوليت:.....9
I-2-6-تحضير الزيوليت:.....10
I-2-7-استعمالات الزيوليت:.....17
I-3-السيراميك:.....23
I-3-1-تعريف السيراميك (خزفيات):.....23
I-3-2-أنواع السيراميك :.....24
I-3-3-الطبيعة الكيميائية للسيراميك.....24
I-3-4-خصائص السيراميك.....25
I-3-5-تطبيق مواد سيراميكية لتصنيع الزيوليت:.....25
I-4-الخاتمة.....27

الفصل الثاني: دراسة أهم المقالات العلمية في تحضير الزيوليت

II-1-البروتوكول التجريبي حول تحضير الزيوليت.....29
II-2- مقالات علمية:.....31
II-2-1-المقال 1:.....31

II-2-2-المقال 2: 33
II-2-3-المقال 3: 35
II-2-4-المقال 4: 36
II-2-5-المقال 5: 38
II-2-6-المقال 6: 40
II-2-7-المقال 7: 41
II-3-الخاتمة:.. 44

الخاتمة العامة.....46

قائمة المراجع.....47

قائمة الرموز والاختصارات

الإختصارات:

الإختصارات	المعنى
SBU	وحدات البناء الثانوية
XRD	تقنية التحليل بالأشعة السينية
FTIR	الأشعة تحت الحمراء بتحليل الطيفي
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
TGA	فقدان الوزن بالتحليل الحراري

الحروف اللاتينية:

الحروف	مدلوله
TO	رباعي الوجوه
M	كاتيونا قابل للإستبدال
n	تكافؤ الكاتيون M
x/y	نسبة السليكون /الألمنيوم
X+y	العدد الإجمالي للرباعيات السطوح لكل خلية وحدة
z	عدد جزئيات الماء لكل خلية وحدة

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الشكل	رقم الصفحة
01	تصنيف الزيوليت اعتمادا على التركيب البنائي	5
02	بعض أنواع الزيوليت الصناعي	6
03	تصنيف الزيوليت حسب نسبة Si/Al	8
04	تصنيف الزيوليت حسب قطر المسام	8
05	التركيب الكيميائي والمعدني لمادة الكاولين الخام	33
06	إذابة الكاولين تحت المعالجات الحرارية المائية المختلفة	34
07	السمك وقابلية الذوبان في الماء لفيلم الجيلاتين وأفلام الجيلاتين المركبة / Zn-LTA	43

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
01	أول زيوليت طبيعي والمتمثل في زيوليت ستيلبيت (stilbite)	4
02	صورة توضيحية حبيبات الزيوليت الطبيعي	4
03	صورة توضيحية لزيوليت الاصطناعي	6
04	تمثيل تخطيطي لبناء الزيوليت	7
05	تمثل الوحدات الأساسية لبناء الزيوليت	10
06	التخطيط العام لجميع الطرق الحرارية المذابة (بما في ذلك الحرارة المائية والأيونية الحرارية) لتحضير الزيوليت	13
07	رسم تخطيطي لطريقة Sol-Gel لتحضير الزيوليت	14
08	تمثيل تخطيطي لتحضير الزيوليت عبر الطريقة القلوية	16
09	تمثيل تخطيطي لطريقة الترشيح القلوي لتحضير الزيوليت	16
10	تمثيل تخطيطي لطرق الميكروويف لتركيب الزيوليت	17
11	زيوليت طبيعي لتحكم في روائح	19
12	مسحوق زيوليت طبيعي للتغذية	19
13	الزيوليت لصناعة البيتروكيميائية	20
14	فولفيك الزيوليت	21
15	نانو الزيوليت في كبسولات	21
16	Ultra الزيوليت السائل 1-اوقية (ML30)	22
17	زيوليت لصنع الاسمنت	23
18	مجالات إستخدام الزيوليت	23

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يحتل الزيوليت مكانة كبيرة في كثير من الصناعات البتروكيميائية بفضل المزايا الهيكلية والخصائص التي يتمتع بها،كما يتميز الزيوليت بقدرته على التبادل الأيوني، والإمتزاز، والفصل، بالإضافة إلى قدرته كمحفز في التفاعلات الكيميائية، هذه الخصائص تجعله مادة مرغوبة في كثير من الصناعات[1]. في الآونة الأخيرة ظهرت عدة دراسات تشير إلى إمكانية إستعماله في مجالات أخرى غير المذكورة سابقًا. فقد تم إكتشاف إمكانية إستخدام الزيوليت في تحسين خصوبة التربة وتعزيز قدرتها على الإحتفاظ بالماء والعناصر الغذائية، مما يؤدي إلى زيادة إنتاجية النباتات [2]. نظرًا لوجود الزيوليت الطبيعي بكميات محدودة على المستوى العالمي، وذلك بسبب تواجده في الصخور الرسوبية، فإن توفره يكون محدودًا[3]. لجأ العلماء إلى تصنيعه بشكل إصطناعي ومع التقدم العلمي والتكنولوجي أصبح من الممكن تصنيع الزيوليت الإصطناعي بكميات كبيرة وبمختلف أنواعه. هذا التقدم فتح الباب أمام ابتكار هياكل زيوليتات مختلفة وبخصائص متعددة، مما وسع نطاق التطبيقات المحتملة لهذه المواد في مختلف المجالات الصناعية والعلمية.

الزيوليت هو نوع من المعادن الطبيعية أو الاصطناعية التي تنتمي إلى مجموعة الألومينوسيليكات. يتألف من تركيبات تحتوي على أكسيد الألومنيوم وثاني أكسيد السيليكون كمكونات رئيسية [4].

في هذه الدراسة، ركزنا على تطبيقات الزيوليت في مجالات متعددة، بما في ذلك تحضير الزيوليت من مواد سيراميكية متنوعة. كما قمنا بمراجعة العديد من المقالات المدروسة سابقا حيث تطرقنا في بحثنا إلى فصلين بعد المقدمة العامة للموضوع:

الفصل الأول: "عموميات حول مادة الزيوليت".

الفصل الثاني: تم استعراض المقالات العلمية التي درست تحضير الزيوليت من مواد مختلفة وعرض أهم نتائجها.

وفي الأخير خاتمة عامة لهذه الدراسات ومختلف المقترحات.

.

الفصل الأول

عموميات حول مادة الزيوليت

I-1-مقدمة:

يعتبر الزيوليت من أكثر المواد الصديقة للبيئة غير مكلفة نسبيا ويمكن الوصول إليها بسهولة في جميع أنحاء العالم، وهو أحد المركبات التي تتواجد ضمن الطبقات الجيولوجية للأرض والتي لها مكانة كبيرة في الصناعات البيتروكيميائية. تعتبر هذه المادة من المركبات الهامة بفضل خصائصه ومميزاته إذ يستخدم على نطاق واسع كمادة ماصة ومحفزة للتفاعلات الكيميائية.

تم إكتشاف مادة الزيوليت من قبل عالم المعادن الجيولوجي السويدي إكسل فريدريك كرونستيد AXEL FREDRIK CRONSTEDT سنة 1756م. وكلمة الزيوليت مشتقة من الكلمة اليونانية zéolithes حيث (zoé) الغليان (lithes) الحجر. يمتاز الزيوليت بخاصية تحرير جزئيات الماء عند تسخينه مما يؤدي الى إنتفاخه وإنتاج رغوة، منذ ذالك الحين يعتبر الزيوليت مجموعة منفصلة من المعادن. [5]

للزيوليت نوعان طبيعي وصناعي، تم إكتشاف الزيوليت الطبيعي على يد العالم إكسل فريد ريك في عينات من منجم لنحاس في سابا فاري بمقاطعة لامبمارك في السويد. [6]

أما الصناعي فأنتج على يد العالم ريتشارد بارير عام 1948م. [7]

I-2-الزيوليت

I-2-1-تعريف الزيوليت:

هي مجموعة من مركبات السيليكات الألمنيوم الرطبة للمعادن القلوية والمعادن القلوية الترابية، وهي مادة صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا أستبدل الأيون الموجب بأحد العناصر الإنتقالية ويستخدم كثيرا في عمليات الإدمصاص الكيميائية [8]. وهو ذات تركيبة ثلاثية الأبعاد ناتج عن ترتيب TO رباعي الوجوه (حيث Tهو SIأو Al) مرتبط بذرات الأكسجين [9].

الشكل رقم (I-1): أول زيوليت طبيعي والمتمثل في زيوليت ستيلبيت (stilbite)[10]

I-2-2-أنواع الزيوليت:

I-2-2-1-الزيوليت الطبيعي:

يكون الزيوليت في حالته الطبيعية في الحجارة البازلتية وكذلك في الرواسب [11]. التي نشأت من خلال تفاعل الرماد البركاني مع المياه القلوية، بتكرر العملية خلال ألاف السنين نتج عنه الزيوليت المتبلور [8]. هناك أكثر من 40 نوع من الزيوليت الطبيعي التي تم إكتشفها مؤخرا من بينها زيوليت موردينيت وكلينوبتيلوليت وانالسيم، هولانديت وغيرها [12] .ومن ميزات الزيوليت الطبيعي لا يحتوي على مواد صناعية ضارة كبقية المواد الأخرى [13].

الشكل رقم (I-2): صورة توضيحية حبيبات الزيوليت الطبيعي[14]

تم تصنيف الزيوليت الطبيعي إلى سبع مجموعات مختلفة (جدول 1). هذا التصنيف إعتمد على عدد الوحدات الاساسية (التتراهيدرات)،التى تدخل في تركيبها البنائي وهي:

الكلينوبتيلوليت، الموردينايت، الأريونايت، الشبازايت، الفيريرايت والفلبسايت، والتي يتم إستثمارها في المجالات الصناعية والزراعية حاليا في الدول الصناعية، خصوصا الولايات المتحدة واليابان.

الجدول رقم (01): تصنيف الزيوليت اعتمادا على التركيب البنائي [15].

المجموعة	التركيب الكيميائي
المجموعة (1) تضم 4حلقات مفردة هي: أنالسيم فيلبسايت الأمونتايت	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}]16H_2O$ $(K,Na)_{10}[(Al_2O_3)_{16}(SiO_2)_{22}]16H_2O$ $Ca_4[(Al2O_3)8(SiO_2)_{46}]16H_2O$
المجموعة(2) تضم 6حلقات مفردة هي: أريونايت	$(Ca,Mg,K_2,Na_2)4.5[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]27H_2O$
مجموعة (3) تضم 4حلقات مضاعفة هي: Aليندي	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}].27H_2O$
مجموعة (4) تضم 6 حلقات مضاعفة هي: شبازايت	$Ca_{12}[(AlO_2)_4(SiO_2)_8].13H_2O$
مجموعة (5) تضم معقد من 1-4 حلقات هي: ناترولايت	$Na_{16}[CaIO_2)_{16}(SiO_2)_{24}].16H_2O$
مجموعة (6) تضم معقد من 1-4 حلقات هي: موردينايت	$Na_8[CalO_2)_8(SiO_2)_{40}].24H_2O$
مجموعة (7) تضم معقد من 1-4 حلقات هي: كلينو بتيلوليت	$Na_6[CalO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$

I-2-2-2-الزيوليت الاصطناعي:

نظرا للإستعمال الكبير للزيوليت الطبيعي أدى إلى إستنزاف مخزوناته الإستراتيجية لدى الدول المنتجة لهذه المادة. لهذا لجأ العلماء إلى البحث عن طرق صناعية لإنتاج هذه المركبات التي لها نفس خصائص الزيوليت الطبيعي. [11] حتى الأن تم تصنيع أكثر من 150 نوع زيوليت من أصل أربعين زيوليت موجودة في الطبيعة [13] يتميز الزيوليت الصناعي بأنه نقى جدا ولديه بنية فراغية موحدة مقارنة بالزيوليت الطبيعي. [16].

الشكل رقم (I-3): صورة توضيحية لزيوليت الاصطناعي[17]

***أنواع الزيوليت الإصطناعي:**

هناك أربعة أنواع من الزيوليت الإصطناعي شائعة الإستعمال كما هي موضحة في الجدول التالي:

الجدول رقم (02): بعض أنواع الزيوليت الصناعي[18].

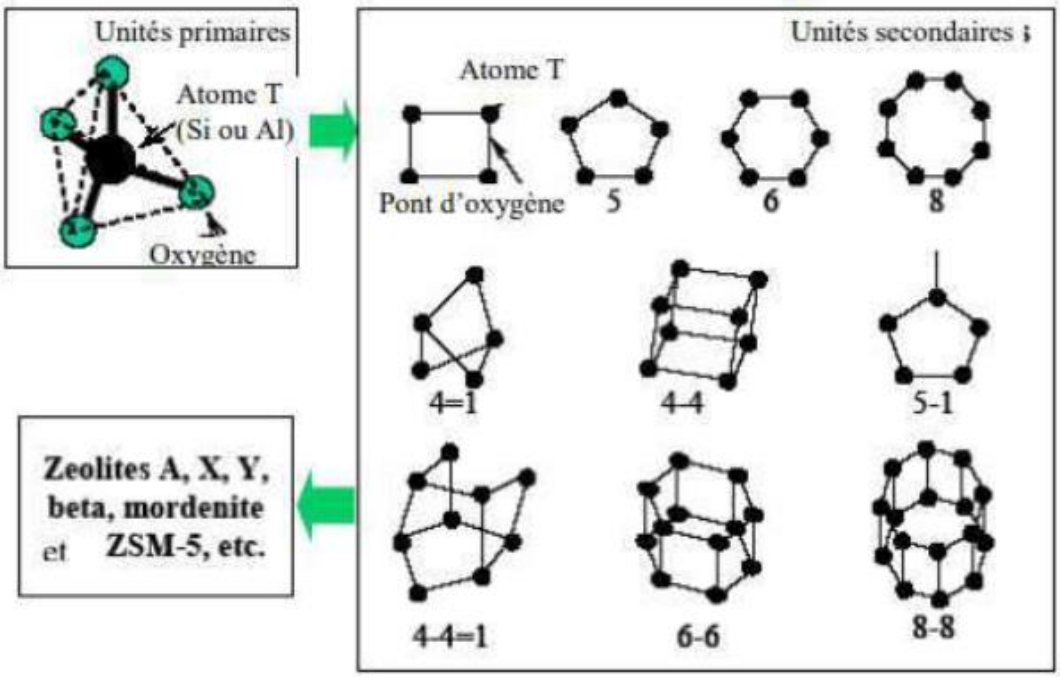
النوع	صيغة الكيميائية
الزيوليت A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO2)_{12}] \cdot 27\ H_2O$
الزيوليت X	$Na_{86}[(AlO2)_{86}(SiO2)_{106}] \cdot 264\ H_2O$
الزيوليت Y	$Na_{56}[(AlO2)_{56}(SiO2)_{136}] .250\ H_2O$
ZSM-5	$Na_3[(AlO2)_3(SiO2)_{93}] .16\ H_2O$

I-2-3-تصنيفات الزيوليت:

يتم تصنيف الزيوليت حسب:

I-2-3-1-حسب الشكل:

إعتمد هذا التصنيف من قبل سميث،(Smith) فيشر(Fischer) وبريك(Berck). على حسب وحدات البناء الثانوية (SBU) وعبارة عن جزيئات من ألومينا سيليكات المرتبطة مع بعضها البعض التي تنتج التركيبة الرئيسية لزيوليت، أدى هذا الإختلاف في عملية الإرتباط الى إنتاج عدة أشكال من أقفاص الزيوليت كما توضح الصورة التالية:



الشكل رقم (I-4): تمثيل تخطيطي لبناء الزيوليت[13].

من الناحية الهيكلية يتكون الزيوليت من وحدات البناء الأولية والثانوية. حيث تتشكل الوحدات الأولية من رباعي الوجوه، إذ تشغل ذرات الأكسجين رؤوس الرباعي السطوح مرتبطة برابطة تساهمية بذرة سيليسيوم أو الألمنيوم التي تشغل وسط هذا الرباعي الوجوه(SiO_4 او AlO_4)، من الوحدات الأولية يمكن تشكيل الوحدات الثانوية من خلال رابطة البناء التساهمي لذرة الأكسجين الذي يسمى جسر الأكسجين [19].

I-2-3-2-تصنيف الزيوليت حسب تركيبه الكيميائي:

بناءا على نسبةSi/Al يتم تصنيف الزيوليت إلى ثلاث فئات وفقا لهذه النسبة .

الجدول رقم (03): تصنيف الزيوليت حسب نسبة Si/Al[20].

التصنيف	نسبةSi/Al	مثال
زيوليت منخفض السليكا	Si/Al≤2	Sodalite NaZ-21, NaX
زيوليت متوسط السليكا	2<Si/Al≤5	Erionite ،Stibite ، Faujasite
زيوليت مرتفع السليكا	Si/Al>5	ZSM-5Nanasil ،ZSM-57

I-2-3-3-حسب قطر المسام:

الجدول رقم (04): تصنيف الزيوليت حسب قطر المسام[21].

التصنيف	عدد ذرات الأكسجين	عدد ذرات Al/Si	القياسات (nm)	مثال
المسام الصغيرة	8	8	من0.3 الى 0.45	TMA-E ،Bikitaite ، Linde A
المسام المتوسطة	10	10	من 0.45 الى 0.6	Stilbite ،ZSM39 ، ZSM-22
المسام الكبيرة	12	12	من 0.6 الى 0.8	Linde ZSM-12 ، Mordentite ،X ،Y

I-2-4-صيغة وبنية الزيوليت:

للزيوليت الطبيعي تركيبة بنائية بلورية موحدة تتألف من مجموعة كبيرة من المعادن المتبلورة، التي تعتبر الوحدة الأساسية في بناء الزيوليت، حيث ترتبط السيليكات الألمنيوم والأكسجين معا لتتشكل وحدة التتراهيدراtétraédrique .

الوحدة الأساسية غير متعادلة كهربائيا وهذا نتيجة إحلال ذرات الألمنيوم الثلاثي Al^{+3} التكافؤ محل ذرات السيليكات رباعية التكافؤ مما ينتج شحنة سالبة زائدة، ولتعديل هذه الشحنة يتم إضافة عنصر أخر أحادي أو ثنائي التكافؤ مثل: البوتاسيوم، الكالسيوم، الصوديوم...الخ [15].

-الصيغة العامة لزيوليت:

$$[M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_Y.zH_2O]$$

حيث:

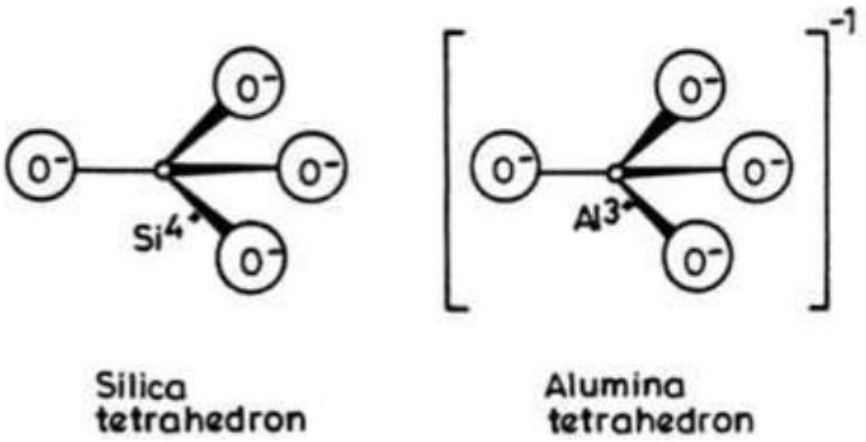
M: تمثل كاتيونا قابلا للإستبدال

n: تمثل تكافؤ الكاتيون M

x+y: العدد الإجمالي للرباعيات السطوح لكل خلية وحدة

x/y: هي نسبة Si/Al، والتي تكون في جميع الحالات أكبر من 1نظرا لأن ذرتين من الألمنيوم لا يمكن أن تكون متجاورتين مباشرتين (قاعدة Loewenstein) ويمكن أن تتغير بلا حدود إلى مادة سيليكية بحتة (Silicalite).

Z: عدد جزئيات الماء لكل خلية وحدة [22].



الشكل رقم (I-5): تمثل الوحدات الأساسية لبناء الزيوليت.[23].

I-2-5-خصائص الزيوليت:

عملية تسمح بإظهار خصائصه (التحفيز والإمتصاص) التبادل الشاردي، وهو إستبدال الشوارد الموجبة الموجودة داخل الزيوليت بإيونات موجبة أخرى ذات تكافؤ مختلف يمكن تحقيقه بعدة طرق منها:

التبادل الأيوني: لتبادل الأيوني خاصية التحفيز والإمتصاص، وهو عملية إستبدال الأيونات الموجبة المتواجدة في الزيوليت بأيونات موجبة أخرى ذات تكافؤ ومن خصائصه إزالة المعادن الثقيلة بواسطة الإرتباط السلبي مع الكتلة الحيوية لزيوليت.

- التبادل بإتصال مع محلول مائي أو محلول غير مائي.
- التبادل مع الملح الذائب.
- التبادل عن طريق المركبات الغازية.
- التبادل الأيوني عن طريق عملية كيميائية قائمة على التحمية دون وجود محلول (تقنية جديدة للتبادل الشاردي مع الزيوليت).

المسامية والإنتقالية للسطح: المسامية الموجودة في البنية التركيبية للزيوليت تسمح له بفصل مكونات الخليط على أساس إختلاف الحجم والشكل للجزيئات وله خاصية الإنتقالية وهي إمتصاص بعض المواد لذا يعتبر الزيوليت كمنخل إذ يقوم بغربلة المواد وإختيارها وفصلها عن الجزيئات الأخرى فهو يسمح بمرور المركبات الخطية ويمنع المركبات المتفرعة.

حمضية السطح: الزيوليتات مواد لها خاصية حمضية (تحتوي مواقع حمضية داخل بنيتها) تعتبر مواد حمضية صلبة تحتوي على دلائل حمضية تتروح ما بين 1 او 3 مكافئ غرامي [24].

I-2-6-تحضير الزيوليت:

يتم تصنيع مركبات الزيوليت تحت شروط معينة وهي درجة حرارة، تركيز الأيونات، درجة الحموضةpH ، طبيعة الشوارد، المكونات، الخلط التفاعلي ومصادر السيليس والألومين. يتم تحضيره في وسط ذو pH>11 .

I-2-6-1-طرق التحضير الزيوليت الإصطناعي:

يوجد عدة طرق لتحضير الزيوليت يمكن أن تكون بمواد خام طبيعية أو مواد صناعية.

للمواد الخام بعض الخصائص وفرتها وقلة تكلفتها. هناك العديد من طرق تحضير الزيوليت الإصطناعي أهمها: الطريقة الحرارية المائية، الطريقة الايونية، طريقة الإنصهار القلوي والترشيح، طريقة Sol-gel، الطريقة الفوق الصوتية.

طريقة الحرارية المائية:

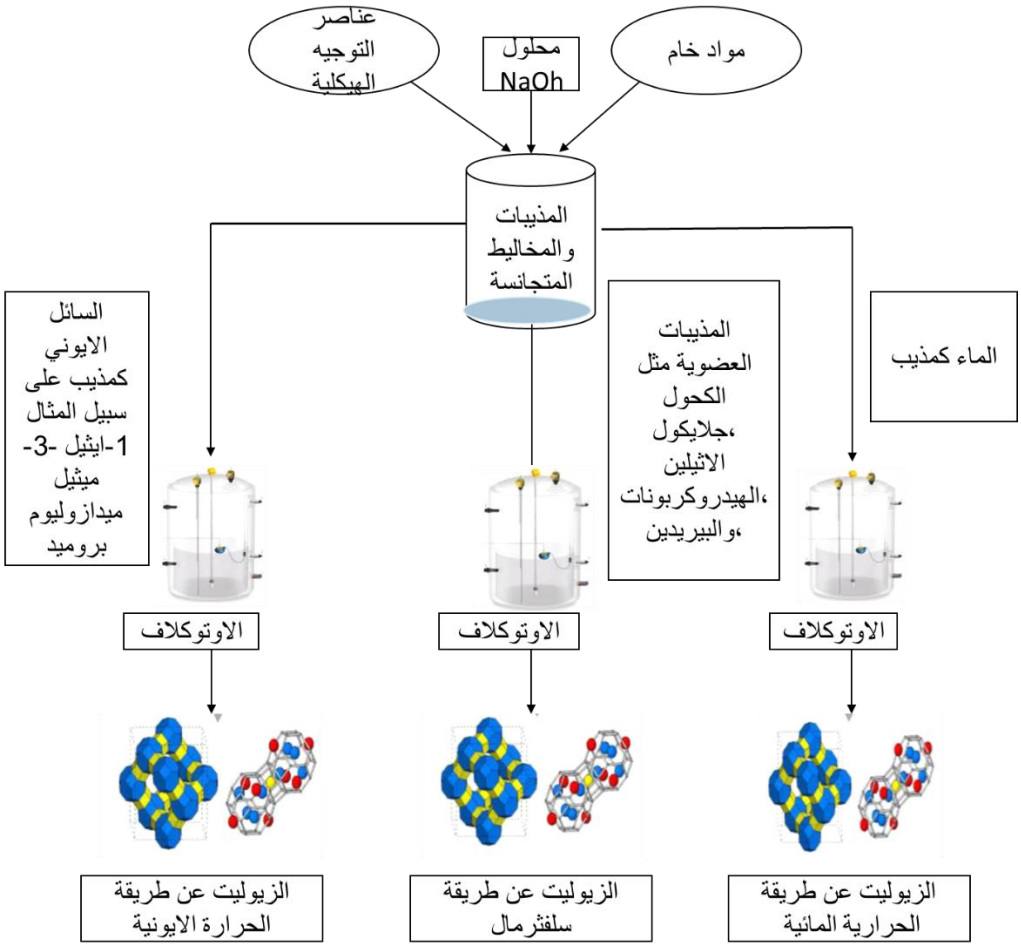
تعتبر هذه التقنية أساسية لتحضير زيوليت حيث يتم إستعمال القاعدة كمصدر معدني وتتم في درجة حرارة وضغوط مختلفة. يتم إستخدام هذه الطريقة في تحضير الزيوليت نظرا لبعض المزايا التي وافق عليها بحاثون مختلفون، من مزايها تتضمن إستهلاكا منخفض للطاقة إعادة نشاط عالية للمواد المتفاعلة، سهولة الصيانة على المحلول وتلوث الهواء المنخفض. يستخدم الماء كمذيب بحيث يتم إستخدام التوليف الحراري المائي في وعاء مغلق، في هذه الطريقة بشرط أن تكون درجة الحرارة منخفضة وهي أبسط طريقة مقارنة بطرق الأخرى. لذلك هناك عوامل تؤثر على هذه الطريقة من بينها درجة الحرارة والضغط، تكوين دفعات، نسبة السيليكا، الألمنيوم، المواد المتفاعلة والقلوية الكلية مقاومة القالب.

الطريقة الأيونية:

تعتمد السوائل الأيونية بشكل أساسي على مركبات الضغط البخار المنخفض، بحيث يشير التوليف الأيوني الى السوائل الأيونية تعمل كقالب مذيب ومحتمل أو عامل توجيه للهيكل في وقت واحد في تكوين مواد الصلبة، تشابه هذه الطرق الثلاث الحرارية المائية والحرارية المذابة، الحرارية الأيونية بحيث تختلف في إستخدام المذيبات، ومن ثم لها عوامل متشابهة لتركيب زيوليت، كشف كوبر وزملائه في هذا المجال عام 2004 من إكتشافاتهم الأمثلة التالية: -1) ethyl-3-methylimidazolium bromide and urea/choline chloride) من بين الميزات لهذه الطريقة فإن الميزة الأساسية للمذيب يمكن ان يعمل كقالب او عامل توجيه هيكلي ويكون من السهل نسبيا إزالته بعد الحصول على منتجات نظرا لأنه من نفس النوع، بالإضافة إلى ذلك القدرة على إنشاء مرحلة بلورية وإنتاجها على حجما كبيرا من البلورات ولهذه الطريقة عيوب هي إنتاج مواد كيميائية سامة ووقت تشغيل عالي .حيث تم الإبلاغ عن العديد من الدراسات لتحضير الزيوليت، أولا سنة 2004لإنتاج زيوليت صناعي تم إستخدام سائل إيوني او خليط سهل

الإنصهار كمذيب وفي الآونة الأخيرة حضيت هذه الطريقة بإهتمام متزايد بين المجتمع العلمي للزيوليت .

ومع ذالك إستخدمت هذه الطريقة في العديد من التقاليد حول تحضير الزيوليت الإصطناعي، على سبيل المثال تخليق الزيوليت Nay بحجم النانو من الميتا كولين طريقة الإيونية الحرارية جنبا إلى جنب مع طريقة الموجات الدقيقة في دراسة مختلفة.

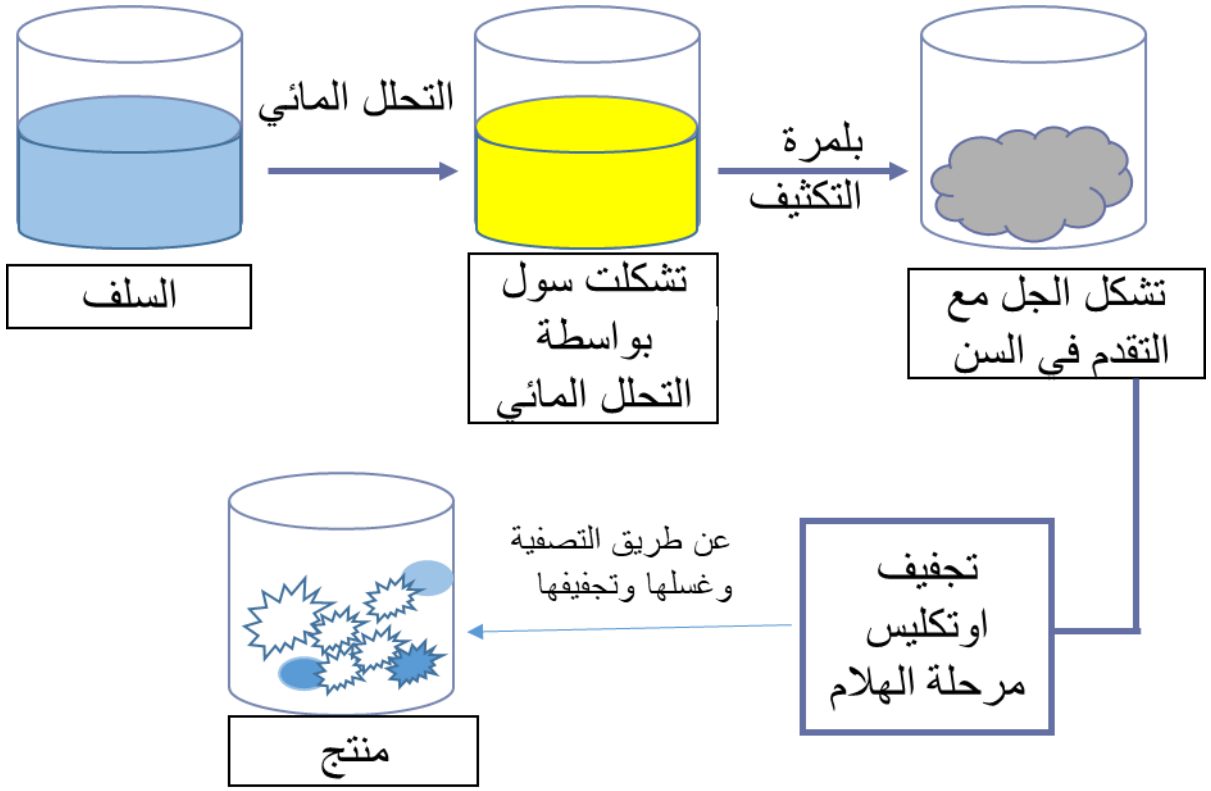


الشكل رقم (I-6): التخطيط العام لجميع الطرق الحرارية المذابة (بما في ذلك الحرارة المائية والأيونية الحرارية) لتحضير الزيوليت.

I-2-6-2-طريقة SOL–GEL:

إن هذه الطريقة عبارة عن عملية فيزيوكيميائية تتضمن تكوين تعليق غرواني غير عضوي (sol)، لتشكيل نسبة شبكة ثلاثية الأبعاد يكون محلول الهلام في مرحلة سائلة مستمرة (هلام)

توفر هذه الطريقة تحكما افضل في التقنية التي توفر في النهاية مسامية أعلى وحجما محددا للجسيمات، بحيث تشمل هذه العملية على إنتقال نظام المحلول من المحلول محلول سائل إلى مرحلة هلامية صلبة هناك العديد من العوامل المؤثرة على هذه الطريقة وهي: 1-معدل التحلل المائي، 2- درجة الحرارة، 3- معدل التسخين، 4- الرقم الهيدروجيني، وتتضمن هذه الطريقة إعادة التبلور الحراري المائي لxerogel لتشكيل zsm-5عن مسار له خطوتين محلول جل لتخليق زيوليت mcm-22 تحت ظروف حرارية مائية ثابتة بإستخدام رباعي إيثيل أورثو سيليكات كمعدن للسيليكا,ومن بين مزاياها أنها لا تتطلب معدات منخفضة ومكلفة، كما أنها تقدم منتج عالي الجودة مع تجانس بسبب الخلط على المستوى الجزيئي.



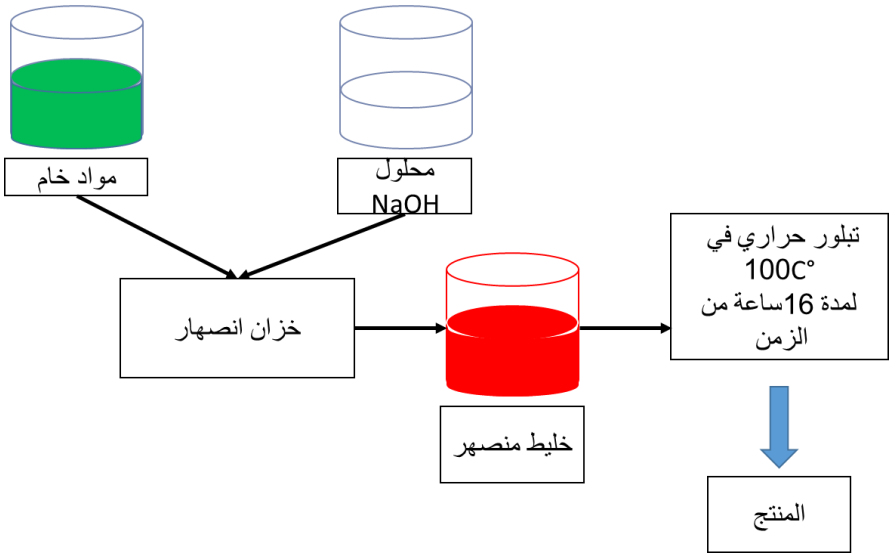
الشكل رقم (I-7): رسم تخطيطي لطريقة Sol-Gel لتحضير الزيوليت

I-2-6-3-طريقة الإنصهار القلوي والترشيح:

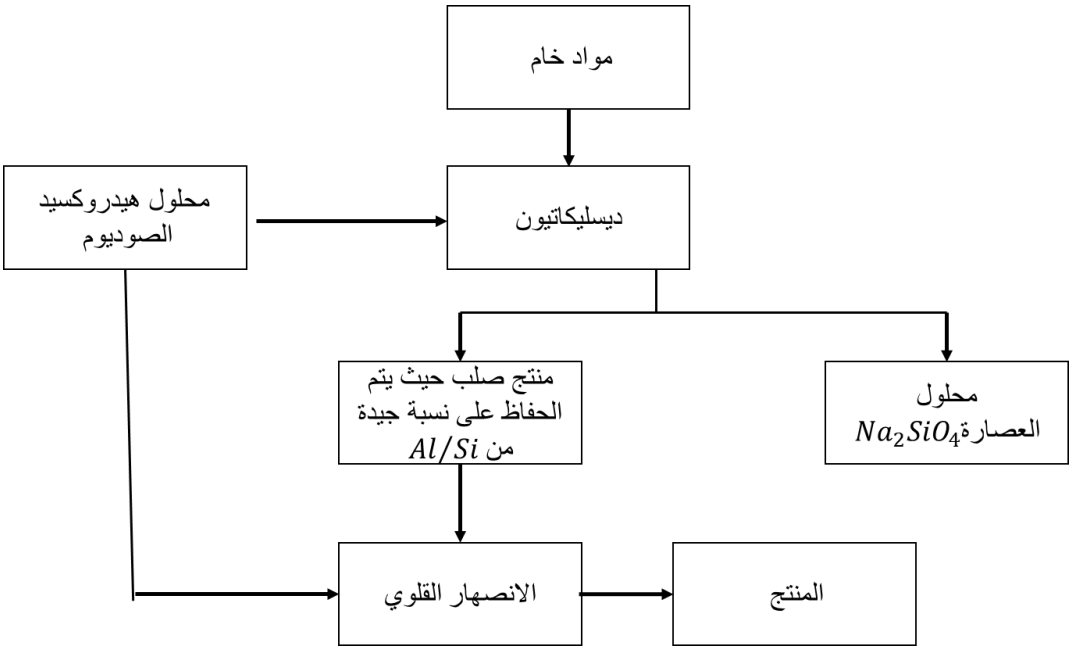
تقوم طريقة الإنصهار القلوي في تحليل المادة الغنية بالسيليكا او الألومنيا في وجود القلويات والتي تعمل كمنشط لتشكيل املاح الألومنيات والسليكيات القابلة لذوبان، تبين هذه الطريقة بعض الإختلافات بين طريقة المذيبات الحرارية والقلوية المنصهرة، أي أن في الطريقة

الحرارية المذابة تستخدم القلويات من حيث حالة المحلول وتعمل كمعدن لوسط التفاعل بشكل عام بينما في طريقة القلوية المنصهرة تستخدم القلويات لمنع تعدد الأطوار ودمجها في الحالة الصلبة مع مواد الخام قبل الإنتقال لأي مذيب .يتم دمج المادة الخام أولا مع القلويات في هذه قبل المعالجة الحرارية المائية من مزايا،هذه الطريقة توفير الزيوليت اللامائي بدرجة نقاء عالية من بين مشاكلها أنها تعاني من إستهلاك الطاقة المرتفعة والتكلفة المرتبطة به .

طريقة الترشيح القلوي هي طريقة أخرى تحافظ على نسبة السيليكا والألومينا من المواد المرتشحة مثل محلول هيدروكسيد الصوديوم. من بين العوامل التي تؤثر على هذه الطريقة هي معدل التحلية، نسبة السيليكا والألومينا للمنتج الصلب الخالي من المادة المرتشحة، درجة حرارة الانصهار، تركيز عامل الترشيح، معدل التبلور قامت مجموعة من الباحثين عن تحضير زيوليت مختلف عن طريق نهج الترشيح القلوي على سبيل المثال .بحيث تقوم هذه الطريقة بتوليف الزيوليت النقي من مستخلص السيليكا الذي تم الحصول عليه من الرماد المتطاير كانت خلطات زيوليت AXالمصنعة لديها أكبر إمكانية لإمتصاص أيون السيزيوم وأبلغت مجموعة أخرى من الباحثين عن تحضير محفزات زيوليت مسامية ZXM-5 بإستخدام طرق الترشيح القلوي وتحلية المياه وبإستخدام الهيدوكسيدات العضوية.وفقا لنتائج التي تحصلو عليها، كان إنحلال السيليكون في هيدروكسيدات رباعي الكيل الأمونيوم ابطا بكثير مما هو عليه في هيدروكسيد الصوديوم، مما يؤدي عملية إزالة المعادن قابلة للتحكم بدرجة كبيرة وبالتالي إنتاج جودة مختلفة من الزيوليت ولهذه الطريقة فائدة رئيسية وهي الحصول على منتج فعال للغاية إلا وإنها تعاني غالبا من الحاجة إلى multistepa، ومكلفة مما تحتاج إلى التغلب عليها في المستقبل.



الشكل رقم (I-8): تمثيل تخطيطي لتحضير الزيوليت عبر الطريقة القلوية.

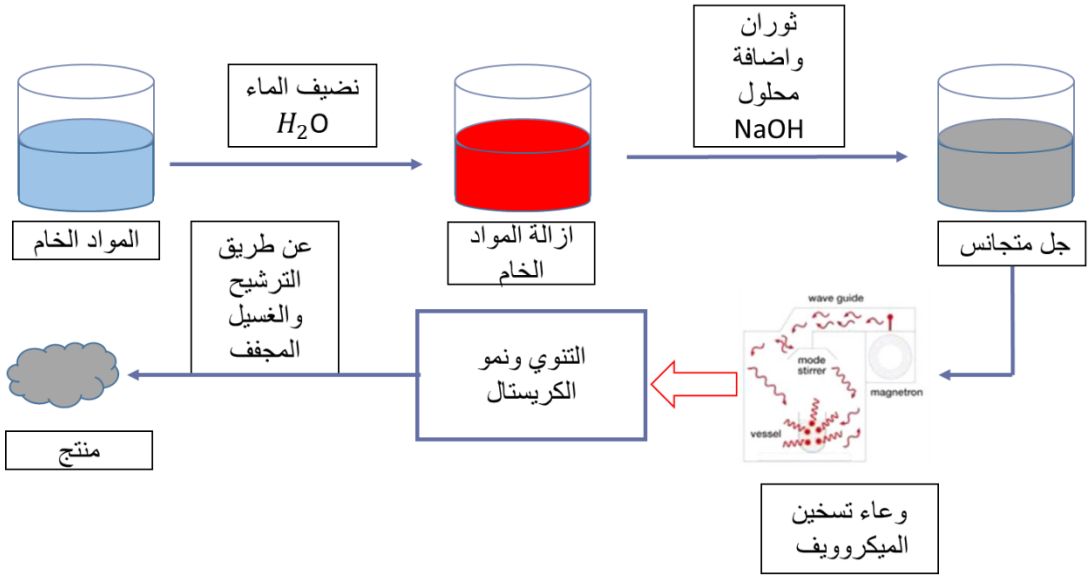


الشكل رقم (I-9): تمثيل تخطيطي لطريقة الترشيح القلوي لتحضير الزيوليت.

I-2-6-4-طريقة الميكروويف:

لتحضير الزيوليت يتم إستخدام إشعاع الميكروويف بعد تسخينه بتقنية سريعة وفعالة في إستخدام الطاقة، من مزايا الميكروويف إنها تعطي وقت معين وهذا يؤدي الى صغر حجم الجسيمات مما ينتج زيوليت عالي النقاوة

من العوامل المؤثرة على الميكروويف هي: SiO_2/Al_2O_3 النسبة المولية (Si/Al) القلوية، الطول الموجي الناتج من mag-netron وقت التبلور ودرجة الحرارة في عدة حالات يتم تركيب الزيوليت بمساعدة الميكروويف بالإقتران مع طرق أخرى مثل: الحرارة المائية، الحرارة المذابة، الحرارة الإيونية



الشكل رقم (I-10): تمثيل تخطيطي لطرق الميكروويف لتركيب الزيوليت.

I-2-6-5-طريقة الطاقة فوق الصوت:

تستخدم الموجات فوق الصوتية على نطاق واسع في الكيمياء الاصطناعية وهي فرع من الكيمياء. ولها تاثيرات كبيرة في أنواع مختلفة مثل من المواد الغير متبلورة أو البلورية وتفاعلات البلمرة، بحيث تلقى إهتمام كبير في مجال تحضير الزيوليت وهذا نظرا لتأثيرات الكبيرة عن التبلور ومزاياها بسيطة جدا وسريعة التفاعل ولا تحتاج الى أي مرافق، ومعدل نمو بلوري عال

لتحديد نوع وخصائص الزيوليت الناتج، ومن العوامل الرئيسية هي درجة الحرارة والوقت، والنسبة المولية لمواد المتفاعلة [25].

I-2-7-معايير الزيوليت:

نظرا للخصائص المتنوعة للزيوليتات جعلتها تمتلك أهمية كبيرة وقد تم تصنيفها بجدارة صديقة البيئة في مجالات كثيرة منها الزراعة والصناعة ومن أهم إستعمالاتها:

I-2-7-1-إستعمال الزيوليت في الزراعة:

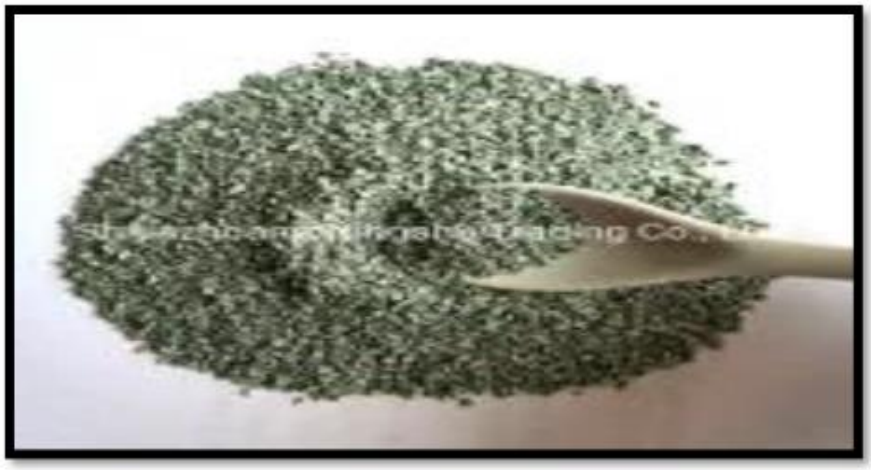
يستعمل الزيوليت في عدة مجالات منها الأسمدة وتربية الحيوانات

كأسمدة طبيعية لتخصيب التربة

تتمثل المزايا الأساسية لإستعمال مادة الزيوليت من نوع كلينو بتيلوليت المضافة إلى الأسمدة في التأثير المفيد للأحتفاظ بالمغذيات في التربة [26]. يعمل الزيوليت على تثبيت الأمونيا الناتجة في التربة ويغنيها بالأزوت ويرجع ذلك لقدرته على التبادل الشاردي، فهو يستعمل كأسمدة. يضاف الزيوليت لتربة فيؤدي إلى تخصيبها ويتميز مركب الزيوليت بقدرته على إحتفاف التربة بالماء [27]. تخزين كميات كبيرة من المياه وهذا راجع الى المسامية العالية [26]. كما تؤدي إضافة الزيوليت للتربة الطينية إلى تحسين بنية ورفع نفوذيتها. تعمل على تماسك التربة الرملية وتقليل من إستهلاك الأسمدة الكيميائية، وحماية المياه الجوفية من التلوث بالنتروجين والبوتاسيوم[27].

. السيطرة على الروائح

يستعمل الزيوليت على سيطرة غازات نشادر والرطوبة التي تزداد في أماكن تربية الحيوانات والمسالخ مصانع الاغذية المعلبة، التي تعمل على إيقاف رائحة الأمونيوم الكريهة المتصاعدة من الحظائر[28].



الشكل رقم (I-11): زيوليت طبيعي لتحكم في روائح [29].

. تغذية الحيوانات

لقد دخل الزيوليت حديثا في مجال تغذية الحيوانات، حيث أجريت العديد من التجارب الناجحة من عام 1965م في اليابان لإستعماله كملحق لتغذية الدواجن والمواشي.

أدت تغدية الحيوانات بالزيوليت إلى تحسين نوعية اللحم وزيادة كمية البيض وكميات الحليب، هذه التغذية قلصت من الاسهال وأمراض عسر الهضم لدى الحيوانات. كما ثبت أن الحيوانات يزداد وزنها بنسبة 20%مقارنة بالحيوانات التي لايدخل في تغذيتها زيوليت، أن أبرز الحيوانات المتغذية على الزيوليت أقل رائحة نتيجة إمتصاص الأمونيا من الفضلات والبقايا وهذا أدى إلى إنخفاض نسبة الوفيات [15].

الشكل رقم (I-12): مسحوق زيوليت طبيعي للتغذية[29].

I-2-7-2-مجال الصناعة:

.الصناعة البتروكيميائية:

إستعمال الزيوليتات على نطاق واسع كمحفزات في الصناعات البتروكيميائية، إذ يعمل الزيوليت في هذا المجال على حبس الجزيئات في فراغات ضيقة مما يسبب في تغيير تركيزها وبالتالي زيادة فاعليتها كما يستعمل أيضا في عمليات التكسير الهيدروجيني والتى يتم فيها استخدام الهيدروجين المتكون من الزيوليت عن طريق التبادل الأيوني في صورة أحماض قوية صلبة لتيسير التفاعلات المحفزة بالأحماض [28].

كما أن الزيوليت يدخل في عدة صناعات أهمها ما يلي:

صناعة المطاط البلاستيك.

صناعة الأسمنت الأبيض والأسمنت البوزلاتي خفيف الوزن.

صناعة تكرير النفط كوسيط.

صناعة سوائل الحفر.

الشكل رقم (I-13): الزيوليت لصناعة البيتروكيميائية [29].

I-2-7-3-مجال الطب:

أجريت العديد من البحوث والتطويرات على إستعمالات الطبية للزيوليتات وخاصة الأصناف أهم تلك الإستعمالات ما يلي:

الزيوليت قادر على إزالة المعادن الثقيلة في الدم. وهذا له أهمية كبيرة في تجنب الإصابة بالسرطان والعديد من الأمراض الأخرى لجسم الانسان.

تستخدم الزيوليتات في أنظمة تكثيف الأوكسجين القائمة على الزيوليت الإنتاج الأوكسجين الطبي.

يستخدم الفياسبايت في فصل نيتروجين النشادر من سوائل غسيل الكلى.

يستحدم الكلينوبتيلوليت كعامل لمعادن في معاجين الأسنان المحتوية على الفلوريد.

تحتوي بعض الضمادات المستخدمة لوقف نزيف الدم الحاد على زيوليت محمل بالكالسيوم والذي يكون موجود في طين الكاولين [28].

ملاحظة:

الزيوليت قوي جدا لدرجة أنه قادر على طرد الأدوية والمضادات الحيوية أو حتى العلاج الكيميائي من الجسد كما أنه قد يتسبب في فقدان العلاجات الأخرى لتأثيرها، لأن الزيوليت يبطل تأثيرها، لذا من المهم جدا إستشارة الطبيب قبل تناول هذا المكمل [29].

الشكل رقم (I-14): فولفيك الزيوليت

الشكل رقم (I-15): نانو الزيوليت في كبسولات

الشكل رقم (I-16): Ultra الزيوليت السائل 1-اوقية (ML30)[30].

I-2-7-4-مجال البناء:

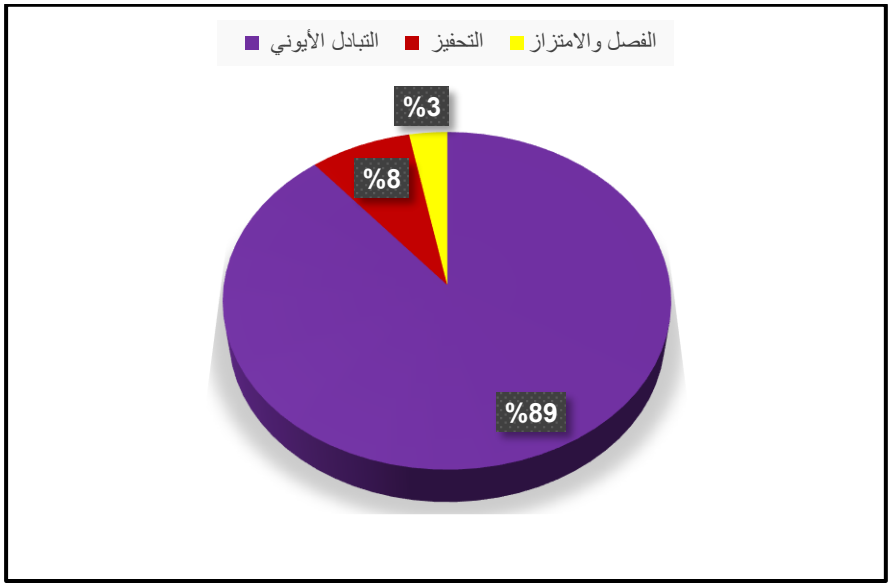
بدأ تطوير الزيوليت في ألمانيا سنة 1990كمواد مضافة الإنتاج الخرسانة المسلحة، وذلك لتقليل مستويات درجة الحرارة خلال الصناعة [28].

تعد الخرسانة من أهم مواد البناء في العصر الحديث، وهي مادة تتكون من (الأسمنت والرمل والماء) ولديها أهمية كبيرة في البناء بسبب خصائصه المكانيكية والفزيائية، أما عن الخرسانة المسلحة فهي تدعم بالحديد على الرغم من فوائدها إلا أن لها عيوب تتمثل في (الإنكماش، التآكل) [31].

كما إستعمل البنائون الزيوليت كمنظفات حديثة، لإزالة أيونات الماغنسيوم والكالسيوم من الماء المستعمل في الغسيل وذلك لمنع ترسبها على الأسطح، كما إستخدمت البولي فوسفات فيما سبق لي نزع الترسب ولكن بعد دراسة تم كشف أنه ضار للبيئة وإستخدم الزيوليت الصناعي بدل منه لعدم وجود أي تأثيرات ضارة على البيئة [28].

الشكل رقم (I-17): زيوليت لصنع الاسمنت [29].

وكما يستخدم الزيوليت على نطاق واسع في تطبيقات عدة مثل: التحفيز، الإمتزاز والفصل، التبادل الإيوني. كما هو موضح في الشكل، ويتم تقسيمها الى ثلاث فئات:



الشكل رقم (I-18): مجالات إستخدام الزيوليت[32].

التحفيز: يكون النشاط التحفيزي للزيوليت ناتج على مجموعات الهيدروكسيل السطحية وطبيعة الكاتيون المتبادل ودرجة حرارة التفاعل. [33]

في الواقع يحدث تناسب معين بين النشاط التحفيزي وأحد المعلمات الثلاثة التالية: حموضة البروتون، طبيعة الكاتيون المتبادل، درجة حرارة التنشيط بحيث يحدث التفاعل لعدم تناسق الطور الغازي بشكل عام بين درجة حرارة تتراوح من 350 الى 500 درجة مئوية. [34]

الإمتزاز والفصل: يستعمل الزيوليت الطبيعي والصناعي في معالجة الإمتزاز والفصل، لخصائصه الزيوليت في مسامها أنها ثلاثية الابعاد [21].

التركيب الكيميائي يسمح بتنوع بناء مواد ذات إمتصاص إنتقائية تتعلق بمركب معين، وللإشارة إلى الزيوليت يستخدم مصطلح <<المنخل الجزئي >>مما يمكنه الفصل بين الجزيئات مختلفة الحجم والطبيعة، في إنتاج الأكسجين الطبي من الهواء. [35،36]

التبادل الأيوني: الزيوليت يعتبر من المبادلات الأيونية والتي تعرف على أنها مواد صلبة قادرة على أخذ الأيونات المشحونة من المحلول وإطلاق كمية مكافئة من الأيونات الأخرى في المحلول [36].

I-3-السيراميك:

I-3-1-تعريف السيراميك (خزفيات):

السيراميك وكما يعرف أيضا بأسم الخزف يعتبر أحد أقدام المواد التي عرفها الأنسان، اشتق من الأسم الأغريقي كيراميكوس ويعرف من الناحية التقليدية بأنه مواد ذات طبيعة طينية أو غضارية، عند مزجه بالماء يعطينا عجينة سهلة التشكيل وتصبح ذات بنية كثيفة وصبلة بعد معالجتها بحرارة عالية [37] وهي عبارة على مواد صلبة غير عضوية وغير معدنية ويتم الحصول عليها غالبا بالمعالجة الحرارية[38] .

I-3-2-أنواع السيراميك :

تنقسم المواد الخزفية إلى قسمين هما خزفيات تقليدية وخزفيات حديثة.

I-3-2-1-السيراميك التقليدي

يعرف بفن صناعة الفخار تتمثل عادة في سيليكات الالمنيوم المشتق من مواد اولية طبيعية[39]، حيث يتم استخدام الصلصال او الغضار مع الماء وتشكيله ثم تعريضه للتسخين، وتكون نسبة الطين تتروح بين 20 و100%مثل الكاولان والفيلدسبار والكوارتز...الخ [40،41].

I-3-2-2-السيراميك الحديث أو التقني

السيراميك الحديث عبارة عن مركبات معدنية أو شبه معدنية (SiC،BeO،ZnO وAlN) نقية بشكل أساسي ويتم الحصول عليها في أغلب الأحيان عن طريق المعالجة الحرارية أوالكيميائية،ومقارنة بالسيراميك التقليدي أن السيراميك الحديث لديه خصائص مذهلة، فهو يدخل في الكثير من التطبيقات التكنولوجية المتعددة مثل الميكانيك....والكهرو تقنية ولإلكترونيك...الخ [40،42،43].

I-3-3-الطبيعة الكيميائية للسيراميك

المواد الخزفية هي مواد صلبة ذات بنية بلورية لا بلورية وهي عبارة عن مركبات معدنية أوغير معدنية ذات بنيات مختلفة، تشمل أبسط البنيات على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي وتتشكل عند درجات حرارة عالية [44،45].

I-3-4-خصائص السيراميك

تم تلخيص أهم الخصائص في النقاط التالية

I-3-4-1-خصائص الروابط الكيميائية

من أهم مايميز الخزفيات عن باقي المواد الصلبة هي الروابط الكيميائية القوية بين الذارت فهي حريصة على تماسك المواد وتحدد خصائصها وتصنيفها ولها رابطة قوية ذات طبيعة تكافؤية أوأيونية [46].

I-3-4-2-خصائص الحرارية

تستخدام الخصائص الحرارية في العديد من المجالات الحرارية كاعوازل نتيجة الغياب الشبه تام للإلكترونات الحرة، فهي قادرة على تحمل دراجات حرارة عالية جدا قد تصل أكثر من 2000 درجة مئوية [47].

I-3-4-3-خصائص الميكانيكية

تصنف المواد السيراميكية على أنها روابط كميائية قوية وهي لاتسمح بحدوث إنزلاق للمستويات المنتظمة بالنسبة لبعضها البعض، تتميز بالمواد القصفة ولديها قيما عالية من معاملات المرونة مقارنة بالمعادن الأخرى [48].

I-3-4-4-خصائص الضوئية

للخزفيات ألوان مختلفة بسبب الأيونات الموجودة فيها، مثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة هو عديم اللون ويتلون بالأحمر بإضافة كمية ضئيلة جدا من أكسيد الكروم [49].

I-3-5-تطبيق مواد سيراميكية لتصنيع الزيوليت:

يمتاز الزيوليت المحضر من مواد سيراميكية بخصائص فريدة تجعلها مفيدة في مجموعة واسعة من التطبيقات. تتضمن هذه التطبيقات تنقية المياه، حيث يمتلك الزيوليت القدرة على امتزاز الملوثات العضوية والفلزية. كما يمكن استخدام الزيوليت المحضر من مواد سيراميكية كمحفز في التفاعلات الكيميائية المختلفة في صناعات البتروكيماويات والكيمياء العضوية

تم تطوير طرق فعالة لتحضير الزيوليت من مواد سيراميكية مختلفة. توفير مصادر متنوعة لتحضير الزيوليت وتحسين كفاءة عملية التحضير هما عاملان أساسيان يلعبان دورًا هامًا في تطوير هذا المجال.

I-4-الخاتمة

من دراستنا حول الزيوليت، تعرفنا على أن للزيوليتات خصائص عدة وفريدة بسبب تمتعها بمجموعة من الهيدروكسيدات ولها مسامية محددة وحمضية السطح التي تتوفر عليها في هياكلها ولها أيضا خصائص فيزيائية وكيميائية، وقد أظهرت أهميتها في العديد من الميادين وقد تم تصنيفها بجدارة على أنها صديقة للبيئة، ولها إستعمالات كبيرة في مجال الصناعة مما يجعلها ذات قيمة في سوق العالمية.

الفصل الثاني

دراسة أهم المقالات العلمية في تحضير الزيوليت

II-1-البروتوكول التجريبي حول تحضير الزيوليت

تحضير الزيوليت انطلاقا من المواد السيراميكية

المواد المستعملة:

1. الكاولين.
2. هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) .
3. ماء مقطر.

الوسائل المستعملة:

-جهاز الموجات فوق الصوتية.

-جهاز الطرد المركزي.

-الفرن.

طريقة العمل:

إعتمدنا على مخطط فريق البحث مقالة (الكاولين).

1. تنقية الكاولين الخام: يتم تنقيته باستخدام طرق الفصل الميكانيكية مثل الترسيب وتعليق الموجات فوق الصوتية والفصل المغناطيسي.

2. تكليس الكاولين: يتم تكليسه (المعالجة الحرارية) عند درجة حرارة°600C لمدة3ساعات.

3. المعالجة القلوية: يتم إجراء المعالجة القلوية باستخدام محلول NaOH بتركيز3mol/l، وذلك بالتحريك عند درجة حرارة °50C لمدة ساعة.

4. تحضير الجل: في حالة تحضيرالطريقة الحرارية المائية، يتم خلط الكاولين المكلس مع الماء والتحريك عند درجة حرارة °50C لمدة ساعة لتشكيل الجل.

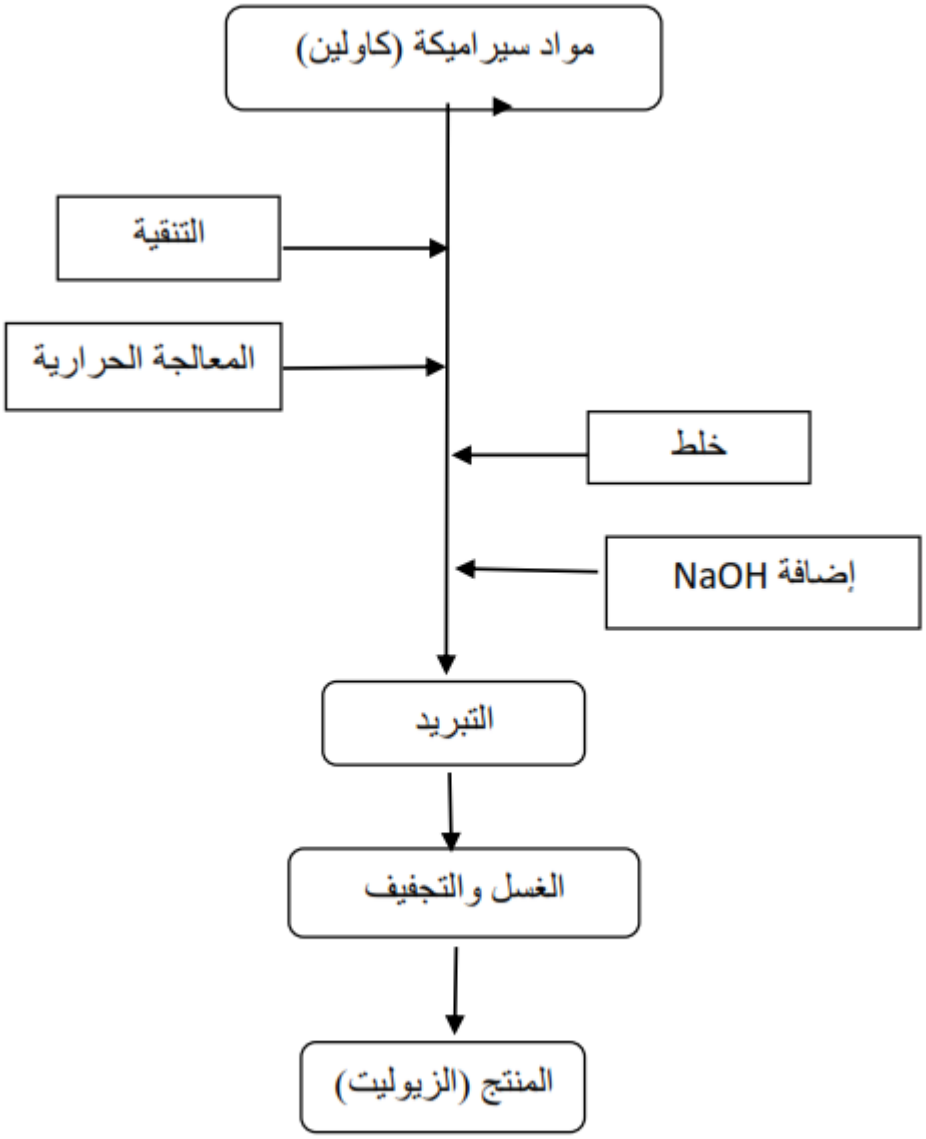
5. تقديم الجل للتقدم: يتم تقديم الجل المتكون للتقدم عند درجة حرارة الغرفة في حالة ساكنة لمدة زمنية معينة (تسمى "تقديم الجل").

6. تبلور الزيوليت: يتم تبلوره عن طريق تعريض الجل المتقدم لدرجة حرارة 100C° لمدة 3ساعات .

7. تصفية وغسل الخلائط: تتم عملية تصفية خلائط التفاعل وغسلها بالماء المقطر لإزالة القلويات الزائدة حتى ينخفض الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول إلى أقل من 10.

8. تجفيف العينات: تتم وضع العينات في الفرن وتجفيفها لمدة 18ساعات عند درجة حرارة 80C°.

مخطط لتحضير الزيوليت بمواد سيراميكية (كاولين)



تعذر إنجاز العمل التطبيقي ولذلك قمنا بتقديم مجموعة من المقالات التي قام بها باحثين مختلفين خلال السنوات السابقة التي تتناول تحضير الزيوليت من مواد سيراميكية ومواد مختلفة.

II-2- مقالات علمية:

II-2-1-المقال 1:

سنة 2014، قام الباحث Chao Chen وزملائه، في هذا المقال العلمي بإلتقاط ثاني أكسيد الكربون باستعمال زيوليت X13المحضر من البنتونيت.

البنتونيت هو نوع من الصخور الرسوبية ذات الأصل البركاني، يحتوي البنتونيت على تراكيز عالية من العديد من المعادن والمركبات الكيميائية مثل السيليكا والألومينا، تم الحصول عليه في هذه الدراسة من مدينة شينيانغ في مقاطعة خنان بجمهورية الصين الشعبية.

تهدف المقالة إلى تقييم استخدام زيوليت X13 لمحضر من البنتونيت في عملية ادمصاص ثاني أكسيد الكربون .(CO_2) تمت دراسة خصائص الزيوليت X13 وأظهرت نتائج التحليل وجود مساحة سطحية عالية وحجم مسام صغير، بالإضافة إلى أداء ممتاز في التقاطCO_2 يعتبر استخدام البنتونيت في تحضير زيوليت X13اتقاط CO_2 يعتبر طريقة مثالية للاستفادة الكيميائية من مصادر البنتونيت بسبب تكلفتها المنخفضة وتوفرها العالي.

في هذه الدراسة تم تحضير زيوليت X 13من البنتونيت، يتم خلط البنتونيت مع مسحوق هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بنسبة وزنية 1.4/1 بعد ذلك، تم طحن المزيج الناتج للحصول على خليط متجانس ثم اذابته في درجة حرارة 600C° لمدة 6 ساعات بعد الذوبان، تم تبريد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة وطحنه للحصول على مسحوق ناعم، ثم تم خلط المسحوق الناعم مع الماء بنسبة وزنية 4/1 مع التحريك القوي لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة وفي الاخير تم تقديم المزيج في فرن عند درجة حرارة 80 C° لمدة 12 ساعة ثم تصفية المنتج الصلب المحصول وغسله بالماء المقطر وتجفيفه طوال الليل.

بعد تحضير الزيوليت وتحليله حيث تبين أنها تتمتع ببنية مساحية متبلورة عالية الجودة مع مساحة سطحية BET تبلغ 688 متر مربع/جرام. في درجة حرارة°25C وضغط 1bar، وقد أظهرت النتائج التجريبية قدرة هذا المركب في إدمصاص ثاني أكسيد الكربون(211 ملغ/جرام) مع انتقائية عالية تجاه غاز النيتروجين(CO2/N2 = 37) . وكما بينت سرعة امتصاص سريعة وأداء مستدام في عمليات إمتصاص وإمتزاز ثاني أكسيد الكربون من خلال هذه الدراسة تبين أن إستخدام البنتونيت الذي يتوفر بتكلفة منخفضة وبكميات كبيرة في تحضير زيولايت X13 يمكن أن يكون وسيلة مرغوبة لاستخدام الموارد البنتونيتية بصورة كيميائية لإمتصاص ثاني أكسيد الكربون في المستقبل.

نتيجة تنفيذ هذه الخطوات هي تحضير زيولايت X13 إنطلاقا من البنتونيت، يتميز الزيوليت المحضر بتركيبته البلورية العالية النقاء وهيكله المسامي المنتظم. وكنتيجة لذالك قاموا باختبار هذه المادة لإدمصاص غاز ثاني اكسيد الكربون كما يمتلك الزيوليت X13 القدرة على إمتصاص ثاني أكسيد الكربون (CO2) بكفاءة عالية .بالإضافة إلى ذلك، تشير هذه النتائج إلى أن إستخدام البنتونيت في تحضير زيولايت X13 يمكن أن يكون وسيلة مرغوبة وفعالة لإمتصاص ثاني أكسيد الكربون والإستفادة الكيميائية من موارد البنتونيت في المستقبل[50].

II-2-2-المقال 2:

الباحث Jing-Quan Wanga وزملائه قاموا في عام 2014، بتحضير الزيوليت من نوع A انطلاقا من الكاولين الطبيعي وذلك بتطوير طريقة جديدة .

الزيوليت A هو نوع من المواد الكيميائية ذات البنية البلورية المسامية وهي تتميز بمسام صغير وهيكل شبكي منتظم، يتكون من عناصر الألومنيوم والسيليكون والأكسجين، ويتم تصنيعه صناعيًا.

هدف المقال هو تقديم طريقة جديدة لتصنيع زيوليت A بدرجة نقاوة عالية باستخدام طريقة الهيدروترمل، انطلاقا من الكاولين الطبيعي بدون الحاجة إلى عملية التكليس التقليدية. هذا الأسلوب الجديد في التحضير يهدف إلى تحقيق أكبر تحكم في حجم وشكل الجسيمات المنتجة، وتحسين خصائص المنتج النهائي مثل النقاء وقدرة التبادل الكاتيوني .بالإضافة إلى ذلك، إزالة معادن الشوائب الشائعة في الكاولين الطبيعي.

الجدول رقم (05) بفضل هذه الطريقة الجديدة، يصبح بإمكاننا استخدام الكاولين ذو الجودة المنخفضة في عمليات التصنيع ومن المتوقع أن تساهم هذه الطريقة في تحسين كفاءة إنتاج الكاولين، مما يمكننا من الاستفادة الأمثل من الكاولين ذو الجودة المنخفضة.

الجدول رقم (05): التركيب الكيميائي والمعدني لمادة الكاولين الخام

أكاسيد	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	H_2O	المجموع
wt%	49.64	35.29	2.72	0.27	0.22	0.20	0.11	0.03	11.52	100
المعادن	الكاولين	موسكو	كوارتز	الفلسبار	اخرون					المجموع
wt%	69.7	18.7	6.8	3.2	1.6					100

تم بدء الخطوة الثانية بتشتيت المواد الصلبة من الخطوة الأولى في الماء بواسطة التحريك القوي، تلاها ذوبانها في 60ml من حمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز 0.2mol لمدة نصف ساعة تحت التحريك عند درجة حرارة الغرفة. تم تصفية الشوائب غير القابلة للذوبان، واستعادة محلول شفاف. تمت توصيفها بواسطة تحليل تشتت الأشعة السينية (XRD) تم تحديد نسبة تفاعل الكاولين حسب الجدول التالي:

الجدول رقم (06): إذابة الكاولين تحت المعالجات الحرارية المائية المختلفة

الهضم القلوي المائي الحراري(لمدة 3ساعات)			ترشيح (0.2M HClفي 25°C لمدة 30 دقيقة)	
درجة الحرارة	NaOH	المنتج	بقايا	تحلل الكاولين
190C°	1M	C, M, Q, K	M, Q, K, F	56.2%
190C°	2M	C, M, Q, N, P	M, Q	73.0%
190C°	3M	C, M, Q, N	M, Q	77.4%
190C°	4M	C, M, Q, N, S	M, Q	78.1%
190C°	1M	C, M, Q, K	M, Q, K،	60.8%
190C°	2M	C, M, Q, N	M, Q	82.0%
190C°	3M	C, N	M, Q	88.5%
190C°	4M	C, N	-	99.9%

اختصار K: يدل على الكاولين؛ M: المسكوفيت؛ Q: الكوارتز؛ F: الفلسبار؛ N: هيدرات التيفلين؛ C: هيدروكسي كانكرينيت؛ S: سوداليت؛ P:زيوليت P.

الخطوة الثالثة، تم أخذ المحلول المرشح وتم تعديل درجة الحموضة إلى pH = 7 باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) مع التحريك. ينتج من هذه الخطوة ترسيب هلام أبيض تم ترشيح الهلام الأبيض الناتج وتم توصيفه بإستخدام تقنية التحليل بالأشعة السينية(XRD) .

ثم بعد ذلك يتم حل المادة الهلامية البيضاء التي تم الحصول عليها في محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 1.0M. وبعد ذلك يتم إجراء عملية التبلور الحراري عند درجة حرارة 90C° في أوتوكلاف من الفولاذ المقاوم للصدأ ومبطن بتفلون لمدة 3 أيام.

بعد إنتهاء عملية التبلور، يتم تصفية المنتج الصلب، وغسله بالماء المقطر لإزالة الشوائب. وأخيرا يتم تجفيف المنتج النهائي، لزيولايتA ، عند درجة حرارة 90C° لمدة 18 ساعة.

من خلال نتائج التحليل تبين أن الزيوليت المحضر من نوع A من الكاولين الطبيعي يمتاز بعدة مزايا مثل النقاوة العالية واستخدام المواد ذات الجودة المنخفضة، وقد تم تحسين خصائص المنتج النهائي. هذه النتائج تساهم في تطوير صناعة الزيوليت وتفتح أفاقًا جديدة لإستفادة من الكاولين ذو الجودة المنخفضة في تطبيقات متنوعة[51].

II-2-3-المقال 3:

بهدف دراسة تحضير نوعين من الزيوليت طبيعته A اجرى الباحث Lijalem Ayelea, عام 2017 بمقال حول هذا النوع انطلاقا من المواد الطينية ذات طبيعة كولينية .

هدف هذه المقالة هو دراسة تحضير الزيوليت A باستخدام الكاولين الخام من إثيوبيا وتطبيقه في إزالة الكروم الثلاثي ((Cr(III)) من مياه الصرف الناتجة من مصانع الدباغة.

تم إجراء توليف لمادة الزيوليت A بإستخدام كل من الكاولين الخام بإستخدام الطريقة الحرارية المائية والإنصهار القلوي في تنقية الكاولين الخام. تم تنقية الكاولين بإستخدام طريقة التنقية الفيزيائية التي تنطوي على طرق الفصل الميكانيكي مثل الترسيب وتعليق الموجات فوق الصوتية والفصل بواسطة جهاز الطرد المركزي.

تم حرق الكاولين أولاً عند درجة حرارة 600C° لمدة 3ساعات ثم تم إجراء المعالجة القلوية باستخدام 3mol/l من NaOH مع التحريك عند درجة حرارة50C° لمدة ساعة واحدة. بالنسبة للتركيب الذي ينطوي على طريقة انصهار قلوي؛ تم (1.25g) مزج الكاولين الخام مع (1.5 g) من NaOH لمدة30 دقيقة ثم تم تفحيمها عند درجة حرارة 600C° لمدة ساعة واحدة. بعد ذلك طحن المنتج المفحم ومزجه مع 12.5mlمن الماء والتحريك عند درجة حرارة 50C°لمدة ساعة واحدة لتكوين الجل. في كلتا الطريقتين، يتم تعريض الجل المتكون عند درجة حرارة الغرفة في ظروف ثابتة تليها تبلور لمدة 3ساعات عند 100C°. ثم قاموا بتصفية خليط التفاعل وغسله بالماء المقطر لإزالة الشوائب الزائدة حتى أن درجة الحموضة المرشحة انخفضت إلى أقل من 10.ثم تم تجفيف العينات في الفرن طوال الليل عند درجة حرارة 80C°.

وفي الختام، تم تطبيق الزيوليت المحضر في إزالة الكروم الثلاثي من المياه الملوثة وقد بينت النتائج بأن هذا المنتج له القدرة العالية على تبادل الكروم الثلاثي وإزالته بشكل فعال، كما يتميز الزيوليت بخصائص مثل وحدة جسيماتها المنتظمة وقدرتها المحسّنة على تبادل الكاتيونات وبالتالي يمكن أن يكون للكاولين الخام دور هام في تحقيق الاستدامة البيئية وتحسين فعالية معالجة مياه الصرف [52].

II-2-4-المقال 4:

في سنة 2017اجرى الباحثRaquel de Andrade Bessa وزملاؤه دراسة حول تحضير الزيوليتA و Pبإستخدام الكاولين كمصدر رئيسي للسيليكا وأكسيد الألومنيوم.

يتناول هذا العمل تقييم فعالية مركب الزيوليتA و Pمع الجسيمات النانوية المغناطيسية المستندة إلى الكاولين كمنقيات للماء بهدف تخفيف صلابة المياه، حيث تم التركيز على قدرة هذه المواد على إزالة المعادن الثقيلة والشوائب الأخرى من المياه وتحسين جودتها.

في هذه الدراسة، قاموا بتحضير مركبات زيوليتA و Pبجسيمات الحديد المغناطيسية (المغنتيت). ولتحقيق ذلك، تمت معالجة الكاولين سابقًا عند درجة حرارة 600C° لمدة ساعتين لتحويله للميتاكولين منتج أكثر استجابة ونشاطًا.

تم تحضير زيوليت A بالطريقة الحرارية المائية باستخدام جل عن طريق خلط 1.00g من الميتاكاولين مع 12ml من NaOH بتركيز $2.8mol.l^{-1}$ ثم نقل الهلام الأولي إلى محضن ضغط تحت الحرارة وبشروط ساكنة في وعاء من الفولاذ المقاوم للصدأ المبطن بالتفلون، وتم تبلوره عن طريق المعالجة الحرارية تحت ضغط ذاتي وشروط ساكنة عند درجة حرارة 100C°لمدة4ساعات ثم تم غسل المنتج الناتج الصلب عدة مرات بالماء المقطر حتى الحصول على قيمة ثابتة للرقم الهيدروجيني (pH) وتجفيفه عند درجة حرارة 80C° لمدة 18ساعه .تم تحضير زيوليت Pبنفس الطريقة السابقة ولكن باستخدام الجل المسبق المحضر بخلط 1.09g من الميتا كاولين مع 2.07g منNa_2Si_3 و20ml من NaOH بتركيز $0.98mol.l^{-1}$.تمت عملية التبلور عند درجة حرارة 100C° لمدة48 ساعة . ثم غسل المنتج وتجفيفه وذلك بنفس الطريقة في تحضير زيوليت A .حيث تم تحضير الجسيمات المغناطيسية عن طريق ترسيب أيونات الحديد الثنائية (Fe^{2+}) بواسطة تفاعل ترسيب/أكسدة جزئية. في هذه التجربة تمت إضافة المحلول ببطء عن طريق تقسيمه إلى كميات 5ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)بتركيز $2.5mol.l^{-1}$ إلى 100ml إلى محلول كبريتات الحديد المميهة

$FeO_4 .7H_2O$ بتركيز $0.065 mol.l^{-1}$، وذلك باستخدام كميات قدرها 250ml في فترات زمنية تبلغ 30s بواسطة التحريك الميكانيكي عند درجة حرارة 50C° تم فصل الجسيمات الصلبة باستخدام مغناطيس، ومن ثم تم غسلها بالماء المقطر والأسيتون. تم تحضير المركبات بواسطة مزج الزيوليت والجسيمات المغناطيسية بنسبة كتلية1/3، وتفتيتها وتشتيتها في ماء مقطر عند درجة حرارة 80C° لمدة ساعة واحد.

وفي الاخير نستنتج انه يمكن استخدام الكاولين في تحضير الزيوليتA و Pبواسطة الطريقة الحرارية المائية هذه الطريقة فعالة وناجحة لا تؤثر في شكل وخصائص الزيوليت وجسيمات المغنيت عند دمجهما معًا في شكل مركبات.من خلال النتائج تم تحقيق كفاءة عالية في إزالة الشوائب وتليين المياه باستخدام المركبات الزيولايتية المغناطيسية بالإضافة إلى ذلك، تمت ملاحظة أن الطريقة المستخدمة لتحضير المركبات اقتصادية وفعالة، مما يجعلها بديلاً جيدًا لتطبيقات تنقية المياه .هذه النتائج تؤكد إمكانية استخدام هذه المواد والمركبات في تحسين جودة وتنقية المياه [53].

II-2-5-المقال 5:

في سنة 2020 أنجزMirella Noviello وفريق بحثه مقال حول استخدام مواد الزيوليت الاصطناعي المصنوع من الزجاج المعاد تدويره ولفائف الالمنيوم المستعملة في تغليف الأغذية، حيث تهدف إلى تحسين الخمور وتطوير جودتها.

تهدف هذه الدراسة إلى إستخدام مواد التعبئة والتغليف من بقايا الزجاج والألومنيوم في عملية إعادة التدوير وتحويلها إلى مواد زيوليتية.

تم الإكتساب على الزجاج والألمنيوم من جمع النفايات الصلبة بشكل منفصل. يشتق الألمنيوم من علب المشروبات الغازية التجارية والزجاج من الزجاجات الشفافة العديمة لون، ويمكن تصنيف الزجاج كـ "الزجاج العادي" بينما يمكن تصنيف الألمنيوم كسبيكة الألمنيوم والمنغنيز، حيث يتكون بشكل رئيسي من الألومنيوم (97 ٪) والمنغنيز (1.4 ٪). تم قص علب الألمنيوم إلى قطع بحجم تقريبي $1cm^2$باستخدام مقص . ثم تم سحق زجاج مبدئيًا إلى قطع كبيرة، ثم تم طحنها باستخدام كسارة الفكPulverisette1 ،وأخيرًا تم تمريرها عبر غربال بحجم2mm.

تم الحصول على زيوليت الصوديوم (Zeo-Na) وزيوليت البوتاسيوم (Zeo-K) باستخدام إجراء معدل قليلاً لزيادة كمية المادة الزيوليتية المنتجة، تم وضع 43.75 g من قطع الألمنيوم في وعاء من البولي إيثيلين عالي الكثافة سعة 10Lبالإضافة إلى 7L من محلول قاعدي مركز (NaOH بتركيز 2.5M لـ KOH - Zeo-Na)، أو محلول KOH بتركيز 5M لـZeo-K. .بعد ساعتين من التفاعل يتوقف الفوران الأولي ويتم إغلاق وعاء، ويتم تركها عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24h. وبعد ذالك يتم ترشيح محلول الألمنيوم تحت الفراغ باستخدام ورق ترشيح من نوع1 Whatman® ، لإزالة البقايا العالقة بقطع الألمنيوم في المحلول. ثم نضيف 700gمن حبيبات الزجاج (قطرها أقل من2mm) إلى محلول الالمنيوم ثم نقوم بالتحريك لمدة ساعتين. تم وضع الوعاء في الفرن عند درجة حرارة 60C° لـZeo-Na ، أو 90C° لـZeo-K ، لمدة 7 أيام، مع التحريك يوميًا لمدة 5دقائق بإستخدام خلاط. بعد إنتهاء فترة التفاعل تم تبريد عينات-Zeo Na و Zeo-Kإلى درجة حرارة الغرفة، ثم تم عصرها في الطرد المركزي عند سرعة دوران

5500 لفة في الدقيقة لمدة15دقيقة، تم التخلص من السائل العلوي لإزالة القطع المكسورة من الزجاج الخشن والتي تم إعادة استخدامها في عمليات التوليف الجديدة.

تم إستخدامها بهدف تقليل مستويات الضوء الذي ينبعث من المادة الحساسة للضوء المعروفة بإسم الريبوفلافين ومنع تغير طعم النبيذ الذي ينتج عن التعرض للضوء في النبيذ الأبيض والوردي. تبين أن كلا المادتين قادرتين على إزالة الريبوفلافين جزئيًا خلال اختبارات التعليق والترشيح. كانت إزالة الريبوفلافين أكثر فاعلية وأسرع في اختبارات الترشيح مقارنة باختبارات التعليق باستخدام نفس الكمية النسبية من مواد الزيوليت. أظهرت النتائج بأن فعالية Zeo-Na أكثرمن Zeo-K تجاه مواد الريبوفلافينية. واستخدامها قد يقلل من مخاطر عدم استقرار التارتارات في النبيذ. مع ذلك بينت الدراسة ان الكمية المطلوبة من مادة الزيوليت لتقليل تركيز الريبوفلافين هي دون الحد الأدنى المقبول (80-100 ميكروجرام/لتر). وقد أكد الباحثون أنه ينبغي بذل المزيد من الجهود من أجل زيادة بلورة المواد الزيوليتية المصنعة من المواد المسترجعة من عبوات المشروبات الغازية والأغذية .لتقليل المواد المضافة الى النبيذ لمنع ظاهرة التكلس [54].

II-2-6-المقال 6:

في هذا المقال تم تحضير زيوليت البوتاسيوم باستخدام رماد قشور الارز، من خلال ابحاث Camila Gomes Flore وزملاؤها سنة 2021.

حيث كانت طريقة التحضير وفق المخطط التالي: تم الحصول على رماد قشور الأرز من شركة Coradini Food located في البرازيل كمصدر للسيليكون في دراسة تحضير الزيوليت .

تمت عملية تصنيع الزيوليت عن طريقة المعالجة الحرارية المائية (الهيدروترمل) حيث تم اذابة 12g من $NaAl_2$و 22.5g من KOH في 76ml من الماء، ثم تمت اضافة 38g من قشور الأرز مع التحريك التدريجي باستخدام عصا زجاجية بعد ذلك وضع هذا المزيج النهائي في مفاعلات الأوتوكلاف ذات الغلاف الخارجي من الفولاذ المقاوم للصدأ وحاوية بولي تترافلورو إيثيلين (PTFE) الداخلية بسعة 180mlتم وضع هذه المفاعلات داخل الفرن عند درجة حرارة 100، 150 و°C 175 لمدة 8، 12 و24ساعة . ثم تم تبريد المفاعل وتصفيته ثم تم غسله بـ 200 ml بالماء المقطر، ثم الاحتفاظ بها في الفلتر، بدرجة حرارة °100C لمدة 12 ساعة .في الأخير قاموا بطحن المادة المجففة وغربلتها .

في هذه الدراسة، توصل الباحثون الى أنه يمكن تحضير زيوليت البوتاسيوم باستخدام المعالجة الحرارية المائية القلوية واستخدام رماد قشرة الأرز كمصدر للسيليكون. تبين أنه يمكن استخدام الماء والكيماويات التجارية في عملية التحضير، وتم تحسين ظروف التحضير للحصول على زيوليت نقي، كما وضحوا أيضًا أن زيوليت البوتاسيوم المحضر يمكن استخدامه كأسمدة للنباتات، وتم تحديد درجة الحرارة وزمن التفاعل المثالي، إن هذا البحث يعد تقدمًا مهمًا في مجال تحضير زيوليت البوتاسيوم، حيث يقدم طريقة بديلة للحصول على هذا المركب بكفاءة أعلى وبتكلفة أقل[55].

II-2-7-المقال 7:

قامت mouna sayehiوزملاؤها في سنة 2022 بحث حول استخدام الزيوليت المنتج من نفايات الزجاج وبقايا الالمنيوم لتطوير اغشية مركبات جديدة قابلة لتحلل الحيوي تعتمد على الجيلاتين .وكما قاموا بدراسة الفعالية لهذه المركبات ضد البكتيريا ومضادات الاكسدة، تم تحضير المركبات السالفة الذكر وفق ثلاثة مراحل:

المرحلة الأولى: تحضير الزيوليت LTA

لقد تم تصنيع الزيوليت LTA انطلاقا من النفايات الزجاجية التي تعتبر مصدر مادة السيليسوم Si . باستخدام تقنية الانصهار القلوي متبوعة بتقنية الاماهة الحرارية. تم مزج 10g من نفايات الزجاج المطحونة مع 12g من حبيبات هيدروكسيد الصوديوم وطحنها في مدقة من البورسلين لمدة15دقيقة لضمان تجانس الخليط. ثم تم تسخين الخليط عند درجة حرارة 550C° لمدة 1 h في فرن كهربائي. بعد عملية الانصهار، تم تبريد المنتج إلى درجة حرارة الغرفة، وطحنه مرة أخرى، ثم تم خلطه مع محلول ألومينات الصوديوم NaAl(OH)4 ·n (n=2,3,4)H2O الذي تم إعداده بذوبان 2.5g من الألومنيوم المعاد تدويره في 80ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 2.5mol/l. تم مزج الخليط الناتج عند درجة حرارة الغرفة لمدة 2h، ثم تم نُقل المزيج إلى مفاعل الاتوكلاف المبطن بتيفلون وتم الحفاظ عليه عند درجة حرارة 60C° لمدة 6 أيام. تم فصل المواد الزيوليتية عن طريق الترشيح وغسلها جيدًا عدة مرات بالماء المقطر حتى يصل الرقم الهيدروجيني للمحلول المرشح إلى حوالي 9 ثم تم تجفيفها عند درجة حرارة ° 80C لمدة 24ساعة.

المرحلة الثانية: تحضير زيوليت LTA المعدل بالزنك(Zn-LTA) .

تمت اضافة محلول اسيتات الزنك بتركيز 10٪ إلى مسحوق زيولايت LTA بنسبة سائل إلى صلب تبلغ 100، يمزج الخليط جيدا ثم يوضع الخليط تحت ظروف الغليان عند درجة حرارة 80C° لمدة 5ساعات لاكتمال تفاعل تبادل الأيوني.

بعد ذلك قاموا بتصفية الخليط وشطفه جيدًا بالماء المقطر لإزالة اسيتات الزنك غير المتفاعلة، أخيرًا تم تجفيف العينة في فرن كهربائي طوال الليل عند درجة حرارة 60C° ثم تحميصها لمدة 2ساعات عند درجة حرارة 500C° في فرنMUFFLE.

المرحلة الثالثة: تحضير أفلام الجيلاتين Zn-LTA:

في تجربة نموذجية، قاموا بذوبان 4g من الجيلاتين في 100mlمن الماء المقطر. بحيث تم تسخين المزيج عند درجة حرارة 60C° لمدة 30دقيقة مع التحريك المستمر،ويتم ضبط pH محلول الجيلاتين إلى 5.5 باستخدام NaOH (تركيز M0.5) لضمان الذوبان الكامل والحصول على محلول غرواني متجانس يؤدي إلى تكوين أفلام أقل بلورية وأكثر تجانسًا وبعد ذالك قاموا بتخليق وإعداد معلق الزيوليت عن طريق إضافة 1g من الزيوليت إلى 100ml من الماء المقطر. ثم بالتحريك لمدة 6 ساعات عند درجة حرارة 80C° للحصول على تعليقة متجانسة وإعادة تحضير محاليل تكوين الأفلام بإضافة تدريجية لنسبة 2٪ و4٪ و6٪ من الزيوليت الى محلول الجيلاتين.

وفي الاخير توصلت هذه الدراسة إلى تصنيع زيوليت LTA اصطناعي باستخدام نفايات الزجاج وبقايا الألمنيوم كمصدر رئيسي للسيليكا والألمنيوم، تم تعديل الزيوليت الناتج بإضافة أيون الزنك لتحسين خصائصه المضادة للبكتيريا. ثم تم استعمال Zn-LTAلتطوير أفلام مركبة من الجيلاتين القائمة على البوليمرات الحيوية أدى خلط الجيلاتين و Zn-LTAإلى تحسين الخصائص الفيزيوكيميائية والمضادة للبكتيريا للأفلام المنتجة بشكل ملحوظ. أظهرت التحليلات باستخدام الأشعة الصينية المجهرية (XRD) والأشعة تحت الحمراء بالتحليل الطيفي (FTIR) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وتحليل فقدان الوزن بالتحليل الحراري (TGA) تفاعلًا جيدًا جدًا بين مصفوفة الجيلاتين وجزيئات الزيوليت. أدت إضافة الزيوليت إلى فيلم الجيلاتين إلى تأثير كبير على سمك الفيلم وقابلية الذوبان في الماء وشفافية جميع الأفلام المركبة. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت الأفلام المركبة نشاطًا مضادًا للبكتيريا ومضادًا للأكسدة عاليًا مقارنة بفيلم الجيلاتين النقي، وبالتالي يمكن الاستنتاج أن النشاط البيولوجي لفيلم الجيلاتين يعتمد بشكل كبير على محتوى الزيوليت المعدل بالزنك في المركب. يبدو أن خلط الزيوليت في أفلام

الجيلاتين يشكل نهجًا واعدًا للحصول على مواد قابلة للتحلل الحيوي ذات خواص مضادة للبكتيريا. كما يوضحه الجدول الموالي [56].

الجدول رقم (07): السمك وقابلية الذوبان في الماء لفيلم الجيلاتين وأفلام الجيلاتين / Zn-LTA المركبة.

عينة / أفلام	Ge (100%)	Ge-2 %LTA	G-4 %LTA	Ge-6 %LTA
السمك (mm)	0.10 ±	0.01 ± 0.15	0.02 ± 0.17	0.05 ± 0.30
الذوبان (%)	63 ±1.34	0,96 ± 49	1,03 ± 32	1,12 ± 15

II-3-الخاتمة:

تم التركيز في هذا العمل على تحضير الزيوليت من مواد سيراميكية واستعراض الدراسات السابقة، أظهرت النتائج أنه يمكن تحضيره بنجاح من مواد سيراميكية مختلفة يتم تحقيق ذلك من خلال استخدام تقنيات التركيب والتفاعل المناسب. يعد الزيوليت أيضًا فعال في تحسين جودة الأغذية كعامل امتصاص وحافظ للرطوبة، باستمرار التقدم العلمي والتكنولوجي ستظهر المزيد من الفرص والتحديات من خلال المزيد من الابحاث لإستكشاف إستخدمات جديدة في مجال تحضير الزيوليت وتطبيقاته. ومن المهم مواصلة الابتكار لتعزيز استخدامه في مجالات متعددة وتحقيق فوائده.

تلك الدراسات المشجعة تفتح آفاقًا جديدة لإستخدام الزيوليت في تحسين جودة التربة والزراعة المائية.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

الزيوليت والمواد السيراميكية هما إثنتان من المواد الهامة في مجال التكنولوجيا والعلوم. الزيوليت هو نوع من المعادن الطبيعية أو المصنعة التي تتكون من تراكيب مكررة من السيليكا والألومينا والأكسجين، بالإضافة إلى عناصر مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم. يتميز الزيوليت بخواصه الفريدة مثل قدرته على الإمتصاص وإزالة الروائح الكريهة وتنقية الماء والغازات. يستخدم الزيوليت في مجالات متنوعة مثل الصناعة البترولية والكيميائية، وتحلية المياه، وتحسين جودة الهواء.

أما المواد السيراميكية فهي مواد غير عضوية تتميز بخصائصها المميزة مثل المقاومة للحرارة والتآكل وعزل الكهرباء، وتشمل المواد السيراميكية الزجاج والفخار والأكاسيد السيراميكية الأخرى. تستخدم المواد السيراميكية في العديد من التطبيقات، بما في ذلك الصناعات الكهربائية، الإلكترونية، صناعة الطاقة، الطب، والهندسة الميكانيكية.

تتميز المواد السيراميكية بخصائصها الممتازة في مقاومة التآكل والحرارة، وقدرتها على تحمل الظروف القاسية. كما أن لديها قدرات عزل جيدة للحرارة والكهرباء مما يجعلها مثالية للإستخدام في تطبيقات التكنولوجيا العالية والبيئات القاسية.

بشكل عام، يمكن القول إن الزيوليت والمواد السيراميكية يشكلان جزءًا هامًا من المواد الهندسية والتقنية.

قائمة المراجع

[1]: VALDÉS, M. Granda; PEREZ-CORDOVES, A. I.; DIAZ-GARCIA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25.1: 24-30.

[2]: EROGLU, Nazife; EMEKCI, Mevlut; ATHANASSIOU, Christos G. Applications of natural zeolites on agriculture and food production. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97.11: 3487-3499.

[3]: MUMPTON, F. A.; FISHMAN, P. H. The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. Journal of Animal Science, 1977, 45.5: 1188-1203.

[4]: اناس؛ بريغي؛ عطيلي. تحضير هلام السليكا انطلاقا من رمل السليكا لمنطقة تندلة-الوادي .

[5]: عباسي شيماء، سويلم خديجة، مذكرة تنقية مياه سمك البلطي النيلي باستعمال الكربون النشط والزيوليت بمحطة حاسي بن عبد الله بولاية ورقلة 2021، ص46-50-112.

[6]: عامر محسن البصري، كتاب معادن الزيولايت الطبيعي (الزيولايت الطبيعي في اليمن) الطبعة الاولى، ص1الى، 16،2001.

[7]: http://m. syxheatexchangers. Com.

[8]: Mhttps://ygsmrb.org.ye/ .

[9]: A.Dyer,“An Introduiction to Zeolite Molecular Sieves”,Mineral Mag.,vol. 53,no. 373 ,p 662,1988.

[10]: A. Alberti, Le zeoliti di Val Nambrone (Gruppo dell’Adamello). Period. Miner. 40, (1971), p 289-294.

[11]:أحمد كاظم الحسناوي، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، مذكرة ماجستير، قسم الكيمياء جامعة العراقية، 2017،ص 33-37.

[12]:JACOBS , P. A., et al. Introduction to zeolitu science and practice. Elsevier, 2001.

[13]:عقل رومية ؛ابرهيم راهب .دراسة توصيفية لعينات من الزيوليت السوري .مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية سلسلة العلوم الاساسية المجلد 25،العدد3،2003.

[14]:https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B2%D9%8A%D9%88%D9%84%D9%8A%D8%AA

[15]: عامر محسن الصبري، كتاب معادن الزيولايت الطبيعي (الزيولايت الطبيعي في اليمن)،الطبعة الاولى،2001، ص1الى16

[16] : BRODU , Nicolas. Étude d' un procédé d' ozonation avancée sur zéolithe pourl le traitement d'effluets organiques gazeux.2012.PhD Thesis

[17]:https://arabic.molecularsieveadsorbent.com/photo/pt86700568-specialized_hp_13x_molecular_sieve_desiccant_maker_for_pressure_swing_adsorption.jpg .2023/05/ 27.11:00 على الساعة:

[18]:قانة مروه -قانة بثينة، مذكرة دراسة نظرية للزيوليت وتطبيقاته بولاية- ورقلة 2022،ص33.

[19]: Melle TOUMI NADIA ,(2006) ,SYNTHUSE DE MATERIAUX COMPOSITES MICRO-MESOPOREUX A PRTIR DE LA ZEOLITHE ZSM-5 , MEMOIRE DE MAGISTER (21/12/2006), UNIVERSITE D'ORAN.

[20]: Auerbach, Scott M., Kathleen A. Carrado, and Prabir K. Dutta. Handbook of zeolite science and technology. CRC press, 2003.

[21]: الوافيet al. Estérification des Acides Gras Catalysée par Une Nouvelle Zéolithe. 2016.

[22]: عمراني عادل -شيحي عبدالله -لغريبي ضياء الدين مذكرة تحضير الزيوليت باستخدام السيلسيوم المحلي ودراسة خصائصه ولاية -الوادي، ص.20227.

[23]: BHATIA, Subhash. Zeolite catalysis: principles and applications. CRC press, 2020.

[24] : Michel guisnet et fernando romaa ribeiri les zèoliths un nanonode au serviece da la catalyse ,EDP Siences 2006,p32.

[25] : Abdul K., Md Masruck A ., Mozammel H., Shuvodip M., Jahid Bin H, Bentuo X., M.A.H. Johir d, Aneek K., J.L. Zhou, Mohammad B., Mohammad A., Zeolite synthesis from low- cost materials and environmental applications., Environmental Advances2.,2020.

[26]:Szerement,J. ,Ambrożewicz-Nita,A.,Kęsdziora,k.,& Piasek,J.(2014). Use of zeolite agriculture and environmental protection.A short review.Department of Physical Chemistry of Porous Material 781.172-177

[27]: عامر محسن الصبري، كتاب معادن الزيولايت الطبيعي (الزيولايت الطبيعي في اليمن)، الطبعة الاولى، 2001، ص1الى16

[28]: اكرا محمد الصالح قسم الكيمياء، دراسة انتقائية الزيوليت الصناعي في أسر كاتيو ناتو أنيونات، مذكرة ماجستير،PbC12، CuCL ، CaC،12 Pb(NO3)2، Cu(NO3)2، Ca(NO3)2 كل جامعة سبها،2014،ص2-10-12-15-20

[29]:www.eistria.com://https

[30]:ar.luckyvitamin.com://https

[31]: DomÍnguez, I. A. C., Abdellaoui, Y.,Abatal, M., & Patiño-Carachure, C.(2018). Characturizations and Industrial Applications for Cement ant Concrete Incorporated,Natural Zeolite. In Zeolites and Thuir Applications. IntuchOpen.

[32]: Benredouane.Anissa dalila, «Etude de l'activité pouzzolanique de la zéolithe X synthétisée à partir d'aluminosilicates naturels» memoire magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf, oran, 2012.

[33] : D.Nibou ,S Amokrane,catalytic performance of the exchanged Y faujasites by Ce3+,La3+,UO_2 2+,CO2+,Sr2+,Pb2+,Tl+ and NH4+ Cations in the disproporationation reaction of totuene ,C.R.chimie ,2010,13,527-537.

[34]: Poulopoulos,s,&Inglezakis,v.(2006).Adsorption, ion exchange and Catalysis design of operations and environmental application .Elsevier.

[35]:Amokrane, S., & Nibou, D. (2010). Catalytic performance of the exchanged faujasites Y by Ce {sup 3+}, La {sup 3}+, UO {sub 2}{sup 2+}, Co {sup 2+}, Sr {sup 2+}, Pb {sup 2+}, Tl {sup+} and NH {sup 4+} cations in the disproportionation reaction of toluene; Performances catalytiques de faujasites Y echangees par des cations de Ce {sup 3+}, La {sup 3+}, UO {sub 2}{sup 2+}, Co {sup 2+}, Sr {sup 2+}, Pb {sup 2+}, Tl {sup+} et NH {sub 4}{sup+} dans la reaction de dismutation du toluene. *Comptes Rendus. Chimie* 527-537.

[36]:Djeffal, Nadjiba, and Mohammed Benbouzid. "Application de la zéolite préparée à partir de source maturelle pour l'élimination des polluants." (2017).

[37]: Fabrication des céramique Francaise Ce document est la trduction de la version anglaise publiée par la Commission européenne qui seule fait foi Août ,(2007).

[38]: .G.Aliprandi“Matènaux rèfractaires et Céramiques techniques ”Edition septima Paris(1979).

[39]: M.Chaupai ,Technique de l’ lngéninieur ,A.2010 ,p 10-17)(1996).

[40]: Dj.Kourat, Mémoire de Magistère des Université Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, (2012).

[41]: H. F. Cheng,Q. F.Liu,J.Yang, S.Ma and R. L. Frost, Themochim. Acta, 545: 1 (2012).

[42]: M.F. Ashby et D. R Jones,Matériaux ,Dunod,Paris, P.143-157 ,(1991).

[43]: B.Ghwil, Mémoire de Magister de l’Université Hadj Lakhdar Batna, Algérie,(2010).

[44]: M. W.Barsoum,Fundamentals of Ceramics, First published in 1997 by Mc Graw-Hill,P. 1-576 , (2003).

[45]: F.Sahnoun, Thèse de Doctorat de l’Université Ferhat Abas Sétif, Algérie, (2008).

[46]: L. Ecraivain, Technique de l’ingénieur ,A7290 ,pp 20-40, (1989).

[47]: C.Janot et B. llschner, Traité des matériaux, Matériaux, émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes,(2001) .

[48]: A.Vatain, Manuel et Sédimentologie ,Edi. Technip, (1967).

[49]:زنيخري فهيمة: تحضير ودراسة مرشحات وحواملها انطلاقا من مواد أولية محلية، مذكرة شهادة الماجستير في الفيزياء، جامعة منتوري، قسنطينة، 2008،ص3.

[50]:chao C., Dong W., wha-Seung A., ″CO2 capture using zeolite 13X prepared from bentonite ″.,Applied Surface Science 292 . , pp 67-63. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.064

[51]:jing-Quan W.,Ya-xi H.,Yuanming P.,jin-xiao M., ″Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination″.2014 https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.002

[52] : Lijalem A., Eduardo P., Álvaro M., Yonas C., Isabel D., Synthesis of zeolite A using raw kaolin from Ethiopia and its application in removal of Cr(III) from tannery wastewater.,2017. https://doi.org/10.1002/jctb.5334

[53] : Raquel d., Luelc d., Cristiane P., Felipe B., Ronaldo F., Jose Marcos S., Adonay Rodrigues L., Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners., Microporous and Mesoporous Materials 245.,pp64-72.,2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.004

[54] : Mirella N., Concetta E., Ignazio A., Roberto T., Giuseppe G., Vito M., Synthetic zeolite materials from recycled glass and aluminium food packaging as potential oenological adjuvant., Food Packaging and Shelf Life26.,2020. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100572

[55] : Camila G., Helena S., Juliana S., Lucas B., Nilson R, Pedro J., Synthesis of potassium zeolite from rice husk ash as a silicon source., Cleaner Engineering and Technology4., 2021.

https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100201

[56] : Mouna S., Sawssen H., Lotfi B., Hossein K., Moncef N., Hassib T., Using a zeolite produced from glass waste and aluminum scraps to develop a novel gelatin-based biodegradable composites films: Antibacterial and antioxidant properties of a potential food packaging material., Inorganic Chemistry Communications 140., 2022.

https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109415