الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة:

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم وتكنولوجيا

شعبة: هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من إعداد:

عمراني عادل

لغريبي ضياء الدين

شيحي عبد الله

عنوان المذكرة

تحضير الزيوليت باستخدام السليسيوم المحلي ودراسة خصائصه

تمت مناقشة المذكرة في: 2022/06/13

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

د. بن عمر محمد العربي	رئيسًا	جامعة الوادي
د. بن الصغير بشير	مناقشًا	جامعة الوادي
أ.د. بن مية عمار	مؤطرًا	جامعة الوادي

الموسم الجامعي: 2022/2021

الإهداء

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي والذي ألهمنا الصحة والعافية والعزيمة،

فالحمد لله حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا فيه

✓ إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة، سيدنا محمد صل الله عليه وسلم.

✓ إلى أمي الغالية التي سهرت طول السنين لأصل لما وصلت إليه.

✓ إلى أبي الذي علمني كيف تكون العزيمة والإصرار في سبيل النجاح.

✓ إلى إخوتنا وأخواتنا وكل أفراد عائلاتنا .

✓ إلى خلاننا وأصدقائنا وكل من شاركنا كرسي الدراسة يوما .

✓ وإلى كل من تعلمنا على يده حرفا، فكان نورًا يبدد الظلام فأنار سبيلنا .

عمراني عادل

الإهداء

أهدي نتائج جهدي هذا

✓ إلى من حملتني وسهرت عني الليالي " أمي الغالية "

✓ إلى والدي حفظه الله وأطال عمره.

✓ إلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها . إخوتي وأخواتي أنر الله دربهم.

✓ إلى جميع أساتذتي وكل من علمني حرفا.

✓ إلى جميع أصدقاء الدراسة ومن تقاسمت معهم حلاوة الجامعة.

✓ إلى جميع من قرأ مذكرتي وذكرني بخير.

لغريبي ضياء الدين

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المسلمين تم بعون الله إنجاز

هذا البحث الذي أهديه:

- ✓ إلى أمي وأبي الكريمين حفظكما الله لي.
- ✓ إلى إخوتي وأخواتي أطال الله عمرهم.
- ✓ إلى أصدقائي وأقربائي.
- ✓ إلى جميع زملائي في الدراسة.
- ✓ إلى كل أساتذة مشواري الدراسي من البداية إلى النهاية.

شيحي عبد الله

شكر وتقدير

إن الحمد لله نحمده سبحانه وتعالى حمدًا يليق بجلاله وعظيم سلطانه، فقد سدد الخطى وشرح الصدر ويسر الأمر كله وله الفضل كله، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد "صل الله عليه وسلم" النبي الأمين.

أما بعد فإنا نشكر الله تعالى على فضله حيث أتاح لنا إنجاز هذا العمل، فله الحمد أولًا وأخرًا.

نتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى المشرف أ.د. عمار بن مية على ما قدمه من تشجيعات وملاحظات وحث على الاستمرار، فكانت توجيهاته وإرشاداته ذات منفعة وفائدة لنا في تحديد ماهية موضوع الدراسة والتي كان لها الأثر الأكبر في إتمام هذا العمل.

دون أن ننسى أعضاء مخبر هندسة الطرائق والبتروكيمياء بكلية التكنولوجيا لجامعة الوادي الأساتذة الكرام:

د. جميلة برة، د. وحيدة دية ورجاء قروي.

وفي الأخير أشكر أولئك الأخيار الذين مدوا لنا يد المساعدة خلال هذه الفترة.

الملخص

يرتكز هذا العمل على تحضير عينتين من الزيوليت، من نوع LiA باستخدام نوعين من السليسيوم: المحلي ذو الأصل الطبيعي (رمل البناء)، والمخبري، بطريقة محلول–هلام، ثم دراسة خصائصهما بمختلف وسائل التوصيف، والتي تمثلت في: مطيافية الأشعة تحت الحمراء وإنعراج الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح، والمقارنة بينهما. حيث أظهر التحليل باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء غياب القمة التي تتوافق مع اهتزاز رابطة الهيدروكسيل في كلا العينتين، وظهور القمم المعبرة عن الروابط بين الأكسجين والكاتيونات المختلفة. من جهة أخرى أظهر تحليل إنعراج حيود الأشعة السينية تشكل زيوليت الليثيوم النقي الشبيه بمادة الإسبودومين في كلا العينتين، إلا أنهما يختلفان في نظام التبلور والأبعاد البلورية. بينما أوضحت صور المجهر الإلكتروني توافق البلورات مع النتائج المتحصل عليها من حيود الأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية:

الزيوليت، السليسيوم المحلي والمخبري، طريقة محلول–هلام، إنعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني الماسح.

Abstract

This work is based on preparing two samples of zeolite, type LiA, using two types of silicon: local of natural origin (construction sand), and laboratory, by sol-gel method, then studying their properties by various means of characterization, which were represented in: infrared spectroscopy and diffraction. X-ray and scanning electron microscopy, and their comparison. Where the analysis using infrared spectroscopy showed the absence of a peak that corresponds to the vibration of the hydroxyl bond in both samples, and the appearance of peaks expressing the bonds between oxygen and different cations. On the other hand, X-ray diffraction diffraction analysis showed that pure lithium zeolite is formed similar to spodumene in both samples, but they differ in their crystallization system and crystal dimensions. While the electron microscope images showed the agreement of the crystals with the results obtained from X-ray diffraction.

Key Words:

Zeolite, local and laboratory silicon, sol-gel method, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy.

فهرس المحتويات

الإهداء.....أ
شكر وتقدير .....ث
الملخص ..... ج
فهرس المحتويات ..... ح
قائمة الرموز والإختصارات ..... خ
قائمة المعادلات .....ذ
قائمة الجداول .....ر
قائمة الأشكال .....ز
مقدمة عامة 1

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول مادة الزيوليت

1.1. مقدمة 3
2.1. ما هو الزيوليت..... 3
3.1. أصل وتاريخ الزيوليت..... 3
4.1. أنواع الزيوليت 4
1.4.1. الزيوليت الطبيعي 4
2.4.1. الزيوليت الصناعي 5
5.1. تصنيفات الزيوليت..... 5
1.5.1. حسب الشكل..... 5
2.5.1. حسب المكونات الكيميائية 6
3.5.1. حسب قطر المسام 6
6.1. صيغة وبنية الزيوليت 7
7.1. الخصائص الجوهرية للزيوليت 8

8.1. استخدامات الزيوليت..... 9
1.8.1. استخدام الزيوليت في التحفيز 9
2.8.1. استخدام الزيوليت في الامتزاز والفصل..... 10
3.8.1. استخدام الزيوليت في التبادل الأيوني 10
9.1. خاتمة 10

الفصل الثاني: عموميات حول طرائق التحضير والتحليل

1.2. مقدمة 11
2.2. الطرق الفيزيوكيميائية لتحضير الزيوليت مخبريا 11
1.2.2. طريقة التبلور المائي الحراري 11
2.2.2. طريقة محلول–هلام 12
3.2. آليات تشكل الزيوليت 13
1.3.2. الآلية الأولى..... 13
2.3.2. الآلية الثانية 13
4.2. العوامل المؤثرة على توليف الزيوليت وخصائص الزيوليت الصناعي 14
1.4.2. العوامل المؤثرة على توليف الزيوليت 14
1.1.4.2. طبيعة المواد المتفاعلة ومكونات الخليط..... 14
2.1.4.2. عامل التمعدن..... 14
3.1.4.2. درجة الحموضة 14
4.1.4.2. الخلط..... 14
5.1.4.2. درجة الحرارة ومدة التوليف..... 15
2.4.2. خصائص الزيوليت الصناعي 15
5.2. طرق دراسة الخصائص..... 16
1.5.2. جهاز حيود الأشعة السينية 16
1.1.5.2. مبدأ عمل الجهاز..... 17
2.5.2. المجهر الإلكتروني الماسح..... 18
1.2.5.2. مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح..... 19
3.5.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 20
1.3.5.2. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء 21
6.2. خاتمة 21

الجزء العملي

الفصل الثالث: العمل التجريبي

1.3. المقدمة 22
2.3. تحضير السليسيوم المحلي 22
3.3. التفصيل في البروتوكول التحضيري 22
1.3.3. معادلة التفاعل 22
2.3.3. المواد الأولية 22
3.3.3. بروتوكول التوليف 23
4.3. خطوات التحضير 24
1.4.3. الخطوة الأولى 24
2.4.3. الخطوة الثانية 24
3.4.3. الخطوة الثالثة 25
4.4.3. الخطوة الرابعة 25

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

1.4. مقدمة 27
2.4. نتائج عملية التحضير 27
3.4. نتائج عملية الحرق 28
4.4. نتائج عملية التحليل 28
1.4.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء 28
2.4.4. حيود الأشعة السينية x 30
1.2.4.4. عينة السليسيوم المحلي 30
2.2.4.4. عينات الزيوليت المحضرة 32
- حساب الحجم البلوري للعينات 35
3.4.4. المجهر الإلكتروني الماسح 36
1.3.4.4. الزيوليت المخبري 36
2.3.4.4. الزيوليت المحلي 37
3.3.4.4. معالجة البيانات 37
5.4. خاتمة 38

خاتمة عامة 39

قائمة المصادر والمراجع..... 41

قائمة الرموز والاختصارات

❖ **الحروف اللاتينية:**

الحروف	مدلوله
a, b, c	ثوابت الشبكة البلورية
d_{hkl}	المسافة الشبكية بين المستويات البلورية
D	الحجم البلوري
K	ثابت شيرر
M	كاتيونا قابل للإستبدال
n	تكافؤ الكاتيون M
x/y	نسبة السليكون/الألمنيوم
x+y	العدد الإجمالي للرباعيات السطوح لكل خلية وحدة
z	عدد جزيئات الماء لكل خلية وحدة

❖ **الحروف اليونانية:**

الحروف	مدلوله
α, β, γ	زوايا البلورة
β	العرض عند نصف ارتفاع القمة
λ	الطول الموجي
θ	زاوية الحيود

❖ **المؤشرات:**

المؤشر	مدلوله
hkl	قرائن ميللر

❖ **الإختصارات:**

الاختصار	المعنى
Aa	منطقة التجاويف غير المتبلورة
Ac	المنطقة الواقعة تحت القمم البلورية
Al_2O_3	أكسيد الألمنيوم
A.S.T.M	الجمعية الأمريكية لإختبار المواد
DRX	إنعراج حيود الأشعة السنية
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
FWHM	العرض عند نصف ارتفاع القمة
MEB	المجهر الإلكتروني الماسح
SBU	وحدات البناء الثانوية
SiO_2	ثاني أكسيد السيليكون

قائمة المعادلات

المعادلة	العنوان	الصفحة
1.II	قانون براج	17
1.IV	نسبة التبلور	31
2.IV	معادلة شيرر	35

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
الفصل الأول		
جدول I.1	تصنيف الزيوليت حسب نسبة Si/Al	6
جدول I.2	تصنيف الزيوليت حسب قطر المسام	7
الفصل الثالث		
جدول III.1	المواد الأولية المستخدمة في توليف الزيوليت	22
الفصل الرابع		
جدول IV.1	الكميات الناتجة ومدة التحضير المستغرقة	27
جدول IV.2	نتائج إنعراج الأشعة السينية للمادة المدروسة والتي تتوافق مع السليسيوم	31
جدول IV.3	النتائج البنيوية لعينة مسحوق رمل البناء والمتحصل عليها من برنامج (Crystal Impact Match)	32
جدول IV.4	نتائج إنعراج الأشعة السينية لعينة الزيوليت المحلي	33
جدول IV.5	نتائج إنعراج الأشعة السينية لعينة الزيوليت المخبري	34
جدول IV.6	النتائج البنيوية لعينات الزيوليت المحضرة والمتحصل عليها من برنامج (Crystal Impact Match)	35
جدول IV.7	متوسط الحجم البلوري ونسبة التبلور لعينات الزيوليت المحضرة	36

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
الفصل الأول		
شكل I.1	أول زيوليت طبيعي والمتمثل في زيوليت ستيلبيت (stilbite)	4
شكل I.2	تمثل زيوليتان طبيعيان حيث على اليمين زيوليت سكوليسيت وعلى اليسار زيوليت ستيلبيت	5
شكل I.3	تمثيل تخطيطي لبناء الزيوليت	6
شكل I.4	تمثل الوحدات الأساسية لبناء الزيوليت	8
شكل I.5	هيكل والوحدات الأساسية لبناء زيوليت سوداليت	8
شكل I.6	مجالات استخدام الزيوليت	9
شكل I.7	تفاعل تكسير البوتان في وجود الزيوليت	9
الفصل الثاني		
شكل II.1	رسم تخطيطي لعملية تخليق الزيوليت بالطريقة المائية الحرارية	12
شكل II.2	رسم تخطيطي لعملية مراحل ونواتج طريقة (sol-gel)	12
شكل II.3	تمثيل الآلية الأولى لتشكل الزيوليت	13
شكل II.4	تمثيل الآلية الثانية لتشكل الزيوليت	13
شكل II.5	تأثير سرعة التفاعل على الزيوليت المتكون	15
شكل II.6	جهاز حيود الأشعة السينية	16
شكل II.7	مكونات ومبدأ عمل جهاز حيود الأشعة السينية	17
شكل II.8	مبدأ قانون براج	18
شكل II.9	مجهر الكتروني ماسح	19
شكل II.10	رسم تخطيطي لمبدأ المجهر الإلكتروني الماسح	19
شكل II.11	مطيافية الأشعة تحت الحمراء	20
الفصل الثالث		
شكل III.1	رسم تخطيطي للبروتوكول العام لتحضير الزيوليت	23

شكل III.2	المرحلة الأولى لتحضير الزيوليت	24
شكل III.3	العينات داخل جهاز التجفيف	25
شكل III.4	عملية طحن العينات	25
شكل III.5	منحنى تطور درجة حرارة الفرن بدلالة الزمن	26
شكل III.6	تكلس العينات بعد عملية الحرق	26
الفصل الرابع		
شكل IV.1	العينات بعد المعالجة الحرارية (حيث 'أ' تمثل الزيوليت المخبري و 'ب' تمثل الزيوليت المحلي).	28
شكل IV.2	طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الزيوليت المخبري والزيوليت المحلي	29
شكل IV.3	مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة مسحوق رمل البناء	30
شكل IV.4	مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينات الزيوليت المحضرة	32
شكل IV.5	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة الزيوليت المخبري بتكبيرات مختلفة	36
شكل IV.6	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة الزيوليت المحلي بتكبيرات مختلفة	37
شكل IV.7	المسام الأسطوانية والكروية حيث 'أ' زيوليت مخبري و'ب' زيوليت محلي.	38

مقدمـة عامـة

مقدمة عامة

يحتل الزيوليت مكانة كبيرة في الصناعات البتروكيميائية، بفضل المزايا الهيكلية والخصائص التي يقدمها كقدرته على التبادل الأيوني والامتزاز والفصل، وكذلك إمكانية استخدامه كمحفز في التفاعلات الكيميائية [1]، ولا تقتصر استخداماته على المجالات المذكورة سابقا فقط، مؤخرًا ظهرت دراسات تشير إلى إمكانية استخدام الزيوليت في عمليات تخصيب التربة وحتى في الزراعة المائية (الهيدروبونك) [2].

يتواجد الزيوليت الطبيعي بكميات قليلة على المستوى العالمي نظرًا لتواجده في الصخور الرسوبية [3]، وبفضل الخصائص الفريدة والجوهرية التي يقدمها، لجأ العلماء إلى توليفه اصطناعيًا ومع التقدم العلمي والتكنولوجي أصبح من الممكن توليفه اصطناعيًا بكميات كبيرة وبهياكل مختلفة.

الزيوليت عبارة عن ألومينوسيليكات طبيعية أو اصطناعية أي أن من مكونات الزيوليت أكسيد الألمنيوم وثاني أكسيد السليكون، ورغم تربع الجزائر على مخزون هائل من رمال السليكا التي تعد المصدر الرئيسي لثاني أكسيد السليكون، إذ تغطي نسبة 40% من مساحتها وكذلك تصنيفها كدولة بترولية [4]، أي الإحتياج المستمر لمادة الزيوليت في الصناعات البتروكيميائية، إلا أنها تستورد الزيوليت من الصين لتلبية الإحتياج المستمر لهذه المادة.

وضمن هذا السياق،

يهدف هذا العمل إلى إنتاج زيوليت من نوع LiA بالإعتماد على السليسيوم المحلي ذو الأصل الطبيعي (رمل البناء) وكذلك باستخدام السليسيوم المخبري، ودراسة خصائصهما والمقارنة بينهما، حيث تتم عملية التوليف بإتباع طريقة محلول–هلام (sol-gel) مع مراعاة العوامل المؤثرة على عملية التوليف كدرجة الحرارة وغيرها من العوامل.

حيث تطرقنا في بحثنا في إلى جزئين بعد المقدمة العامة للموضوع:

الجزء النظري: ينقسم هذا الجزء إلى فصلين:

الفصل الأول: تحت عنوان "عموميات حول مادة الزيوليت" وقد تطرقنا في هذا الفصل إلى مفهوم الزيوليت وتاريخه وأنواعه وكذلك مجالات استخدامه.

الفصل الثاني: تحت عنوان "عموميات حول طرائق التحضير والتحليل" وفيه تم عرض أهم طرق توليف الزيوليت كطريقة التبلور الحراري المائي وطريقة محلول–هلام (sol-gel) وأهم تقنيات دراسة الخصائص.

الجزء العلمي: كذلك ينقسم هذا الجزء إلى فصلين:

الفصل الثالث: يحمل هذا الفصل عنوان "العمل التجريبي" وقد تناولنا فيه خطوات تحضير عينة الزيوليت وكذلك البروتوكول المتبع في توليفه انطلاقًا من السليسيوم المحلي وكذلك السليسيوم المخبري.

الفصل الرابع: تحت عنوان "النتائج والمناقشة" وفيه قمنا بعرض وتقديم نتائج التحضير والتحليل وكذلك المقارنة بين الزيوليت المحلي والزيوليت المخبري.

وفي الأخير خاتمة عامة لهذا الموضوع لخصت ما تم عمله والنتائج المحصل عليها وكذلك التطلعات المستقبلية لهذا المشروع.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول مادة الزيوليت

الفصل الأول: عموميات حول مادة الزيوليت

1.1. مقدمة

تُعرَّف الثروات الطبيعيّة على أنّها المصـادر الباطنيّة والسـطحيّة في مكان ما، وتظهر نتيجةً للعوامل الطبيعية التي لا تتدخّل النشاطات الإنسانيّة في تشكّلها، ومن بين هذه الثروات الزيوليت الذي أثبت أهميته وذلك بفضـل الخصـائص التي يتمتع بها، والمميزات التي يقدمها كقدرته على التبادل الأيوني والامتزاز والحفز [5].

في هذا الفصل سنغطي بعض المفاهيم الأساسية عن الزيوليت وتاريخه وأنواعه وبنيته الفراغية وكذلك خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

2.1. ما هو الزيوليت

الزيوليت الطبيعي والصـناعي عبارة عن مواد معدنية يتواجد على شـكل مسـحوق أو حبيبات ويمتاز باللون الأبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الأيون الموجب بأحد العناصر الإنتقالية [6]، يتكون من سيليكات الألمنيوم البلورية المكونة من وحدات بناء أساسية والمتمثلة في AlO_4 وSiO_4، والتي ترتبط مع بعضـها عن طريق رؤوس الرباعيات لتشـكل فيما بينها بنية فراغية ثلاثية الأبعاد تحوي بداخلها على مسامات [7]، يستخدم على نطاق واسع في تكرير النفط وإنتاج البتروكيماويات والتوليف العضوي للمواد الكيميائية الهامة [8].

3.1. أصل وتاريخ الزيوليت

يعود اكتشـاف الزيوليت الطبيعي الى سـنة 1756م، من قبل العالم السـويدي فريدريك كرونسـتيد (Cronstedt Fredrik) والذي أطلق عليه اسـم الزيوليت، وهي كلمة لاتينية تتكون من مقطعين (zeo) و(lites) وتعني الحجر الذي يغلي، نتيجة ملاحظته انطلاق بخار الماء عند تسخينه [7،9].

بعد تطبيقات عملية طويلة الأمد، تم اكتشاف الخصائص الجوهرية للزيوليت الطبيعي مثل قدرته على امتصاص الماء القابلة للانعكاس سنة 1940م [5]، وخلال الخمسينيات بدأت مرحلة توليفه مخبريا من طرف مخابر شركة Union Carbide Corporation والتي تمثلت في زيوليتات من نوع (X و A،Y) بفضل الأبحاث التي قام بها العالمين ميلتون وبار [10]، وفي سنة 1954م قامت الشركة بتسويق الزيوليت الاصطناعي كفئة جديدة من المواد الصناعية للفصل والتنقية [11].

شكل I.1: أول زيوليت طبيعي والمتمثل في زيوليت ستيلبيت (stilbite). [12]

4.1. أنواع الزيوليت

1.4.1. الزيوليت الطبيعي

يتكون الزيوليت الطبيعي نتيجة تفاعل الصخور والرماد البركاني والمياه الجوفية القلوية على مدار مئات أو آلاف السنين، ويتواجد في تجاويف وأكواب البازلت وكذلك في الصخور الرسوبية، ومؤخرًا تم اكتشاف تواجده حتى على سطح كوكب المريخ [9،10]. حاليًا تم اكتشاف أكثر من 40 نوع من الزيوليت الطبيعي ومن بينهم: زيوليت موردينيت وكلينوبتيلوليت وأنالسيم، هولانديت وغيرهم، يتم استخدام الزيوليت الطبيعي عندما لا تتطلب العملية جودة كبيرة، لكن لا يمكن الاعتماد عليه في تلبية الاحتياجات الضخمة للصناعة [11]. كما تتميز الزيوليتات الطبيعية بميزة هامة وهي كونها مادة طبيعية لا تحتوي على مواد صناعية ضارة كبقية المواد الأخرى [15]،

شكل 2.I: تمثل زيوليتان طبيعيان حيث على اليمين زيوليت سكوليسيت وعلى اليسار زيوليت ستيلبيت. [13]

2.4.1. الزيوليت الصناعي

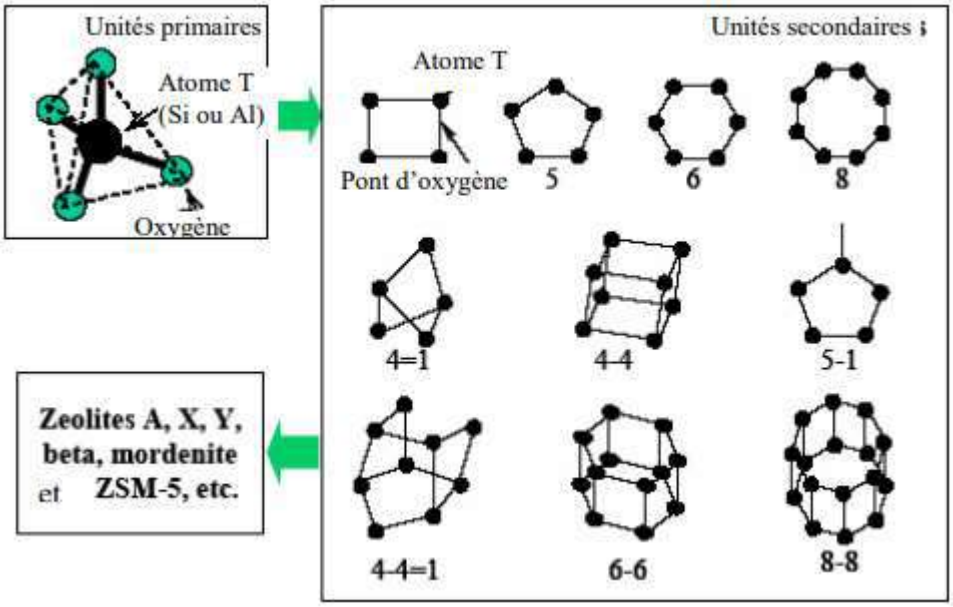
يتميز الزيوليت الصـناعي بكونه نقي جدا وذو بنية فراغية موحدة مقارنة بالزيوليت الطبيعي مع إمكانية تخليق بنى فراغية جديدة حسـب الاحتياج المطلوب، كما أنها لا تتطلب سـوى السـليسـيوم والألومينا كمواد خام، وهي من بين أكثر المكونات المعدنية وفرة في الأرض [14]. حاليًا تم تصنيع أكثر من 150 زيوليتًا مقابل أربعين زيوليت موجودة في الطبيعة [15]. يمكن توليف الزيوليت الصـناعي في شـكل مسـحوق أو حبيبات [25].

5.1. تصنيفات الزيوليت

يتم تصنيف الزيوليت حسب ثلاث حالات:

1.5.1. حسب الشكل

يكون التصنيف في هذه الحالة حسب وحدات البناء الثانوية (SBU) وهي عبارة عن جزيئات من ألومينوسيليكات مرتبطة فيما بينها تشكل التركيبة الأساسية للزيوليت، يؤدي الاختلاف في طريقة الارتباط إلى إعطاء أشكال متعددة من أقفاص الزيوليت كما توضح الصورة التالية:



شكل I.3: تمثيل تخطيطي لبناء الزيوليت. [15]

يتشكل الزيوليت انطلاقًا من وحدات البناء الأولية والمتمثلة في رباعيات السطوح SiO_4 وAlO_4 تعمل هذه الأخيرة على تشكيل وحدات البناء الثانوية (SBU) وفقًا لأشكال متعددة ومتنوعة، وذلك عن طريق البناء التساهمي لذرات الأكسجين [20].

2.5.1. حسب المكونات الكيميائية

بناءًا على نسبة Si/Al يتم تصنيف الزيوليت إلى ثلاث فئات وفقًا لهذه النسبة:

جدول I.1: تصنيف الزيوليت حسب نسبة Si/Al. [17]

التصنيف	نسبة Si/Al	مثال
زيوليت منخفض السليكا	$Si/Al \leq 2$	Sodalite،NaZ-21،NaX
زيوليت متوسط السليكا	$2 < Si/Al \leq 5$	Erionite،Stibite،Faujasite
زيوليت مرتفع السليكا	$Si/Al > 5$	ZSM-5،Nanasil،ZSM-57

3.5.1. حسب قطر المسام

يصنف الزيوليت حسب قطر المسام إلى ثلاث حالات رئيسية:

جدول 2.I: 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

6.1. صيغة وبنية الزيوليت

الزيوليت عبارة عن ألومينوسيليكات بلورية دقيقة المسام ناتجة عن تسلسل ثلاثي الأبعاد منتظم لـ TO_4 رباعي السطوح (حيث تمثل T عناصر الألومنيوم والسيليكون) المتصلة بواسطة ذرات الأكسجين والصيغة العامة: [16]

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

حيث:

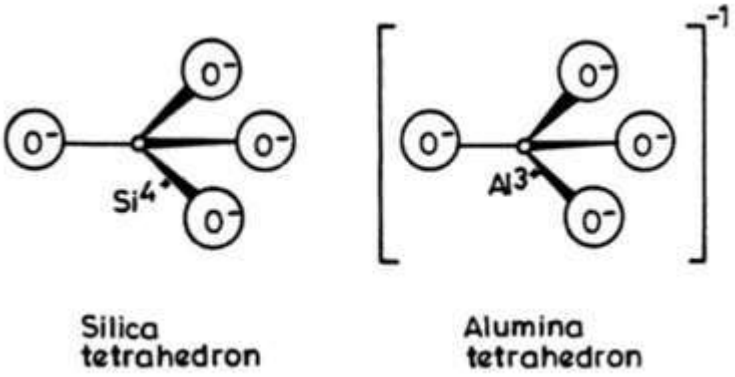
M: تمثل كاتيونًا قابلاً للإستبدال.

n: تمثل تكافؤ الكاتيون M

x + y: العدد الإجمالي للرباعيات السطوح لكل خلية وحدة.

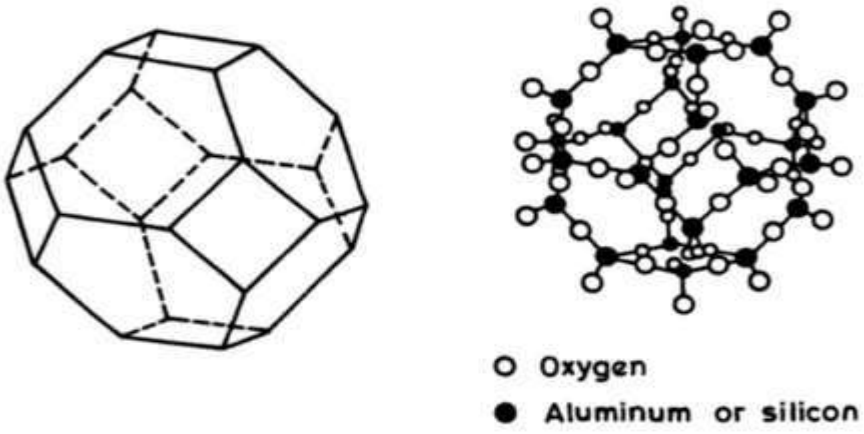
x/y : هي نسبة Si/Al، والتي تكون في جميع الحالات أكبر من 1 نظرًا لأن ذرتين من الألومنيوم لا يمكن أن تكونا متجاورتين مباشرتين (قاعدة Loewenstein) ويمكن أن تتغير بلا حدود إلى مادة سيليكية بحتة (silicalite).

z: عدد جزيئات الماء لكل خلية وحدة.



شكل I.4: تمثل الوحدات الأساسية لبناء الزيوليت. [24]

يتغير هيكل الزيوليت من نوع إلى أخر حسب وحدات البناء الثانوية الناتجة عن ارتباط الوحدات الأساسية فيما بينها وكذلك عدد هذه الوحدات [25]، فعلى سبيل المثال يكون هيكل زيوليت سوداليت (sodalite) كالتالي:



شكل I.5: هيكل والوحدات الأساسية لبناء زيوليت سوداليت. [24]

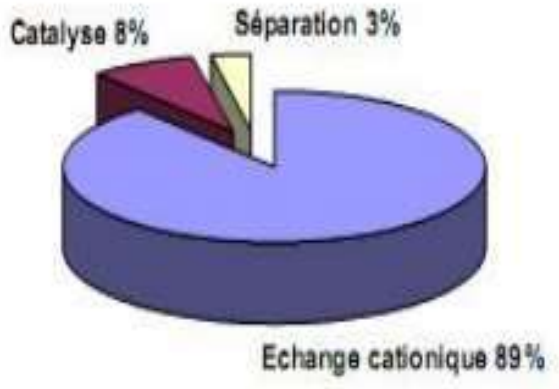
7.1. الخصائص الجوهرية للزيوليت

- حجم مسام موحد.
- الإستقرار الحراري والكيميائي.
- خصائص التبادل الكاتيوني.
- الإستقرار البلوري في حالة الجفاف.
- الكثافة المنخفضة وأحجام كبيرة من المسام.

- المواد الماصة وخصائص الغاز والبخار.
- الخصائص التحفيزية. [17]

8.1. استخدامات الزيوليت

يستخدم الزيوليت في عدة تطبيقات بفضل خصائصه التركيبية والفيزيوكيميائية ويتم تقسيمها إلى ثلاث فئات [23]، كما توضح الصورة التالية.



شكل I.6: مجالات استخدام الزيوليت. [5]

1.8.1. استخدام الزيوليت في التحفيز

يستخدم الزيوليت على نطاق واسع في عمليات التحفيز منذ الستينات، خاصة الصناعات البترولية نظرًا لإمكانية الزيوليت على زيادة نسبة البنزين عن طريق تكسير الهيدروكربونات، كذلك زيادة رقم الأوكتان عن طريق تكوين منتجات متفرعة عن طريق الألكلة والتكسير الهيدروجيني والأزمرة، يرجع ذلك إلى تمتع الزيوليت بخصائص حمضية وخصائص هيكلية، والتي تمنحها خصائص إنتقائية الشكل [18]. يكون النشاط التحفيزي للزيوليت ناتجًا عن مجموعات الهيدروكسيل السطحية وطبيعة الكاتيون المتبادل في الزيوليت ودرجة حرارة التفاعل [19].

شكل I.7: تفاعل تكسير البوتان في وجود الزيوليت. [20]

2.8.1. استخدام الزيوليت في الامتزاز والفصل

يستخدم الزيوليت الطبيعي والاصطناعي في معالجات الامتزاز والفصل بفضل الخصائص ثلاثية الأبعاد لمسامها [21]، يسمح تنوع التركيب الكيميائي ببناء مواد ذات خصائص امتصاص انتقائية للغاية فيما يتعلق بمركب معين، مما يعني أنه يمكن استخدام المادة لإستخراج هذا المركب وتخزينه، غالبًا ما يستخدم مصطلح "المنخل الجزيئي" للإشارة إلى الزيوليت، الذي بدوره يجعل من الممكن الفصل بين الجزيئات المختلفة الحجم والطبيعة [39،40]، كما تم تحديد الزيوليت الكارهة للماء كبديل مثير للإهتمام للكربون المنشط في هذا المجال من استخدام الإمتزاز [42].

3.8.1. استخدام الزيوليت في التبادل الأيوني

الزيوليت ذو أهمية خاصة في مجال التبادل الأيوني، حيث يشكل استبدال مركبات الفوسفات الثلاثية الصوديوم في المنظفات بالزيوليت الصناعي من النوع A، القادر على تثبيت Ca^{+2} وMg^{+2}، خطوة هائلة في حماية البيئة [5]، أي أن 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 [22].

9.1. خاتمة

مما سبق، نلاحظ أن الزيوليتات مواد لها خصائص فريدة بسبب تمتعها بمجموعة الهيدروكسيل والمسامية التي توفرها هياكلها، وقد أثبتت أهميتها في عدة ميادين فهي تستخدم في عدة تطبيقات، منها التبادل الأيوني والامتزاز، وبفضل الأبحاث والجهود المبذولة من طرف العلماء أصبح من الممكن توليف هياكل جديدة لها، حسب التطبيق الموجهة له.

الفصل الثاني

عموميات حول طرائق التحضير والتحليل

الفصل الثاني: عموميات حول طرائق التحضير والتحليل

1.2. مقدمة

في هذا الفصل سنقوم بنظرة عامة على الطرق الفيزيوكيميائية لتحضير الزيوليت مخبريًا والمتمثلة في طريقة التبلور المائي الحراري (cristallisation hydrothermale) وكذلك طريقة محلول–هلام (sol-gel)، وأهم طرق دراسة الخصائص التي سيتم استخدامها في هذا العمل.

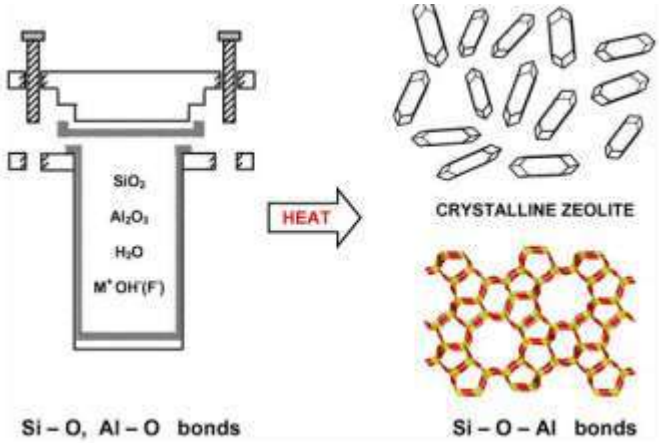
2.2. الطرق الفيزيوكيميائية لتحضير الزيوليت مخبريا

تهدف عملية توليف الزيوليت والتي تسمى بالـ (zéolithisation) إلى تحويل خليط من مركبات الألمنيوم والسليكا وكاتيونات الفلزات القلوية، وربما الجزيئات العضوية والماء إلى ألومينوسيليكات بلورية متناهية الصغر.

تم تنفيذ العمل الأول لتوليف الزيوليت بواسطة علماء المعادن باستخدام ظروف تفاعل قريبة من ظروف التكوين الطبيعي للصخور البركانية [26]، حيث في الأربعينيات من القرن الماضي، قام بار بتجميع جزء كبير من الزيوليت بإستخدام ظروف درجة حرارة وضغوط قريبة جدًا من تلك الموجودة في البيئة الطبيعية، أي درجة حرارة أعلى من 200 درجة مئوية وضغوط أعلى من 100 بار [26،27].

1.2.2. طريقة التبلور المائي الحراري

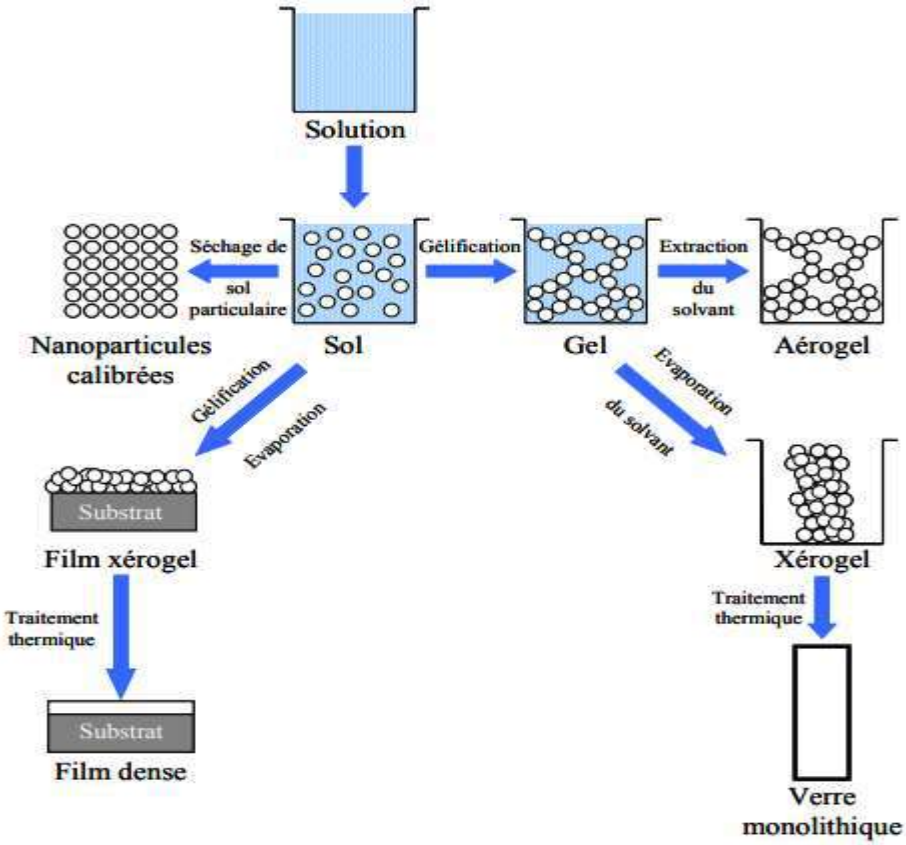
الطريقة المائية الحرارية هي أقدم طريقة لتوليف الزيوليت حيث يتم التوليف في وجود الماء كمذيب، والمحلول الأساسي كمعدن وفي نطاق درجة حرارة 90–180 درجة مئوية [28]، تتم المعالجة المائية الحرارية لخليط التفاعل عند الأس الهيدروجيني الأساسي (11–14) أو بالقرب من الحياد (5–9) على التوالي في وجود أيون OH^- أو F^- كمعدن [29]. بعد إتمام التبلور، يتم فصل الراسب الناتج عن المحلول الأم عن طريق الترشيح. ثم بعد ذلك غسل الزيوليت المتبلور بماء منزوع الأيونات حتى درجة حموضة 10 وتجفيفه عند 105 درجة مئوية لمدة 12 ساعة [30].



شكل II.1: رسم تخطيطي لعملية تخليق الزيوليت بالطريقة المائية الحرارية. [31]

2.2.2. طريقة محلول–هلام

تعتبر طريقة محلول–هلام (sol-gel) أقل تكلفة مقارنة بغيرها من الطرق، كما أنها تسمح بتكوين العديد من المركبات العضوية أو الغير عضوية مثل الأغشية الرقيقة أو الألياف الضوئية كما توضح الصورة التالية:



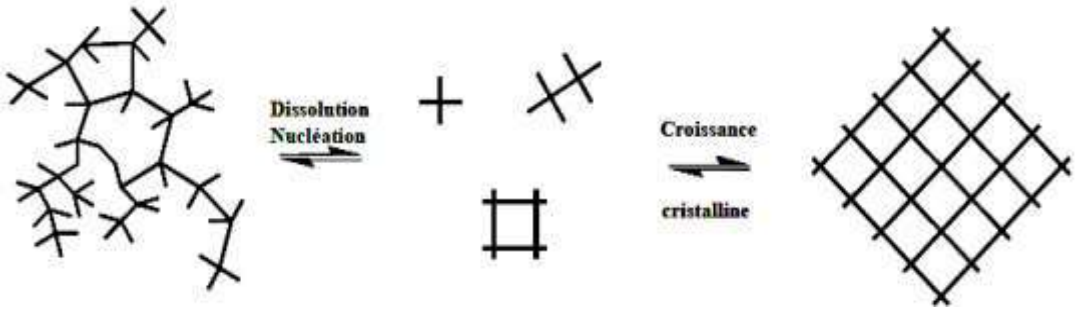
شكل II.2: رسم تخطيطي لعملية مراحل ونواتج طريقة (sol-gel). [33]

يتم الحصول على الزيوليت الإصطناعي عبر المحلول الغرواني لإنتاج هلام غير متبلور، أولاً من تفاعل بين الألومينات والسيليكات أو محلول السليسيوم. بشكل عام، المواد الأولية المستخدمة في تصنيع الزيوليت هي الأملاح المعدنية (الألومينات المعدنية وسيليكات المعدن أو محلول السليسيوم) [31].

3.2. آليات تشكل الزيوليت

1.3.2. الآلية الأولى

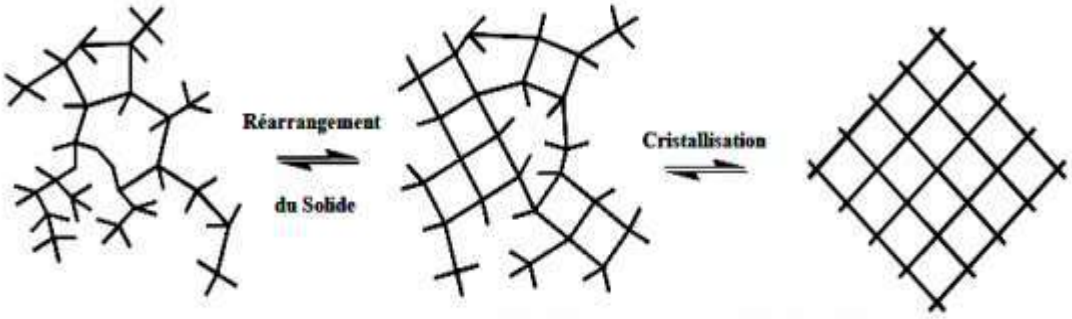
في الآلية الأولى، يحدث تبلور على عدة مراحل، حيث يتم إذابة المرحلة الصلبة للهلام تدريجيًا بفضل عوامل التمعدن (أيونات الهيدروكسيد OH^- وأيونات الفلوريد F^-)، يجعل هذا من الممكن تنظيم تركيز المتفاعلات أثناء التوليف، ثم تأتي مرحلة الإنبات والنمو وهي المرحلة التي تظهر فيها بلورات الزيوليت الأولى [48].



شكل II.3: تمثيل للآلية الأولى لتشكل الزيوليت. [48]

2.3.2. الآلية الثانية

في الآلية الثانية، يتم تكوين الزيوليت من خلال إعادة ترتيب المرحلة الصلبة الغير متبلورة للهلام إلى مادة صلبة متبلورة كما توضح الصورة التالية:



شكل II.4: تمثيل للآلية الثانية لتشكل الزيوليت. [48]

تؤدي أيونات الهيدروكسيد OH^- الموجودة في الهلام إلى تفكك الطور الغير متبلور إلى رباعيات السطوح، ثم تتشكل الوحدات الأيونية متعددة السطوح تحت تأثير كاتيونات المرحلة الصلبة [26].

4.2. العوامل المؤثرة على توليف الزيوليت وخصائص الزيوليت الصناعي

1.4.2. العوامل المؤثرة على توليف الزيوليت

1.1.4.2. طبيعة المواد المتفاعلة ومكونات الخليط:

يعتبر نوع مصادر السليسيوم والألمنيوم مهمًا جدًا في تخليق الزيوليت. وبالتالي، فإن مصدر السليسيوم شديد البلمرة سيستغرق وقتًا أطول للذوبان، لكن بلورات الزيوليت ستكون بشكل عام أكبر من تلك التي يتم الحصول عليها بمصدر سليسيوم أكثر تفاعلًا، ويؤدي الأخير إلى تكوين العديد من النوى وبالتالي إلى بلورات أصغر. كما أن نسبة Si/Al تعمل على تحديد نوع الزيوليت الذي سيتم الحصول عليه [49].

2.1.4.2. عامل التمعدن:

عامل التمعدن هو النوع الكيميائي الذي يجعل من الممكن تكوين طور صلب منظم (زيوليت) من مرحلة صلبة غير منظمة، مصدر ذرات الهيكل، عن طريق عملية الذوبان –الترسيب (التبلور). يتمثل الدور الرئيسي للمعادن في زيادة تركيز الأنواع القابلة للذوبان (السيليكات، على سبيل المثال) وبالتالي التشبع الفائق للمحلول [25].

3.1.4.2. درجة الحموضة:

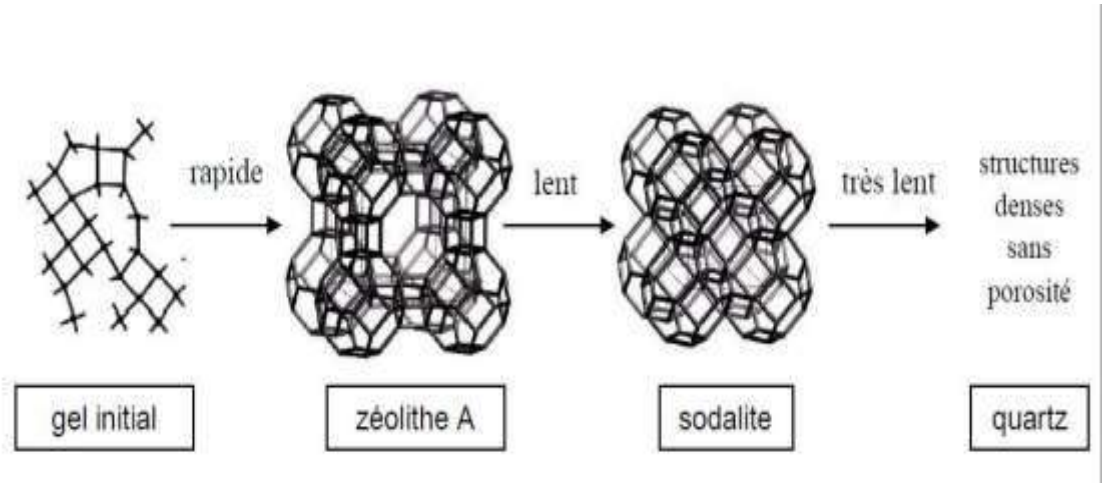
يتكون الهلام بدون المسام المتوسطة عندما تكون سرعة التكثيف أكبر من سرعة التحلل المائي، ويحدث هذا في الوسط القاعدي، بينما يكون العكس في الوسط شديد الحموضة حيث يكون معدل التحلل المائي أكبر من معدل التكثيف.

4.1.4.2. الخلط:

يضمن خلط الوسط أثناء التفاعل إلى حدوث تجانس جيد للهلام، كما يمكن أن يكون له تأثير على نوع الزيوليت المنتج.

5.1.4.2. درجة الحرارة ومدة التوليف:

تؤثر درجة الحرارة بطرق مختلفة على توليف الزيوليت، ويمكنها التحكم في سرعة التبلور، وكذلك نوع الزيوليت المتكون [19]، حيث تعمل على تحديد معدل التبلور ووقت التوليف اللازم لتشكل الزيوليت، لكن يجب ألا تتجاوز درجة الحرارة حدود معينة لأن درجة الحرارة العالية تؤثر على الجزيئات العضوية المهيكلة، كما أنها تتسبب في تكوين أطوار غير متبلورة [50].



شكل 5.II: تأثير سرعة التفاعل على الزيوليت المتكون. [51]

2.4.2. خصائص الزيوليت الصناعي

- ✓ يمتاز الزيوليت بالثبات الحراري المائي الممتاز مما يسمح باستخدامه في التحفيز تحت ظروف درجات الحرارة والضغوط العالية.
- ✓ المسامية الكبيرة والمعايرة بشكل مثالي مرتبطة بالتركيب البلوري للزيوليت، مما يسمح بالفصل الإنتقائي للجزيئات العضوية وفقًا لحجمها.
- ✓ معدل التبادل الأيوني، وهو الأعلى مقارنة بالمعادن الأخرى التي تلامس المحاليل الإلكتروليتية.
- ✓ خاصية امتصاص مرتبطة مباشرة بحجم الأقفاص.

5.2. طرق دراسة الخصائص

1.5.2. جهاز حيود الأشعة السينية

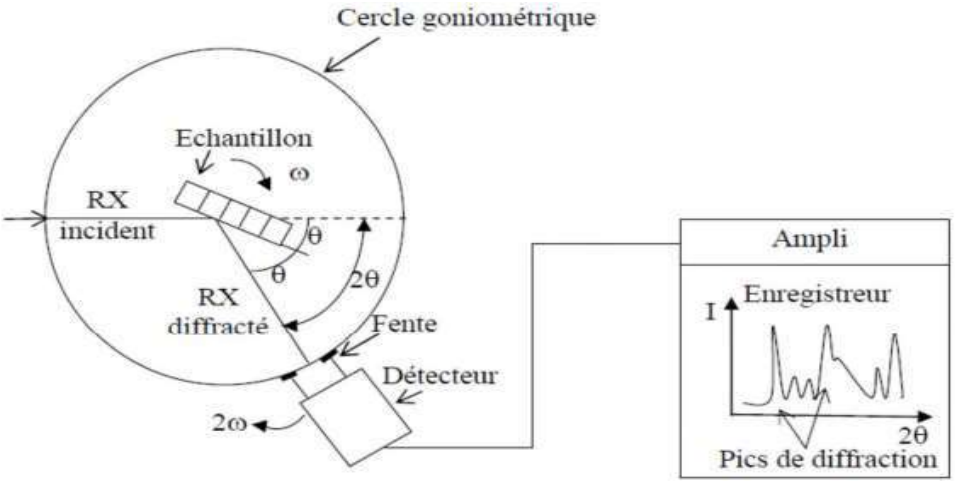
تستخدم تقنية حيود الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة البلورية [34]، بحيث تتيح إمكانية الحصول على معلومات حول البنية الهيكلية (التناظر البلوري، المعلمات الشبكية، توزيع الذرات داخل خلية الوحدة) والتركيبية (أبعاد البلورات، التوترات الداخلية للشبكة) والتركيب (النوعي والكمي، من خلال مقارنة الموضع وشدة خطوط الحيود)، يتم الحصول على هذه المعلومات بعد قراءة منحنيات الحيود الناتجة [34،35].

شكل II.6: جهاز حيود الأشعة السينية.

يتكون الجهاز من [39]:

- مقياس الزوايا الأوتوماتيكي الذي يتم التحكم فيه بواسطة برنامج، وتستند هذه التقنية إلى تسجيل كثافة الحيود بواسطة العينة أثناء إزاحتها وشدة الكاشف. يتم تدوير العينة والكاشف بسرعات منتظمة تبلغ θ و2θ على التوالي.
- مصدر الأشعة السينية الذي يرسل الأشعة السينية إلى العينة.

- دائرة غونومترية توجد داخلها العينة.
- كاشف (لاقط).



شكل II.7: مكونات ومبدأ عمل جهاز حيود الأشعة السينية. [39]

1.1.5.2. مبدأ عمل الجهاز

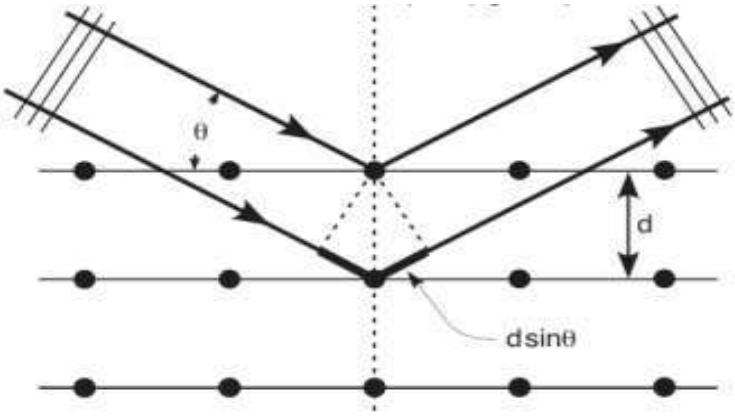
عند توجيه حزم أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (عينة) يحدث انعكاس لجزء من هذه الأشعة من قبل المستويات الذرية، يرجع هذا الإنعكاس إلى تألف البلورات من ذرات مرتبة بشكل منتظم [36]، ويستند مبدأه على الإنعكاس الإنتقائي للأشعة السينية بواسطة البلورة، باستخدام قانون براج: [37]

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad \textbf{(1.II)}$$

λ: الطول الموجي للشعاع الساقط (λ=1.54181 Å).

d: المسافة المتداخلة بين مستويات الانعراج.

θ: الزاوية بين الحزمة الساقطة ومستويات الانعراج، يتراوح مدى الزاوية (2θ) بين 10 و80°.



شكل II.8: مبدأ قانون براج. [35]

2.5.2. المجهر الإلكتروني الماسح

يعد الفحص المجهري تقنية متقدمة للغاية لتصور أسطح العينات الصلبة مما يسمح برؤية شكل الحبوب وحجمها الفردي [40،41]، تستخدم هذه التقنية الإشعاع الكهرومغناطيسي X لإزالة إثارة المادة بعد التشعيع بحزمة إلكترونية [42]. الفحص المجهري الإلكتروني أداة قوية جدًا في مجال علم المواد لأنه يسمح بالوصف المورفولوجي وتحليل التركيب (عند اقترانه بنظام تحليل الأشعة السينية) ودراسة تجانس المادة الصلبة [39].

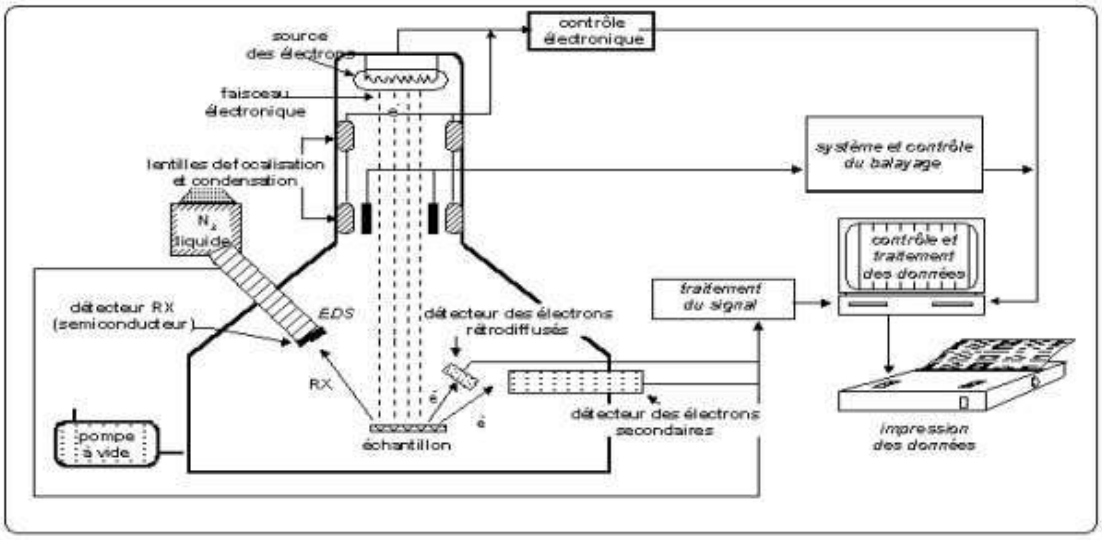
يتكون المجهر الإلكتروني الماسح بشكل أساسي من:

- مسدس إلكتروني ينتج شعاع الإلكترون.
- نظام يتكون من مجموعة من العدسات المغناطيسية وملفات من كنس يوجه ويركز شعاع. الإلكترون الذي يسمى عمود الإلكترون.
- أجهزة كشف الكترونية مختلفة.
- مضخة فراغ.
- لوحة تحكم.

شكل II.9: مجهر إلكتروني ماسح. [39]

1.2.5.2. مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح

تنحرف حزمة الإلكترون المركزة من خلال العدسات الكهرومغناطيسية، وتكتسح سطح العينة المراد تحليلها، والتي استجابة لذلك تعيد إصدار أنواع مختلفة من الانبعاثات. يتم جمع كل نوع من الإلكترون بشكل انتقائي ثم تحليله بواسطة أجهزة كشف مختلفة تسمح بإعادة بناء صورة ثلاثية الأبعاد للسطح [43].



شكل II.10: رسم تخطيطي لمبدأ المجهر الإلكتروني الماسح. [43]

3.5.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يعد التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء أحد أكثر الطرق فعالية لتحديد الجزيئات العضوية وغير العضوية من خصائصها الإهتزازية، كما تسمح تقنيات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحديد المجموعات الوظيفية التي تسمح بتصوير الهيكل. كل رابطة لها اهتزازات مميزة بتردد محدد [45].

تقدم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء نوعان من المعلومات:

- **المعلومات النوعية**

الأطوال الموجية التي تمتص العينة عندها، هي خصائص المجموعات الكيميائية الموجودة في المادة التي تم تحليلها.

- **المعلومات الكمية**

ترتبط شدة الامتصاص عند الطول الموجي المميز بتركيز المجموعة الكيميائية المسؤولة عن الامتصاص [47].

شكل II.11: مطيافية الأشعة تحت الحمراء. [43]

1.3.5.2. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة المادة المراد تحليلها، بحيث تمتص الروابط الجزيئية جزءًا من هذه الطاقة وذلك عندما يكون الطول الموجي (الطاقة) الذي يوفره شعاع الضوء قريبًا من طاقة اهتزاز الجزيء، يسبب ذلك اهتزاز للذرات وفقًا لحركات من أنواع مختلفة (اهتزازات الاستطالة أو التشوه). يسمح الكشف عن الاهتزازات المميزة للروابط الكيميائية بإجراء تحليل للوظائف الكيميائية الموجودة في المادة [39،46].

6.2. خاتمة

مما سبق، يتم إنتاج الزيوليت بعدة طرق مختلفة ومن بينها طريقة التبلور المائي الحراري وطريقة محلول–هلام (sol-gel)، ولابد من الأخذ بعين الإعتبار العوامل المؤثرة على عملية التوليف كطبيعة المواد المستخدمة وغيرها من العوامل. لا تقتصر العملية على إنتاج الزيوليت فقط، بل لابد من دراسة الخصائص بوسطة تقنيات مختلفة من بينها تقنية DRX وتقنية FTIR، حيث يتم استخدامها لتأكيد الهيكل والسطح المحدد والتشكل والحصول على معلومات أخرى.

الجـزء العملـي

الفصل الثالث

العمل التجريبي

الفصل الثالث: العمل التجريبي

1.3. المقدمة

في هذا الفصل سيتم سرد أهم المراحل التي مررنا بها في تحضير عينتين من زيوليت ($Li_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$) بطريقة محلول–هلام (sol-gel) انطلاقا من السليسيوم المخبري والمتمثل في حمض السيليسيك وكذلك باستخدام السليسيوم المحلي ذو الأصل الطبيعي والمتمثل في رمل البناء.

2.3. تحضير السليسيوم المحلي

يتم أخذ بلورات SiO_2 ذات اللون الموحد من رمل البناء وذلك عن طريق غربلته، ثم طحنها جيدًا للحصول على مسحوق السليسيوم المحلي، ثم يتم تحليله بواسطة حيود الأشعة السينية X للتأكد مما إذا كان فعلا سليسيوم أو لا.

3.3. التفصيل في البروتوكول التحضيري

1.3.3. معادلة التفاعل

قمنا بتحضير الزيوليت وفق المعادلة التالية:

$$Li_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow \frac{1}{48} Li_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} + CO_2$$

2.3.3. المواد الأولية

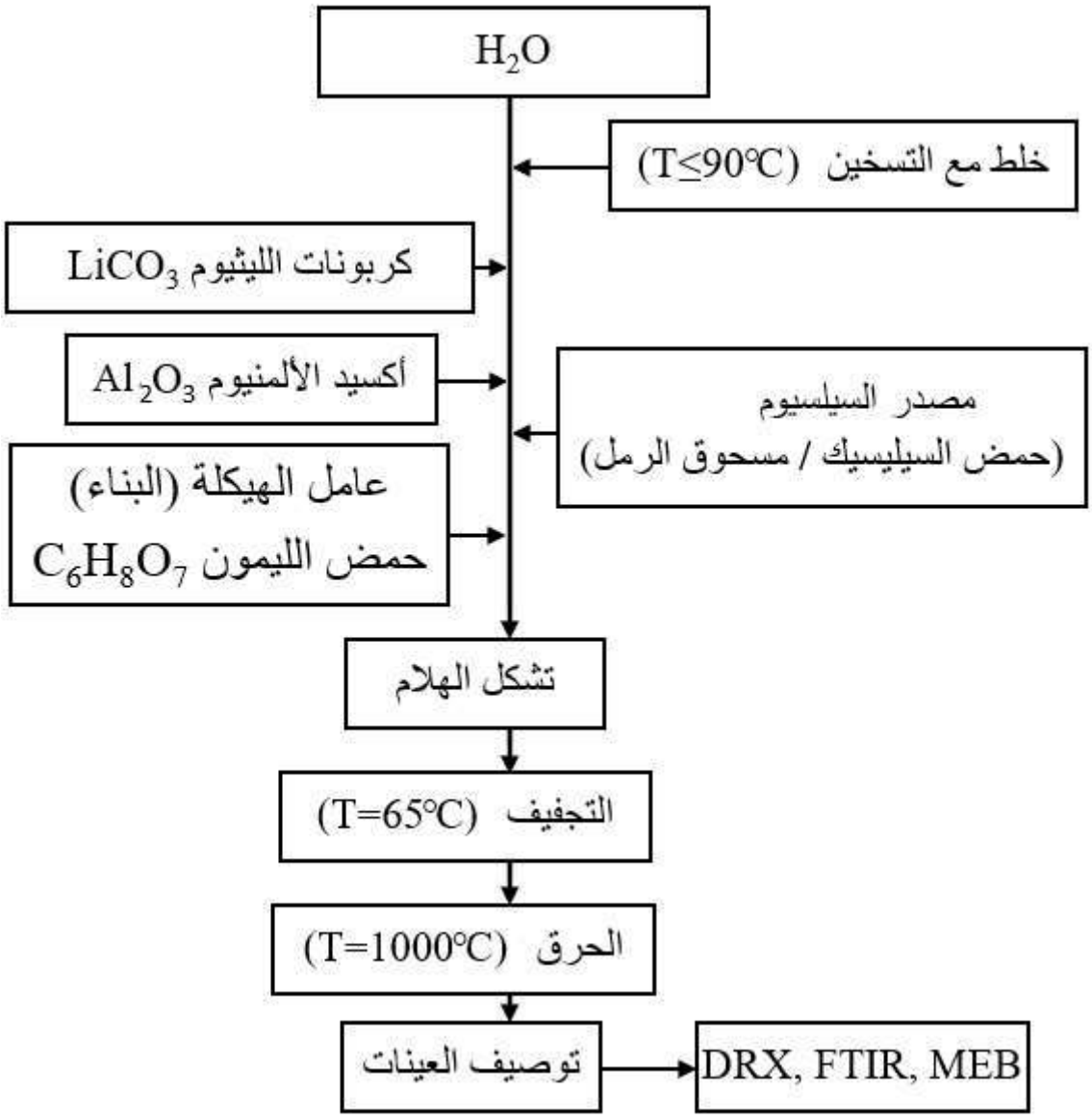
جدول III.1: المواد الأولية المستخدمة في توليف الزيوليت.

المادة	الصيغة الكيميائية
كربونات الليثيوم	Li_2CO_3
أكسيد الألمنيوم	Al_2O_3
حمض السيليسيك	$Si(OH)_4$
ماء مقطر	H_2O
حمض الليمون	$C_6H_8O_7$

3.3.3. بروتوكول التوليف

يتم الحصول على المواد الصلبة المحضرة في هذا العمل بوسطة تقنية محلول–هلام (sol-gel)، حيث قمنا بوضع 30 مل من الماء المقطر في كأس بيشر، ثم تتم إضافة مواد التفاعل للوسط المائي تحت الخلط والتسخين، يتم إضافة عامل البناء إلى الوسط بعد مرور 3 دقائق من وقت إضافة مواد التفاعل، يتم وضع العينات بعد تشكل الهلام في جهاز التجفيف تحت درجة حرارة 65 C° .

يمثل المخطط التالي البروتوكول العام لتحضير الزيوليت:



شكل III.1: رسم تخطيطي للبروتوكول العام لتحضير الزيوليت.

4.3. خطوات التحضير

1.4.3. الخطوة الأولى

يتم وضع 30 مل من الماء المقطر في كأس بيشر ثم يوضع فوق جهاز الخلط المغناطيسي مع التسخين تحت درجة حرارة أقل من 90 درجة مئوية، ثم تتم إضافة 2.4630 غرام من كربونات الليثيوم ($LiCO_3$) و3.3987 غرام من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) و5.206 غرام من مسحوق حمض السيليسيك، بعد مرور ثلاث دقائق تتم إضافة عامل الهيكلة المتمثل في حمض الليمون ($C_6H_8O_7$).

يتم تحضير عينة ثانية بإستبدال مسحوق حمض السيليسيك بمسحوق حبيبات الرمل وبنفس الكميات المستخدمة في تحضير العينة الأولى.

شكل 2.III: المرحلة الأولى لتحضير الزيوليت.

2.4.3. الخطوة الثانية

يتم وضع العينات في جهاز التجفيف بعد تشكل الطور الهلامي، يكون التجفيف تحت 65 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

شكل III.3: العينات داخل جهاز التجفيف.

3.4.3. الخطوة الثالثة

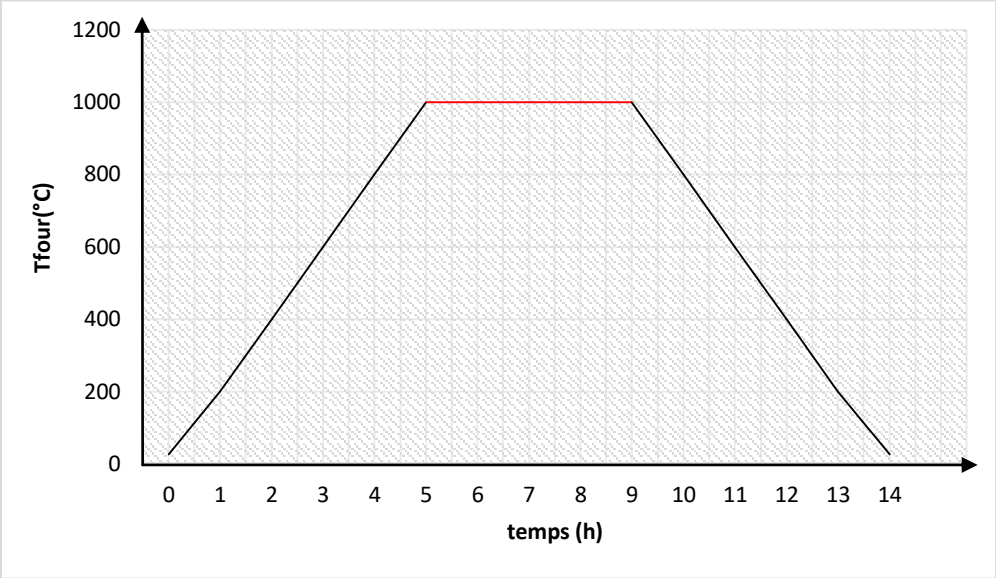
يتم طحن العينات بعد انتهاء عملية التجفيف.

شكل III.4: عملية طحن العينات.

4.4.3. الخطوة الرابعة

يتم حرق المسحوق الناتج عن عملية طحن العينات تحت 1000 درجة مئوية لمدة 4 ساعات، وتسمى هذه العملية بالمعالجة الحرارية للعينات، يتم برمجة الفرن على 1000 درجة مئوية ويتطلب الوصول إلى هذه الدرجة حوالي 5 ساعات حيث مقابل كل ساعة ترتفع درجة حرارة الفرن بـ 200 درجة مئوية.

توضح (**الصورة III.5**) منحنى تطور درجة حرارة الفرن بدلالة الزمن.



شكل III.5: منحنى تطور درجة حرارة الفرن بدلالة الزمن.

تهدف عملية المعالجة الحرارية إلى تكليس العينات حتى يتم تحرير المسامية التي تشغلها عوامل البناء العضوية، يتم استخراج العينات من الفرن بعد عودته إلى درجة حرارة المحيط ثم يتم طحنها كي تتم عملية توصيفها.

شكل III.6: تكلس العينات بعد عملية الحرق.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

1.4. مقدمة

في هذا الفصل سوف يتم تقديم والتعليق على النتائج المحصل عليها من عملية التحضير، وكذلك نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من خلال تقنيات التوصيف المختلفة، والمتمثلة في تقنية حيود الأشعة السنية X وتقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء وكذلك تقنية المجهر الإلكتروني الماسح.

2.4. نتائج عملية التحضير

يمثل الجدول التالي، الكميات الناتجة عن عملية تحضير الزيوليت بإستخدام السليسيوم المحلي ذو الأصل الطبيعي (رمل البناء) والذي تمت تسميته بالزيوليت المحلي (zeolite local)، وكذلك بإستخدام السليسيوم المخبري المتمثل في حمض السيليسيك والذي تمت تسميته بالزيوليت المخبري (zeolite lab)، والمدة المستغرقة لتشكل الطور الهلامي لهما.

جدول IV.1: الكميات الناتجة ومدة التحضير المستغرقة.

العينة	الكمية(غرام)	المدة (دقيقة)	المردود (%)
زيوليت المخبري	7.611	38	90.60
زيوليت المحلي	6.979	60	83.08

- **التفسير**

يفسر الإختلاف في الكميات الناتجة والمدة المستغرقة في التحضير، باحتواء المادة الأولية المستخدمة في تحضير الزيوليت المحلي والمتمثلة في مسحوق السليسيوم المحلي على بعض الشوائب، والذي سيتم إثباته من خلال تحليل طيف إنعراج الأشعة السينية لعينة مسحوق رمل البناء، بالإضافة إلى الإختلاف في كثافة السليسيوم المحلي مقارنة بحمض السيليسيك.

3.4. نتائج عملية الحرق

يسجل نقصان في كمية العينات بعد المعالجة الحرارية، إضافة إلى تغير لون العينة المحضرة بالسليسيوم المحلي كما توضح الصورة التالية.

شكل IV.1: العينات بعد المعالجة الحرارية (حيث 'أ' تمثل الزيوليت المخبري و 'ب' تمثل الزيوليت المحلي).

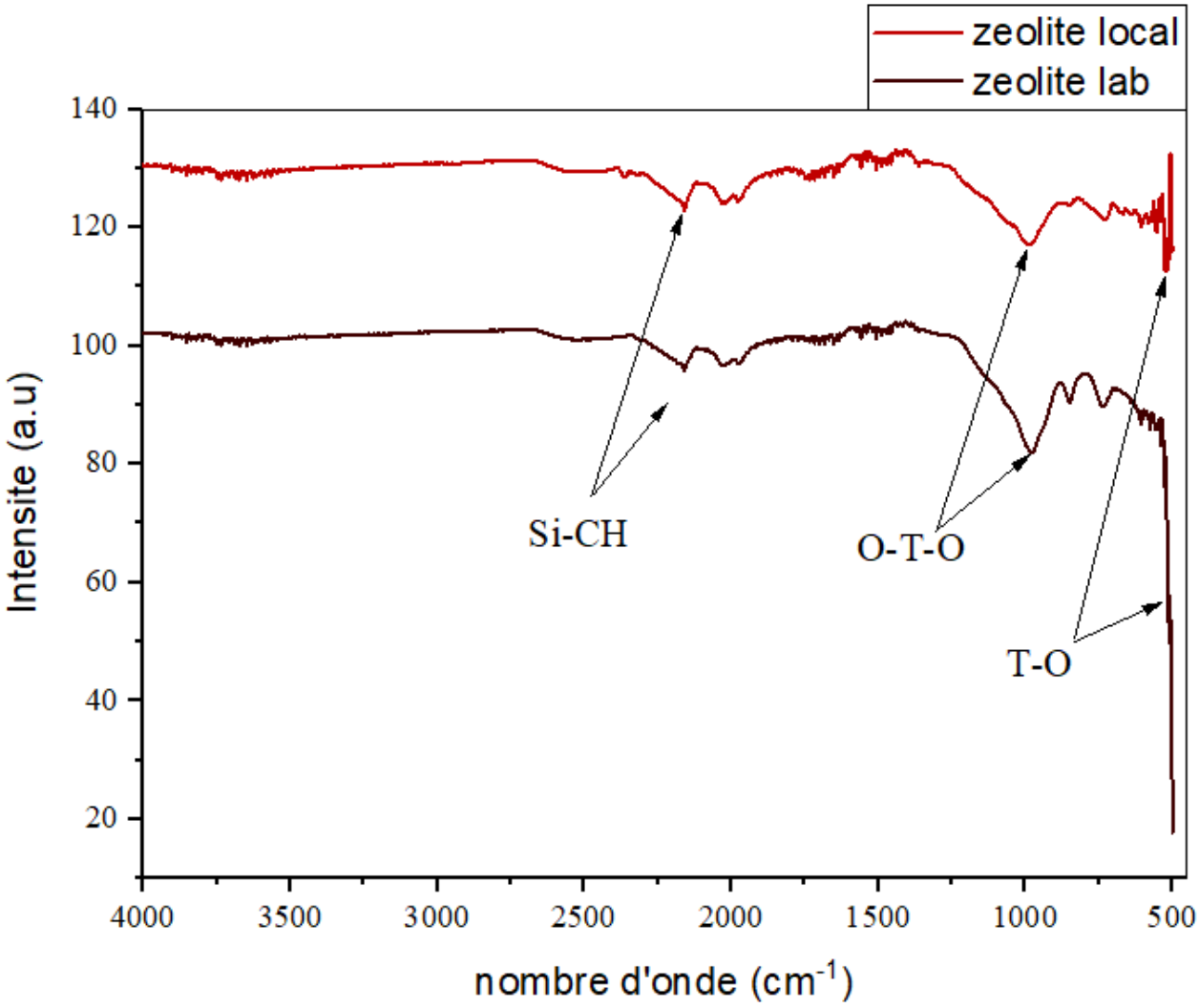
4.4. نتائج عملية التحليل

1.4.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يسمح تحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء من الحصول على معلومات نوعية وكمية الروابط المتواجدة في المادة، كذلك تحديد العناصر المكونة لهذه المادة وحتى التنبؤ ببنيتها الجزيئية إذا أستعين بمراجع درست مواد مشابهة.

تم توصيف العينات عن طريق جهاز تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIMADZU 8400s) في المجال الممتد من 500 الى $4000\ cm^{-1}$.

حيث تمثل **(صورة IV.2)** طيف الأشعة الحمراء لكل من الزيوليت المخبري والزيوليت المحلي.



شكل 2.IV: طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من الزيوليت المخبري والزيوليت المحلي.

كما هو موضح في هذه الصورة، يحتوي الطيفين على النطاقات التالية: [21]

- عند 500 cm^{-1} يحدث اهتزاز تشوه لرابطة T-O (T: تمثل السليكون Si او الألمنيوم Al)
- من 950 الى 1300 cm^{-1} تتوافق مع اهتزاز التمدد الغير متماثل للرابطة O-T-O
- من 2100 الى 2200 cm^{-1} تتوافق مع اهتزاز تشوه رابطة Si-CH

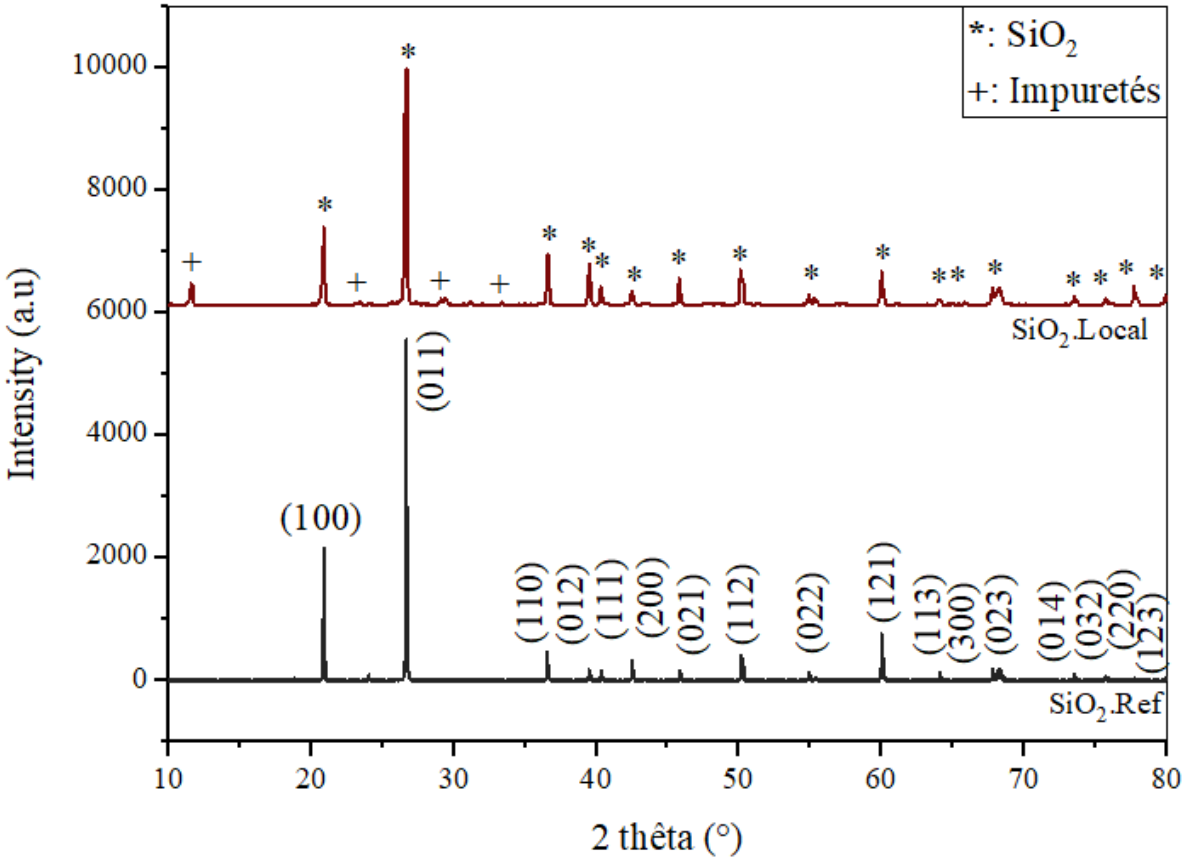
لوحظ أيضا غياب أشرطة الإمتصاص التي تتوافق مع اهتزاز التمدد لرابطة الهيدروكسيل (O-H)، مما يدل على إختيارنا لدرجة حرارة حرق مثالية. من خلال المقارنة بين أشرطة الإمتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء للزيوليت المخبري مع طيف الأشعة تحت الحمراء للزيوليت المحلي، يتبين وجود تشابه كبير بينهما،

ويفسر هذا بتشكل نفس المادة في كلا التجربتين، كما يلاحظ أن شدة الإمتصاص عند الزيوليت المخبري أكبر من الزيوليت المحلي.

2.4.4. حيود الأشعة السينية x

تم استخدام جهاز من نوع (XRD Benchtop Powder Diffraction System) الموجود في كلية العلوم الدقيقة، حيث تمت الدراسة في النطاق الممتد من 10 الى 80 درجة.

1.2.4.4. عينة السليسيوم المحلي



شكل 3.IV: مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينة مسحوق رمل البناء.

من خلال جهاز إنعراج حيود الأشعة السينية X تم تسجيل القمم الموضحة في الصورة السابقة، حيث تدل القمة عند $2\theta=26.62°$ وكذلك القمة عند $2\theta=20.84°$ على وجود مادة السيليسيوم (SiO_2) [53]، بالإضافة إلى التطابق الكبير عند مقارنة طيف الانعراج مع مرجع لمخطط حيود الأشعة السينية للسليسيوم.

كما أن وجود قمم أخرى يدل على أن المادة المدروسة هي مادة بلورية بامتياز [54]، وقد أظهر تحليل طيف إنعراج حيود الأشعة السينية باستخدام برنامج (Crystal Impact Match) على أن العينة المدروسة تحوي على % 79.90 من مادة السليسيوم (SiO_2)، وهذا يعني أن رمل البناء المستخدم غني بهذه المادة، بالإضافة إلى وجود بعض الشوائب، ويستدل عليها بوجود قمم عند $2\theta=11.60°$ و$2\theta=23.33°$ و$2\theta=29.27°$ وكذلك $2\theta=33.27°$.

تم حساب نسبة التبلور لعينة مسحوق رمل البناء والتي قدرت بـ: 57.70% من خلال العلاقة التالية:[56]

$$\% \text{ Cristallinité} = \frac{A_C}{A_C+A_a} \qquad \textbf{(1.IV)}$$

حيث (Ac) هي المنطقة الواقعة تحت القمم البلورية و (Aa) هي منطقة التجاويف غير المتبلورة.

جدول 2.IV: نتائج إنعراج الأشعة السينية للمادة المدروسة والتي تتوافق مع السليسيوم.

المسافة البينية d (Å)	معاملات ميللر (hkl)			زوايا الحيود (°)
	h	k	l	
4.2595	1	0	0	**20.84**
3.3459	0	1	1	**26.62**
2.4551	1	1	0	**36.57**
2.2810	0	1	2	**39.47**
2.2361	1	1	1	**40.30**
2.1276	2	0	0	**42.45**
1.9802	0	2	1	**45.78**
1.8177	1	1	2	**50.15**
1.6680	0	2	2	**55.01**
1.5414	1	2	1	**59.96**
1.4540	1	1	3	**63.98**
1.4180	3	0	0	**65.81**
1.3770	0	2	3	**68.03**
1.2877	0	1	4	**73.48**
1.2555	0	3	2	**75.69**
1.2280	2	2	0	**77.70**
1.1998	1	2	3	**79.87**

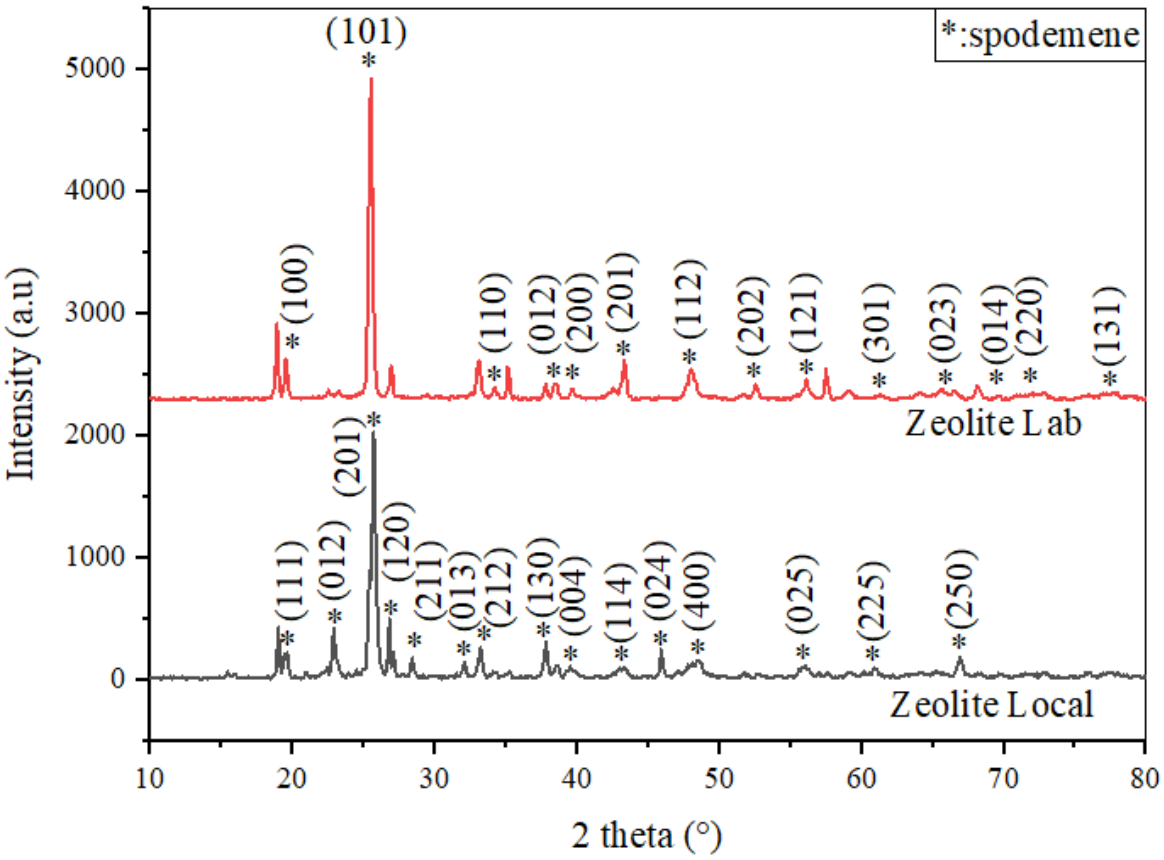
أظهرت القمم عند زوايا الانعراج 2θ على احتواء العينة المدروسة لمادة السليسيوم على شكل 'مرو' (الكوارتز) والذي له بنية بلورية سداسية.

يوضح الجدول التالي الأبعاد البلورية لبلورة الكوارتز الموجود في عينة مسحوق رمل البناء، والذي تم استخدامه في تحضير الزيوليت.

جدول 3.IV: النتائج البنيوية لعينة مسحوق رمل البناء والمتحصل عليها من برنامج (Crystal Impact Match).

المركب	الصيغة الكيميائية	نظام التبلور	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
الكوارتز	SiO_2	سداسي	4.9134	4.9134	5.4051	90.00	90.00	120.00

2.2.4.4. عينات الزيوليت المحضرة



شكل 4.IV: مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينات الزيوليت المحضرة.

تظهر (**صورة 4.IV**) المنحنيات المحصل عليها بعد عملية الإنعراج لعينات الزيوليت المحضرة.

حيث نلاحظ تطابق طيف الانعراج لعينة الزيوليت المحلي والزيوليت المخبري عند زوايا الانعراج التالية:

$2\theta=18.85°$ ،$2\theta=20.84°$ ،$2\theta=22.62°$ ،$2\theta=26.71°$ ،$2\theta=33.03°$ ،$2\theta=48.28°$

كما نلاحظ غياب بعض القمم في طيف الانعراج للزيوليت المخبري وتواجدها في طيف الانعراج للزيوليت المحلي مثل القمة عند الزاوية $2\theta=22.77$ ، ومن خلال تحليل طيف الانعراج للعينات المحضرة باستخدام برنامج (Crystal Impact Match)، والذي بدوره يقوم بمقارنة قمم الطيف مع بطاقات A.S.T.M المخزنة في قاعدة بياناته، يمكننا أن نستخلص وجود طور الإسبودومين (spodumene) ذو الصيغة $LiAl(SiO_3)_2$، والذي يتم تصنيفه كنوع من أنواع الزيوليتات [55]، تلخص الجداول التالية نتائج الانعراج لعينات الزيوليت المحضرة.

جدول 4.IV: نتائج إنعراج الأشعة السينية لعينة الزيوليت المحلي.

زوايا الحيود (°)	معاملات ميللر (hkl)			شدة الامتصاص I/I_0	FWHM (°)	المسافة البينية d (Å)
	l	k	h			
18.99	1	1	1	161.98	0.3994	4.6699
22.77	2	1	0	178.60	0.3994	3.9014
25.52	1	0	2	1000.00	0.3994	3.4875
26.71	0	2	1	180.09	0.3994	3.3343
28.27	1	1	2	68.44	0.3994	3.1546
31.91	3	1	0	59.56	0.3994	2.8025
33.03	2	1	2	115.29	0.3994	2.7097
37.66	0	3	1	134.21	0.3994	2.3866
39.42	4	0	0	66.15	0.3994	2.2839
43.01	4	1	1	72.03	0.3994	2.1012
45.80	4	2	0	90.13	0.3994	1.9796
48.28	0	0	4	120.30	0.3994	1.8834
55.83	5	2	0	78.52	0.3994	1.6455
60.74	4	1	0	56.35	0.3994	1.5235
63.99	2	3	0	39.03	0.3994	1.4538
65.17	4	1	4	41.94	0.3994	1.4303

1.3998	0.3994	101.34	2	5	0	66.77
1.2543	0.3994	36.76	6	0	0	75.77
1.2328	0.3994	42.19	3	2	6	77.34

جدول 5.IV: نتائج إنعراج الأشعة السينية لعينة الزيوليت المخبري.

المسافة البينية (Å) d	FWHM (°)	شدة الامتصاص I/I_0	معاملات ميللر (hkl)			زوايا الحيود (°)
			h	k	l	
4.5448	0.3994	119.80	1	0	0	19.52
3.5026	0.3994	1000.00	1	0	1	25.41
2.6255	0.3994	57.52	0	1	2	34.12
2.3438	0.3994	69.10	2	0	0	38.37
2.2728	0.3994	45.36	1	1	1	39.62
2.0924	0.3994	138.42	2	0	0	43.20
1.8951	0.3994	148.81	1	1	2	47.97
1.7425	0.3994	59.06	2	0	2	52.47
1.6400	0.3994	81.66	1	2	1	56.03
1.4536	0.3994	41.43	3	0	1	64.00
1.4225	0.3994	55.42	0	2	3	65.58
1.3108	0.3994	45.48	0	1	4	71.98
1.3011	0.3994	44.51	2	2	0	72.60

من خلال معالجة نتائج إنعراج الأشعة السينية x للعينات المحضرة باستخدام برنامج crystal impact match، يتبين تشكل مادة الإسبودومين في كل من عينة الزيوليت المخبري والزيوليت المحلي، إلا أن كل عينة لها نظام تبلور خاص بها.

يوضح الجدول التالي خصائص البلورة الموجودة في كل عينة وكذلك أبعادها البلورية.

جدول 6.IV: النتائج البنيوية لعينات الزيوليت المحضرة والمتحصل عليها من برنامج (Crystal Impact Match).

العينة	المركب	نظام التبلور	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
الزيوليت المحلي	Spodumene-II	رباعي (tetragonal)	7.5410	7.5410	9.1560	90	90	90
الزيوليت المخبري	Spodumene-III	سداسي (hexagonal)	5.2170	5.2170	5.4640	90	90	120

يمكن تفسير اختلاف النتائج المحصل عليها، بإختلاف مدة التحضير لكل العينة والعناصر الداخلة في التحضير مما أدى إلى تغير نظام التبلور لكل عينة وكذلك ثوابت الشبكة وزواياها.

- **حساب الحجم البلوري للعينات**

بفضل قياس زوايا حيود إنعراج الأشعة السينية X يتم حساب قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة FWHM، ومن خلالها يتم حساب الحجم البلوري للعينات عبر العلاقة التالية: [57]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \qquad \textbf{(2.IV)}$$

حيث:

K: ثابت شيرر (k=0.9)

D: الحجم البلوري (µm)

λ: الطول الموجي للأشعة x (λ=0.15406 µm)

β: قيمة العرض عند منتصف اعلى قمة (radian)

θ: زاوية الانعراج (radian)

يلخص الجدول التالي القيم المحصل عليها بالإضافة الى نسب التبلور محسوبة بالعلاقة **(1.IV)**.

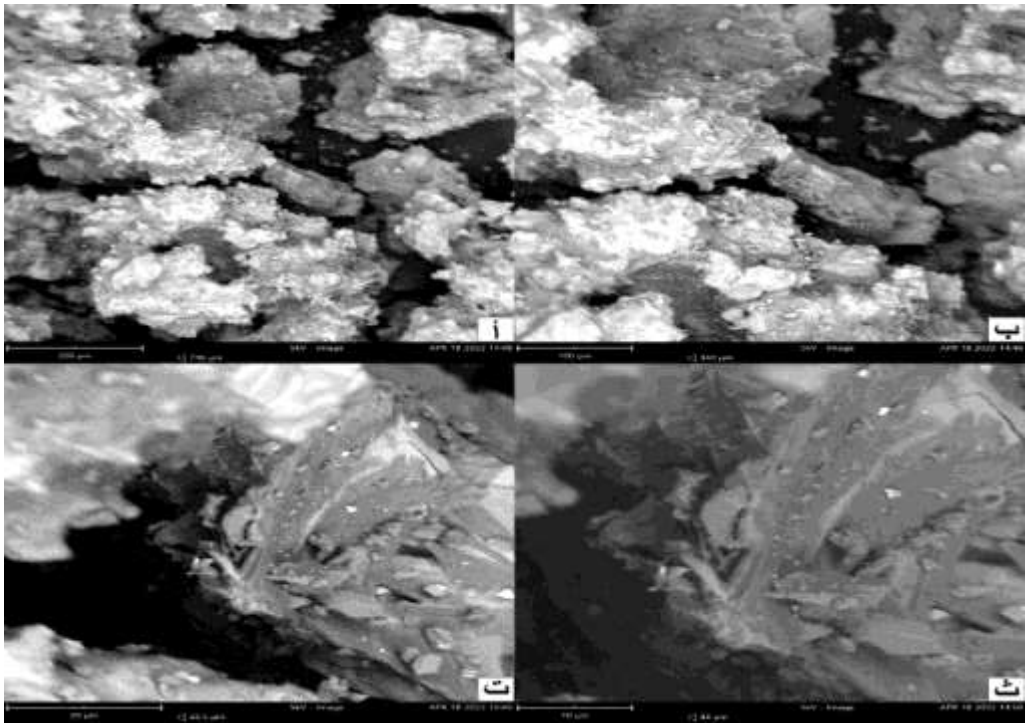
جدول 6.IV: متوسط الحجم البلوري ونسبة التبلور لعينات الزيوليت المحضرة.

العينة	متوسط الحجم البلوري (µm)	نسبة التبلور (%)
الزيوليت المحلي	21.9617	60.77
الزيوليت المخبري	22.1405	57.55

من خلال المقارنة يتبين أن العينة المحضرة باستخدام السليسيوم المحلي لها حجم بلوري أقل من العينة المحضرة باستخدام السليسيوم المخبري، أما نسبة التبلور فكانت أعلى في عينة الزيوليت المحلي مقارنة بنسبة عينة الزيوليت المخبري.

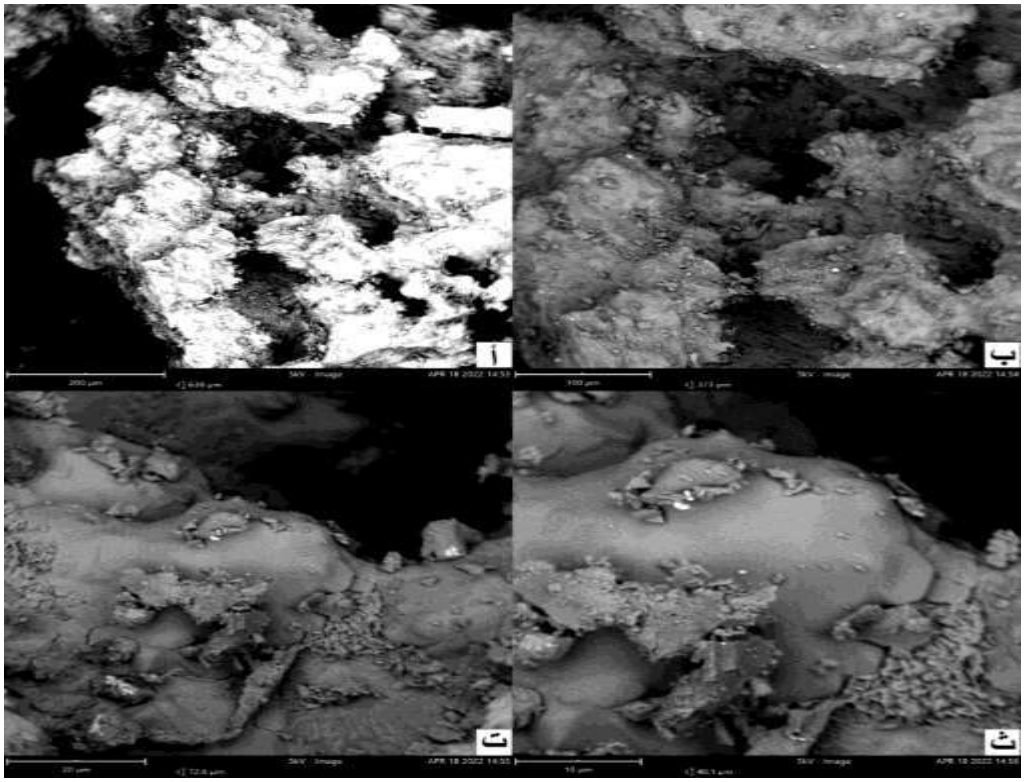
3.4.4. المجهر الإلكتروني الماسح

1.3.4.4. الزيوليت المخبري



شكل 5.IV: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة الزيوليت المخبري بتكبيرات مختلفة.

2.3.4.4. الزيوليت المحلي



شكل 6.IV: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة الزيوليت المحلي بتكبيرات مختلفة.

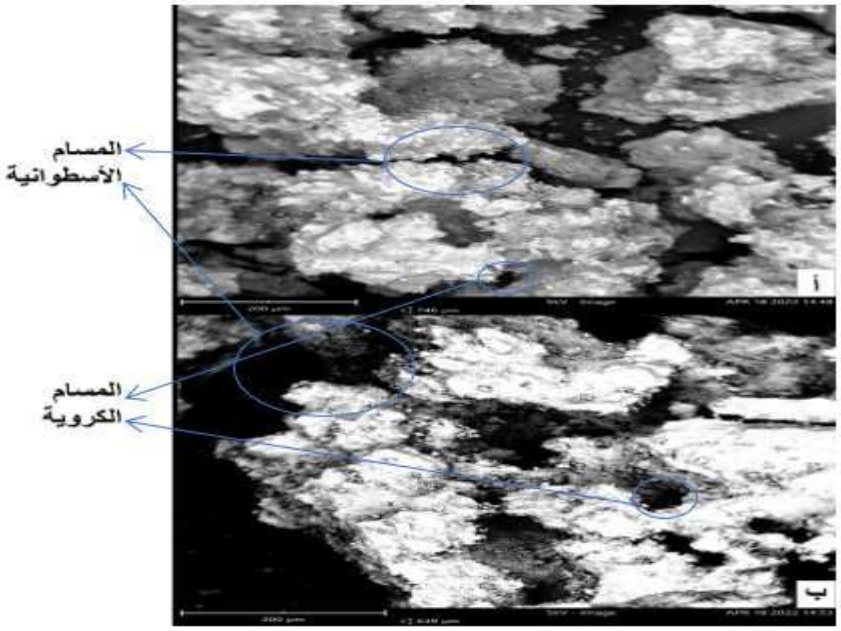
3.3.4.4. معالجة البيانات

تظهر الصورة (**5.IV**) و(**6.IV**) صور بتكبيرات مختلفة لعينة الزيوليت المخبري وعينة الزيوليت المحلي على التوالي، والتي تم أخذها باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح، حيث تبدو كلا العينتين مكونة من كتل متجمعة ومتلاصقة بشكل عشوائي [58]، حسب ما توضحه الصور.

كما يتم ملاحظة من خلال الصورة "أ" و "ب" للصورة (**5.IV**) أن هناك نوعان من المسامات: الأسطوانية والكروية بأقطار تتراوح بين 10-111 ميكرومتر، أيضا من خلال الصور "ت" و "ث" لنفس الصورة، تظهر تجمعات بلورية سداسية النظام البلوري مثل ما أظهرته نتائج حيود إنعراج الأشعة السينية.

من جهة أخرى، أظهرت الجزء "أ" و "ب" للصورة (**6.IV**) وجود نفس المسام الأسطوانية والكروية الموجودة في الزيوليت المخبري، بأقطار تتراوح بين 12-138 ميكرومتر، بيمنا أظهر الجزء "ت" و

"ث" لنفس الصورة، تجمعات بلورية رباعية النظام البلوري مثل ما أظهرته نتائج حيود إنعراج الأشعة السينية.



شكل 7.IV: المسام الأسطوانية والكروية حيث 'أ' زيوليت مخبري و'ب' زيوليت محلي.

5.4. خاتمة

تم في هذا الفصل التعليق على نتائج التحليل المحصل عليها بتقنيات التوصيف المختلفة، والتي تمثلت في مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتي من خلالها لوحظ غياب الاهتزاز الذي يتوافق مع رابطة الهيدروكسيل (OH)، وكذلك تقنية إنعراج حيود الأشعة السينية X، حيث تم معالجة البينات المحصل عليها باستخدام برنامج أورجن (Origin)، كما تمت الاستعانة ببرنامج ماتش كريستال (match crystal impact) لتحديد مؤشرات ميللر والأبعاد البلورية الموجودة في عينة الزيوليت المخبري والزيوليت المحلي، وأظهرت نتائج المعالجة أن نسبة التبلور في عينة الزيوليت المحلي أكبر من عينة الزيوليت المخبري بيمنا تمت ملاحظة أن الحجم البلوري المتوسط للزيوليت المحلي أقل من الزيوليت المخبري، بالإضافة إلى تقنية المجهر الإلكتروني الماسح والتي أكدت النتائج المحصل عليها من خلال إنعراج حيود الأشعة السينية، وتحديد نوع المسامات الموجودة في كل عينة.

خاتمة عامة

خاتمة عامة

الزيوليت عبارة عن منخل يقوم بغربلة المواد واختيارها وفصلها عن الجزيئات الأخرى، يسمح بمرور المركبات الخطية ويمنع المركبات المتفرعة، وذلك بفضل المسامية الموجودة في البنية التركيبية، والتي تتحكم فيها مكونات الخليط على أساس اختلاف الحجم والشكل للجزيئات وله خاصية الإنتقالية وهي امتصاص بعض المواد، يتكون الزيوليت أساسًا من الألمينوسليكات مع كاتيونات مضافة لموازنة الشحنة. وبغرض المساهمة في دراسة إمكانية تحضير الزيوليت بالسليسيوم المحلي، قمنا في هذا العمل بتحضير عينتين من الزيوليت من نوع LiA باستخدام السليسيوم ذو الأصل المحلي، وكذلك باستخدام السليسيوم المخبري ومن ثم دراسة خصائصهما بمختلف وسائل التوصيف والمقارنة بينهما. حيث أفادت مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR بوجود رابطة الكوارتز O-T-O والتي تم الإستدلال عليها بوجود القمة عند 450 إلى 500 cm^{-1}، كما تبين غياب القمة التي تتوافق مع رابطة الهيدروكسيل (OH)، وقد قمنا بتفسير ذلك باختيار درجة حرارة مثالية أدى الى غياب هذه القمة.

كما استطعنا بفضل تقنية إنعراج حيود الأشعة السينية بتحديد الطور والنظام البلوري الموجود في العينتين المحضرتين الزيوليت المخبري والزيوليت المحلي، والذي تمثل في مادة (Spodumene-III) بنظام تبلور سداسي ومادة (Spodumene-II) بنظام تبلور رباعي على التوالي، كما تم بفضل نتائج إنعراج الحيود حساب الحجم البلوري ونسبة التبلور لهما حيث تمت ملاحظة أن عينة الزيوليت المحلي لها نسبة تبلور أكبر من عينة الزيوليت المحلي أي أن المواد الداخلة في التحضير لها تأثير على نسبة التبلور، ومن جهة أخرى أظهرت تقنية المجهر الالكتروني الماسح بتواجد مسام أسطوانية وكروية بأقطار تتراوح بين 10-111 ميكرومتر في عينة الزيوليت المخبري، وبأقطار تتراوح بين 12 و138 ميكرومتر في عينة الزيوليت المحلي، كما أكدت النتائج المحصل عليها باستخدام إنعراج حيود الأشعة سينية.

نأمل في المستقبل أن يتم توسيع هذا المشروع من خلال تحضير الزيوليت باستخدام السليسيوم المحلي بهياكل مختلفة، وتطبيقه في مختلف المجالات كدراسة إمكانية تطبيقه في إنتاج الأكسجين أو في مجال الصناعات البتروكيميائية.

قائمة المصادر والمراجع

قائمة المصادر والمراجع

[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. 2020.

[5]: 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.

[6]: GARTNER, Ellis M.; MACPHEE, Donald E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41.7: 736-749

[7]: إبراهيم راهب; سميرة سليمان، تحضير وتوصيف الزيوليت ألومينا-فاناديا, مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية سلسلة العلوم الأساسية المجلد13، العدد 2، 2009.

[8]: MYA, Omar Ben, et al. Esterification process catalyzed by ZSM-5 zeolite synthesized via modified hydrothermal method. Methods X, 2018, 5: 277-282

[9]: A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1988

[10]: C. Colella, A short history of the International Zeolite Conference, Sorrento, Italy, July (2010)، p 4-9

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

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

[13]: WINÉ, Gauthier. Synthèse de zéolithe BETA sur du β-SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Docteur en Chimie. L'Université LOUIS Pasteur De Strasbourg, mai 2004, 1 p.

[14]: BRODU, Nicolas. Étude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux. 2012. PhD Thesis

[15]: عقل رومية; إبراهيم راهب. دراسة توصيفية لعينات من الزيوليت السوري. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية سلسلة العلوم الأساسية المجلد25، العدد 3، 2003.

[16]: KAMEL, Ghomari Mohammed. Incorporation du cuivre par différentes voies dans les matériaux composites zéolithe/MCM-41. Application à l'oxydation de composés organiques

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

[18]: Guisnet M., Gilson J.P., Imperial College Press, Zeolites for cleaner technologies, 2002.

[19]: D. Nibou , S.Amokrane, Catalytic performance of the exchanged Y faujasites by Ce 3+ , La 3+, UO2 2+, Co 2+, Sr 2+, Pb 2+, Tl+ and NH 4+ cations in the disproportionation reaction of toluene, C. R. Chimie, 2010 ,13 ,527–537.

[20]: Xianchun Wu « acidity and catalytic activity of zéolite catalysts bound whith silica and alumina »theses of doctorat of philosophy -Texas A&M University (2003)

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

[22]: Bogdan HARBUZARU. Thèse de doctorat. Preparation de Structurants Organiques et leur Engagement en Synthese Hydrothermale de Zeolithes.Université de Haute Alsace. France. 2003. 15-28.

[23]: Rock S.L. « Zeolite market », 9eme G.F.Z, mars 1993

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

[25]: DJAFRI, Fatiha. Synthèse et caractérisation de zéolithes en présence de la pyrrolidine et de tétraméthylammonium. 2019.

[26]: BOUZIT, Nawel. Elaboration de la zéolithe cancrinite à partir d'un gel amorphe" application à l'adsorption du cadmium". 2016. PhD Thesis.

[27]: NDLOVU, Nkululeko Zenzele Neville. Synthesis of zeolite (ZSM-5 and Faujasite) and geopolymer from South African coal fly ash. 2016. PhD Thesis. Cape Peninsula University of Technology.

[28]: MGBEMERE, Henry; EKPE, Ikenna; LAWAL, Ganiyu. Zeolite synthesis, characterization and application areas: a review. 2017.

[29]: Bogdan HARBUZARU. Thèse de doctorat. Preparation de Structurants Organiques et leur Engagement en Synthese Hydrothermale de Zeolithes.Université de Haute Alsace. France. 2003. 15-28.

[30]: OZDEMIR, Ozgul Dere; PIŞKIN, Sabriye. Zeolite X synthesis with different sources. Int J Chem Environ Biol Sci, 2013, 1.2: 229-32.

[31]: C. S. Cundy, P. A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005) 1–78.

[32]: MANAFIA, Sahebali; JOUGHEHDOUST, S. Production of zeolite using different methods. In: proceedings of the Iran International Zeolite Conference. 2008. p. 1-7

[33]: RIASSETTO, David. Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide. Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO2. 2009. PhD Thesis. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.

[34]: نور الهدى; المهدي غيث; مهدي كرى. حيود الأشعة السينية في البنية البلورية. 2016

[35]: SAKRANE, Salah. Préparation caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile. 2014. PhD Thesis. Université Ferhat Abbas.

[36]: بحة سامية،زغود يسرى،خزاني الشيماء،الدراسة الكهروكيميائية لمادة الجيالتين،جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي،2021.

[37]: M.J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).

[38]: DUBUS, Michel. Diffraction des rayons X appliquée au patrimoine. 2018.

[39]: Bouazza Akila. Thèse de Master. Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer Application de (ZnFe2O4) sur la dégradation de l'ibuprofène par photo-catalyse.. Université Saad Dahleb Blida 1.2019.

[40]: R.R.Stromberg .G.W .Kune .Mod . Plast .P.38 -123.1961.

[41]: R.R.Stromberg.R.I .Patrick .Marcel Dekker Treatise on Adhesion and adhesives Vol.1. chap .3.ed .NewYork.1967.

[42]: Chen, T.J. et al. Determination de capacidade de troca de cations e da aera especifica de algumas argilas e cauling ceramicas brasileiros pelo azul de metileno e sua correlacas com algumas propriedades technologicos. Ceramica XX, 79, sept. 1974.

[43]: Dhakal H.N; Zhang Z.Y et Bennett N. «Influence of fibre treatment and glass fibre hybridisation on thermal degradation and surface energy characteristics of hemp/unsaturated polyester composites». Composites Part B: Engineering. 43, 2012, pp 2757–2761.

[45] : Horn A. (1998). Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.

[46]: SEKRANE S.2014. Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile. Mém. Mag. Univ. Sétif

[47]: R. Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du La1-xMxCrO3 (M = Sr et Ce), Thèse de doctorat es-Sciences en physique, 2008,Université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou .

[48]: WINÉ, Gauthier. Synthèse de zéolithe BETA sur du β-SiC et dans des nanotubes de carbone: Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. 2004. PhD Thesis. Strasbourg 1

[49]: K. Hamilton, E. N. Coker, A. Sacco, A. G. JR. Dixon, R. W. Thompson, Zeolites. 13 (1993) 643.

[50]: C. Covarrubias , R. Garcıa, R. Arriagada ,J. Yanez , M. T. Garland, Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, Microporous and Mesoporous Materials 2006 ,88 ,220–231.

[51]: R.J. Francis, D. O'Hare, The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials, J. Chem. Soc. Dalton Trans. ,1998,19,3133.

[53]: لبيهي; جديعي. تحضير ودراسة مادة السليكا النانومترية من الرمل لمنطقة الوادي. 2021.

[54]: Thuadaij, N., &Nuntiya, A. (2008). Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. Chiang Mai Journal of Science, 35(1), 206-211.

[55]: XING, Peng, et al. Lithium extraction and hydroxysodalite zeolite synthesis by hydrothermal conversion of α-spodumene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7.10: 9498-9505.

[56] : BINDU, P.; THOMAS, Sabu. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. Journal of Theoretical and Applied Physics, 2014, 8.4: 123-134.

[57]: KHAN, Amjad, et al. Fabrication of cryptomelane FexMn1-xO2 with enhanced antibacterial activity and specific heat capacity. Materials Characterization, 2020, 169: 110661.

[58]: DAUD, Farah Diana Mohd, et al. Preparation of nano-silica powder from silica sand via sol-precipitation method. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2019. p. 020002