

## تحضير زيولايت جديد وتحميله بالعناصر ودراسة تركيبه وخصائصه

ميادة محمود علي  
قسم العلوم الاساسية - كلية طب الاسنان - جامعة الموصل

رغيد يوسف غزال  
قسم الكيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل

عمار عبدالغني قاسم  
قسم العلوم الاساسية - كلية طب الاسنان - جامعة الموصل  
(قدم للنشر في ٢٠٢٣/٢/١٣ قبل للنشر في ٢٠٢٣/٤/١٦)

### الخلاصة:

تضمن البحث تحضير زيولايت جديد بالطريقة الترسيبية الهيدروحرارية من الخامات الطينية (البوكسايت والسيليكا) بعد تحليلها وتنقيتها واستخدام مكوناتها (السيليكات والالومينات) في تحضير الزيولايت والتي تم استخلاصها من هذه الخامات بالطرق الكيميائية. وقد تم مسبقا تحليل هذه الخامات الطينية من خلال التحليل الكيميائي وفلورة وحيود الاشعة السينية وقد تم التحضير باضافة العامل الموجه للبنية ((Triethylene glycol anhydrous)) ثم تم تحميل الزيولايت بعناصر كل من (Cr و Ni و Co و Cu و Ag) فضلا عن (Ca و K و Na), ثم درست نماذج الزيولايت باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) وفلورة الاشعة السينية (XRF) وتقنية (BET) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وتبين ان الزيولايت المحضر يمتلك تركيبا مساميا و بلوريا جيدا فضلا عن المساحة السطحية الجيدة التي كانت (70.239 م<sup>2</sup>/غم) وقد وصلت الى (١٠٦,٧٥٩ م<sup>2</sup>/غم) في النموذج المحمل بالكروم. وقد درس النشاط المضاد للميكروبات لعينات الزيولايت المحضرة وتبين ان نماذج الزيولايت المحملة بـ (Ni و Cu و Ag) هي الافضل نشاطا مضادا تجاه كل من (Candida albicans و Staphylococcus)

الكلمات المفتاحية: الزيولايت , العناصر الانتقالية , خصائص الزيولايت , البكتريا , الميكروبات

## Preparation of New Zeolite , Loaded with Metals and Studying their Composition and Properties

**Mayada Mahmoud Ali**

Dept. of Basic Sciences-College of Dentistry-  
University of Mosul

**Raghd Y. Ghazal**

Dept. of Chemistry –College of Education for Pure  
Science - University of Mosul

**Ammar Abdulghani Qasim**

Dept. of Basic Sciences-College of Dentistry- University of Mosul

### Abstract

This research included a preparation of new zeolite by hydrothermal method after analyzing and purifying the clay ores and using their components (silicates and aluminates) into the preparation of zeolite that were separated from these ores by chemical methods. The clay ores were pre- diagnosed through chemical analysis, X-ray fluorescence and diffraction (XRF & XRD). The zeolite was prepared using the structure-directing agent (Triethylene glycol anhydrous), then the zeolite was loaded with transition metals of (Ag, Cu, Co, Ni and Cr) as well as (Na, K and Ca). Then, the zeolite samples were studied using (XRD), (XRF), BET method, and scanning electron microscope (SEM). It was found that the prepared zeolite has a good porous and crystal structure, beside the good surface area, which was (70.239 m<sup>2</sup>/gm) and reached to (106.759 m<sup>2</sup>/gm) in the Cr-loaded zeolite. The antimicrobial activity of the prepared zeolite samples was studied. It was also found that the zeolite samples loaded with (Ag, Cu and Ni) are the best in terms of antibacterial activity towards Staphylococcus and Candida albicans.

**Keywords:** zeolite, transition metals, zeolite properties, bacteria, microbes

### المقدمة

الزيولايت عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية المتبلورة <sup>(١)</sup> , وهو يعد من المعادن البلورية ذات المسامية المنتظمة والنانوية العالية والمستقرة حراريا , ويمتاز بإمكانية توليد المواقع الحامضية أو المواقع النشطة أخرى <sup>(٢)</sup> , ويمتلك الزيولايت خصائص مميزة ومن هذه الخصائص امكانية استبدال ايوناته الموجبة القلوية والقلوية الترابية مثل (الصوديوم , والليثيوم , والبوتاسيوم , والمغنيسيوم , والكالسيوم) بأيونات العناصر الانتقالية كالفضة والنحاس وغيرها بعملية التبادل الأيوني مما أدى هذا الى زيادة استخدامه في التطبيقات الطبية الحيوية <sup>(٣)</sup> . ويمتلك الزيولايت خواص فيزيائية وكيميائية نتيجة طبيعته بلوراته الصغيرة الحاوية على قنوات وتجاويف ذات مسامية عالية إضافة إلى سعة التبادل العالية التي تفوق المعادن الطينية فضلا عن القدرة العالية على الامتصاص , ويستخدم الزيولايت كمناخل جزيئية, وفي تنقية الهواء ويمتلك الزيولايت ايضا نشاطا بيولوجيا ناتج عن العمليات الكيميائية الحيوية التي تحدث من خلال التبادل الكاتيوني او الامتصاص أو التحفيز بالإضافة إلى استخدامه في المجالات الطبية <sup>(٤)</sup> .

ويستخدم الزيوليت الطبيعي كذلك محفزاً للتفاعلات الكيميائية ولكن نشاطه التحفيزي يكون محدود مقارنة مع الزيوليت الصناعي لكونه غير نقي بسبب احتوائه على شوائب ومساحة سطحه تكون منخفضة<sup>(٥)</sup>، ويمكن تحسين فعاليته بعملية التبادل الأيوني بإضافة كاتيونات مختلفة لزيادة كفاءته واستخدامه في مجالات واسعة، وقد أجريت عدة دراسات من أجل زيادة فعالية الزيوليت الطبيعي، فمثلاً تم استخدام الزيوليت المحمل بالفضة بشكل واسع كمضاد للجراثيم بدرجة كبيرة<sup>(٦)</sup>.

ويستخدم الزيوليت المصنع التجاري في مجالات واسعة لارتفاع درجة نقائه وزيادة أحجام الجسيمات المنتظمة مما يجعله أكثر ملائمة للتطبيقات الهندسية والأغراض العلمية، حيث تم تصنيع زيوليت من نوع (A) من مواد منخفضة التكلفة مثل الكاؤولين والرماد المتطاير والنفايات الصناعية بكثرة لارتفاع درجة نقائه وزيادة أحجام الجسيمات المنتظمة مما يجعلها أكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية والبيئية والهندسية، تمتلك الزيوليتات المصنعة قدرة عالية على الامتصاص مقارنة مع الزيوليتات الطبيعية<sup>(٧)</sup>.

تم إجراء دراسات عديدة حول الدمج بين الزيوليت وايونات العناصر الانتقالية ووجد أن النشاط المضاد للبكتريا يزداد مع زيادة استخدام الزيوليتات المحورة عن طريق التبادل الأيوني بين عناصر الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم مع ايونات عناصر الفضة والنحاس والنيكل والزنك وغيرها من العناصر الانتقالية ويكون لها القابلية على منع أو تثبيط نمو البكتريا بأنواعها المختلفة، ويعتبر دخول الزيوليت في مجال طب الأسنان مهم جداً بعد ظهور تقنية النانو التي استخدمت على نطاق واسع في مختلف مجالات التكنولوجيا والعلوم الطبية وخاصة في طب الأسنان حيث يعمل على تقليل نمو البكتريا أو تثبيطها بالإضافة للدور الكبير الذي يلعبه الزيوليت المحمل من خلال عملية التبادل الأيوني في تحسين الخصائص الميكانيكية للمواد المستخدمة في التشخيص والعلاج<sup>(٨)</sup>، وأدى الدمج بين الجسيمات النانوية المعدنية مع البوليمرات الاكربليكية التي تدخل في صناعة قاعدة أطقم الأسنان إلى تقليل من الالتهابات البكتيرية والفطرية بشكل فعال في دراسات عديدة حيث تعمل من أجل تحسين الخصائص الميكانيكية لمادة أطقم الأسنان ولزيادة التفاعل البيئي بين البوليمر والجسيمات النانوية نتيجة لمساحة سطحها العالية ولمنع نمو البكتريا<sup>(٩)</sup>.

دخل الزيوليت منذ (1980) في تطبيقات طب الأسنان بسبب خصائصه الجيدة حيث يعتبر مادة مضادة للميكروبات ومتوافقة بيئياً مع الفم ويعد من أهم الجسيمات النانوية والمسامية ذات الشكل البلوري المميز والذي جعلت منه مادة متنوعة الاستخدامات في المجالات الطبية الحيوية والبيولوجية<sup>(١٠)</sup>. ويظهر الزيوليت المحمل بالعناصر الانتقالية نشاطاً أقوى ضد الجراثيم مقارنة مع الزيوليت غير المحمل بالعناصر<sup>(١١)</sup>.

استطاع (Li) وجماعته<sup>(١٢)</sup> تصنيع الزيوليت (ZSM-5) باستخدام نسب مختلفة من العامل الموجب للبنية والسيليكا والالومينا، واستخدمت عينات (ZSM-5) في تفاعل التحلل الماص للحرارة (exo-THDCP) Tetrahydrodicyclopentadiene وأظهر (ZSM-5) متوسط مسامية أعلى من تلك الموجودة في محفزات (ZSM-5) المركبة والتجارية الأخرى.

وتمكن كل من Yousuf and Anupama<sup>(١٣)</sup> من المقارنة بين الخصائص المضادة للميكروبات والخصائص الميكانيكية لجسيمات زيولايت الفضة-الزنك النانوية والثيموكينون المدمجة مع راتنجات أطقم الأسنان الاكريليكية بالإضافة الى دراسة تحليل (SEM) لعينات البوليمر المحضرة واجراء التفسير المرئي للصور وأظهرت عينات الأكريليك المدمجة مع الجسيمات النانوية والثيموكينون تشتتاً جيداً في البوليمر مقارنة مع مجموعة السيطرة (Control).

### الجزء العملي

#### ١- اختيار ودراسة الخامات الطبيعية قيد البحث:

تم اختيار نموذج خام السيليكا من منطقة الحمداية في محافظة نينوى بعد ان تم تحليلها والتعرف على محتوياتها اذ بينت التحاليل احتواءها على كميات جيدة من السيليكا , كما استخدم خام البوكسايت باعتباره مصدر مهم للالمنيوم , وقد تم الحصول عليه من منطقة الحسينيات في محافظة الأنبار , بعد ذلك أُخِذَ الخامين وتم طحنهما ثم استخدم غربال ذي حجم (٢٥٠) مايكرومتر لتحديد حجم حبيباته, ثم جففت النماذج بدرجة حرارة (١١٠)° م لمدة (٦-٨) ساعات<sup>(١٤)</sup>.

#### ٢- تحليل الخامات المعدنية الطينية:

##### ١-٢ التحليل الكيميائي:

اذ اجري التحليل الكيميائي لخام السيليكا في مختبرات معمل سمنت الحدياء في ناحية حمام العليل , والتي اشتملت على تقدير كل من السيليكون والالمنيوم والحديد والكالسيوم والمغنيسيوم و الكبريتات, وتم إجراء التحليل الكيميائي لخام البوكسايت<sup>(١٥)</sup> , وقد شملت قياس نسب كل من الالمنيوم و السيليكون والمغنيسيوم والحديد والكالسيوم والصوديوم .

##### ٢-٢ قياس حيود الأشعة السينية (XRD):

تم قياس حيود الأشعة السينية لخام السيليكا بجهاز من نوع Xpert Phillips Holland , اما بالنسبة لخام البوكسايت فقد استخدم جهاز من نوع Phillips X<sup>1</sup> Pert Pro . للتعرف على انواع المعادن الطينية وغير الطينية المتواجدة في كل من الخامين قيد البحث.

##### ٣-٢ قياس فلورة الأشعة السينية (XRF)

اجريت قياسات فلورة الأشعة السينية لخامي البوكسايت والسيليكا بإستخدام جهاز من نوع G.N.R. TX 2000 للتعرف على العناصر المكونة للخامين.

#### ٣- تحضير الزيولايت

##### ١-٣ الحصول على سيليكات البوتاسيوم من خامي السيليكا والبوكسايت :

يوضع (١٠٠) غم من النموذج في دورق دائري سعة (٥٠٠) مل ويضاف إليه (٢٥٠) مل من محلول (٠.٥) مولاري (KOH) ، ثم يتم اجراء التصعيد الحراري لمدة (٥) ساعات ويترك بعدها الدورق ليبرد، ثم يرشح وبعدها تغسل المادة المتبقية بالماء المقطر، ثم يجفف بدرجة حرارة (١١٠) °م وينقل إلى المجفف (Desiccator) وبعد أن يستقر يؤخذ الوزن ، (١٦).

ان الراشح الناتج من كل خام يمثل محلول سيليكات البوتاسيوم ،وان هذه الخطوة تسبقها عملية ازالة للكربونات والجسوم بالنسبة لخام السيليكا وازالة للكربونات من خام البوكسايت من خلال التصعيد الحراري مع حامض الهيدروكلوريك ذي تركيز (١٠) % . اما الحديد فقد تم ازالته من الخامين من خلال تفاعل الخام مع مادة ثنائي تايونات الصوديوم ذات تركيز (٤) % لكلا الخامين ايضاً<sup>(١٧)</sup>.

### ٢-٣ تحضير محلول ألومينات البوتاسيوم<sup>(١٨)</sup>

يضاف الى المتبقي من خام البوكسايت بعد فصل السيليكا (١٠٠) مل من الماء المقطر ثم يوضع على هيتز كهربائي، ثم يضاف (١٠٠) مل من حامض الكبريتيك المركز بشكل قطرات بطيئة مع التحريك المستمر ، وبعد الإنتهاء من الإضافة أجري تصعيد حراري لمدة (١) ساعة بإستخدام دورق دائري ذي سعة (٥٠٠) مل، ثم يبرد المحلول إلى درجة حرارة المختبر ثم يرشح وبعدها يغسل الراسب المتبقي بالماء المقطر ثم ترفع الدالة الهيدروجينية للمحلول الى (١١) ويحتفظ بالراشح اذ يمثل محلول ألومينات البوتاسيوم الذي سيستخدم لتحضير الزيولايت .

### ٣-٣ تحضير الزيولايت

بعد الحصول على المحاليل الاساسية للتحضير (سيليكات والومينات البوتاسيوم) يتم تفاعل المحلولين ، ويضاف (٢٠) مل من العامل الموجه للبنية (Triethylene glycol anhydrous) الى محلول الالومينات بعد ان وضع في بيكر سعة (١) لتر على الهيتز الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي وضبط درجة الحرارة عند (٧٠-٨٠) °م ثم يضاف اليه من الاعلى محلول سيليكات البوتاسيوم ببطء مع تحريكه باستمرار، ثم يرفع ويوضع في عبوة محكمة من التفلون لمدة يومين بدرجة حرارة (٨٠) °م في داخل الفرن لاكتمال عملية تبلور الزيولايت ، بعدها يرشح الزيولايت ويغسل بالماء المقطر ويجفف بدرجة حرارة (١١٠) °م لمدة (٣) ساعات، بعدها يسخن الى درجة حرارة (٥٥٠) °م لمدة (٤) ساعات<sup>(١٩)</sup>.

### ٤- تحميل الزيولايت المصنع بالعناصر الانتقالية

عومل (10) غم من الزيولايت في الخطوة (٣-٣) مع (100) مل من محلول (0.02) مولاري لكل عنصر من العناصر الانتقالية الاتية (الفضة ، النحاس ، الكوبلت ، النيكل، الكروم ) على هيئة املاح (نترات الفضة وكبريتات النحاس وكلوريد الكوبلت وكلوريد النيكل) فضلا عن عناصر الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم) على هيئة (هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم وكلوريد الكالسيوم) وتم وضعه في دورق دائري سعه (250) مل، وتم إجراء التصعيد الحراري لمدة (3) ساعات ثم برد المحلول، وبعدها تم تجفيف المحلول عند درجة حرارة (120) °م، وتم طحنه ونخله باستخدام منخل (250) مايكروميتر<sup>(٢٠)</sup>.

٥- تم دراسة الزيوليت المحضر من خلال قياسات حيود الاشعة السينية (XRD) وفلورة الاشعة السينية (XRF) وتقنية (BET) وتقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) .

٦- دراسة النشاط المضاد للميكروبات لعينات الزيوليت المحضرة قيد الدراسة

تم دراسة النشاط المضاد للميكروبات لعينات الزيوليت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية والعناصر الاخرى وذلك بإضافة (0.1) غم من مسحوق الزيوليت المصنع في (2) مل من الماء المقطر و تم مزجها جيدا وباستخدام طريقة انتشار القرص ( Disk diffusion test ) تم معرفة اي العناصر الاكثر تثبيطا للنمو ضد ميكروبات (Candida albicans) وبكتريا (Staphylococcus) (٢١).

## النتائج والمناقشة

### التحليل الكيميائي للخامات الطينية (السيليكا والبوكسايت)

بعد اجراء التحليل الكيميائي لخام السيليكا وتم الحصول على النتائج المدرجة في الجدول أدناه:  
الجدول (١) التحليل الكيميائي للعناصر الموجودة في خام السيليكا.

Metal Oxides	Percentage Ratio (%)
SiO <sub>2</sub> (Unreacted)	٨.٥
SiO <sub>2</sub> (Convertible to Silicate)	٣١.٢
CaO	20.55
SO <sub>3</sub>	15.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.53
MgO	2.29
L.O.I	15.48

يتضح من الجدول أعلاه أن خام السيليكا يحتوي على نسبة جيدة من السيليكا والتي بلغت (٣٩.٧%) اذ ان الجزء الأكبر منها قابل للتحويل الى سيليكات البوتاسيوم حيث بلغت نسبتها (٣١.٢%) ، فضلا عن احتواء الخام على المكونات الأخرى والتي تمثلت بوجود أكسيد الكالسيوم والكبريتات بنسب ( ٢٠.٥٥% ، ١٥.١٠%) على التوالي ، اضافة الى احتواء الخام على الالمنيوم بنسبة (٣.١٤%) ، بينما كانت نسبة وجود أكاسيد الحديد والمغنيسيوم ( ٣.٥٣% و ٢.٢٩%) على التوالي وكانت نسبة الفقدان بالحرق (١٥.٤٨%) (٢٢).

تم اجراء التحليل الكيميائي لخام البوكسايت قيد الدراسة وكانت النتائج موضحة بالجدول (٢) أدناه:

### الجدول (٢) التحليل الكيميائي للعناصر الموجودة في خام البوكسايت

Metal Oxides	Percentage Ratio (%)
SiO <sub>2</sub> (Unreacted)	15.11
SiO <sub>2</sub> (Convertible to Silicate)	12.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.34
CaO	0.75
MgO	0.51
Na <sub>2</sub> O	0.41
K <sub>2</sub> O	0.63
L.O.I	15.05

يبين الجدول اعلاه النسبة العالية للألمنيوم الموجود في خام البوكسايت التي يمكن تحويلها الى الومينات البوتاسيوم فضلا عن السيليكا القابلة للتحويل الى سيليكات البوتاسيوم والاستفادة منهما في تحضير الزيولايت مع وجود بعض العناصر الاخرى بكميات اقل (٢٣).

### قياس حيود الأشعة السينية للخامات الطينية (السيليكا والبوكسايت)

تم دراسة حيود الأشعة السينية للخامات الطينية والتعرف على مكوناتها من المعادن الطينية وغير الطينية وقد تبين من خلال انواع انماط الحيود بان الخامين يحتويان على انواع مختلفة من المعادن الطينية وغير الطينية ، فمثلا يتكون خام السيليكا بصورة رئيسية من معادن الايلايت والكلورايت والجبسوم والكوارتز فضلا عن الكالسايت والهيماتايت .كما موضحة في الجدول (٣)

### الجدول (٣) النسب المئوية للمعادن الطينية وغير الطينية لخام السيليكا عن طريق قياس حيود الأشعة السينية (XRD)

Clay and Non-Clay Minerals	Chemical Structure	Percentage(%)
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	27.081
Quartz	SiO <sub>2</sub>	20.719
Illite	K <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>29</sub> ]OH <sub>4</sub>	20.15

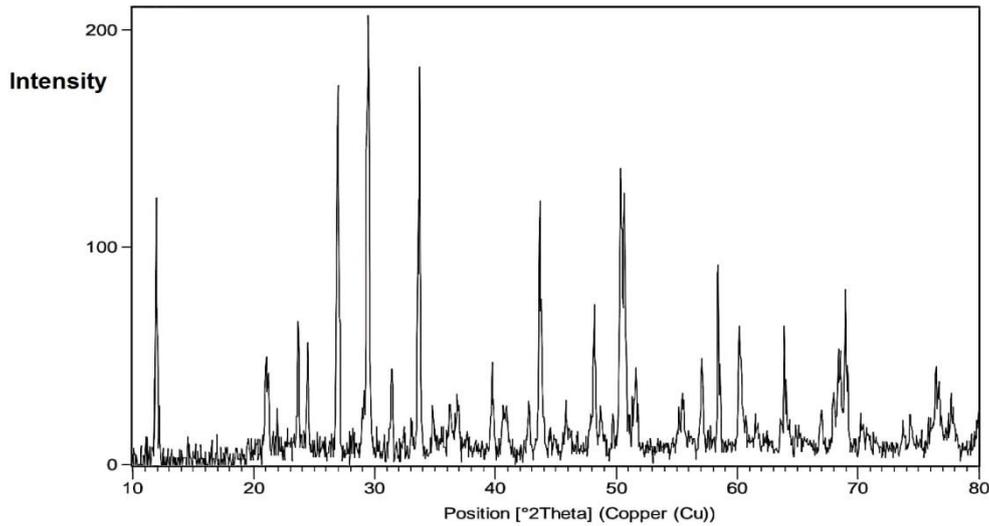
<b>Calcite</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>20.10</b>
<b>Chlorite</b>	<b>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH,O)<sub>8</sub></b>	<b>10.25</b>
<b>Hematite</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1.7</b>

الواضح من الجدول أعلاه أحتواء خام السيليكا على كميات متباينة من المعادن المختلفة، وقد تبين أن أكثر من ربع وزن الخام يحتوي على مادة الجبسوم (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) ونسبة (27.081) % ، فضلا عن ان نسبة الكوارتز (SiO<sub>2</sub>) (20.719) % حيث أن قسما منه يتحول الى سيليكات البوتاسيوم عند معاملته مع هيدروكسيد البوتاسيوم، بالإضافة الى احتواء الخام على الكالسيت بشكل (CaCO<sub>3</sub>) وكانت نسبته المئوية (20.10) %، حيث تم ازالة مادة الكالسيت والجبسوم من الخام باستخدام محلول (10%) من حامض (HCl). اضافة الى احتواء الخام على معدنين طينيين يحتويان على نسبة جيدة من السيليكا التي يمكن تحويلها الى سيليكات البوتاسيوم والتي تدخل في تحضير الزيولايت وهو معدن الايلايت ( Illite ) الموجودة بنسبة (20.15) % ومعدن الكلورايت ( Chlorite ) بنسبة (10.25) % ، أما الهيماتايت ذات الهيئة البلورية (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) وقد بلغت نسبته في الخام (1.7) % وتم ازالته باستخدام مادة ثنائي ثايوناييت الصوديوم لان وجوده يؤثر على فعالية الزيولايت المحضر .وقد تم قياس حيود الأشعة السينية لخام البوكسايت الذي يحتوي على نسبة عالية من الألمنيوم .وتم التعرف على مكوناته من المعادن الطينية وغيرالطينية والنسب المئوية الوزنية لكل معدن من المعادن المشخصة قيد الدراسة<sup>(٢٥)</sup>. تم تشخيص المعادن المكونة لخام البوكسايت وحساب النسبة المئوية وكما موضحة بالجدول (4) أدناه.

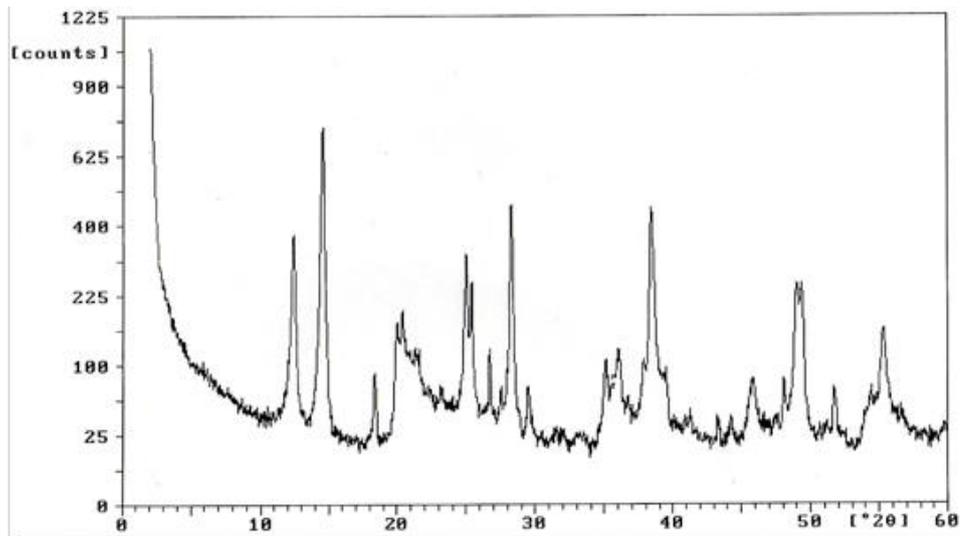
#### الجدول (4) النسب المئوية للمعادن الطينية وغير الطينية لخام البوكسايت باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)

<b>Clay and Non-Clay Minerals</b>	<b>Chemical Structure</b>	<b>Percentage(%)</b>
<b>Boehmite</b>	<b>γ-AlO(OH)</b>	<b>36.166</b>
<b>Kaolinite</b>	<b>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub></b>	<b>20.819</b>
<b>Quartz</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>14.511</b>
<b>Halloysite</b>	<b>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>2H<sub>2</sub>O</b>	<b>12.055</b>
<b>Gibbsite</b>	<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	<b>10.969</b>
<b>Calcite</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>5.480</b>

يبين الجدول اعلاه احتواء خام البوكسايت على النسب العالية من البوهمايت والجبسايت وهذا يدل على التوافق الجيد مع التحليل الكيميائي لخام البوكسايت واحتوائه على النسبة العالية من الألمنيوم فضلا عن احتوائه على معادن الكاؤولينات والهالوسايت ونسبة قليلة من الكالسيت<sup>(٢٥)</sup>.



الشكل (١) حيود الاشعة السينية لخام السيليكا.



الشكل (٢) حيود الاشعة السينية لخام البوكسيت.

### ٣- قياس فلورة الأشعة السينية ( XRF ) لخامي السيليكا والبوكسيت قيد الدراسة

تم اجراء قياس فلورة الأشعة السينية لخام السيليكا للتعرف على النسب المئوية ومحتواه من العناصر المكونة للخام ولمقارنته مع التحليل الكيميائي الذي تم اجراءه على الخام وتبين ان النتائج كانت متقاربة<sup>(٢٦)</sup> وكما مبين بالجدول (5) أدناه:

**الجدول (5) النسب المئوية للعناصر المكونة لخام السيليكا عن طريق قياس فلورة الأشعة السينية والتحليل الكيميائي**

Metal Oxides	XRF Wt%	Chemical Analysis Wt%
SiO <sub>2</sub>	38.9	39.7
CaO	22.2	20.55
SO <sub>3</sub>	15.8	15.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	3.53
MgO	-	2.29
K <sub>2</sub> O	0.67	-
TiO <sub>2</sub>	0.382	-
L.O.I	-	15.18

يتضح من الجدول اعلاه قيم النسب المئوية للعناصر المكونة لخام السيليكا ومحتواه العالي من السيليكا فضلا عن قيم العناصر بالهيئة الأوكسيدية المكونة له وملاحظة التقارب مع قيم التحليل الكيميائي ، وبعد التأكد من وجود النسبة العالية للسيليكا في الخام تم تحويلها الى سيليكات البوتاسيوم بعد ازالة المكونات غير المرغوبة مثل (الكربونات والحديد والجبسوم) باستخدام الطرق والمواد الكيميائية الخاصة بكل طريقة بالاعتماد على نوع المادة المراد ازلتها. وتم اجراء قياس فلورة الأشعة السينية لخام البوكسيت من اجل معرفة النسب المئوية للعناصر بالهيئة الأوكسيدية الموجودة في الخام ومقارنتها مع نتائج التحليل الكيميائي ، وكانت النتائج موضحة في الجدول (6) أدناه:

**الجدول (6) نتائج فلورة الأشعة السينية لتقدير العناصر الأوكسيدية الموجودة في خام البوكسيت ومقارنتها مع نتائج التحليل الكيميائي**

Metal Oxides	XRF (Wt%)	Chemical Analysis (Wt%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.5	54.02
SiO <sub>2</sub>	35.8	27.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	1.34
CaO	0.92	0.75
MgO	0.57	0.51

يتبين من الجدول (٦) نتائج فلورة الأشعة السينية التي تم الحصول عليها من خلال حساب الأطوال الموجية (من قبل الجهاز) لأكاسيد العناصر المكونة لخام البوكسايت ومقارنتها مع نتائج التحليل الكيميائي لنفس أكاسيد العناصر، من خلال ملاحظة مكونات خام البوكسايت ومحتواه العالي من الالمنيوم والسيليكا والتي تم تحويل جزء منهما الى سيليكات البوتاسيوم والومينات البوتاسيوم والذان يعتبران المكونان الرئيسيان لتحضير الزيولايت وهذا يدل على دقة النتائج المحصل عليها وكذلك كفاءة التقنيات المستخدمة في التحضير ، فضلا عن احتواء الخام على كميات قليلة من أكاسيد الحديد والمغنيسيوم والكالسيوم، ان اجراء المعالجة الكيميائية على الخام وازالة الكربونات والحديد يؤدي الى نقصان نسبتهما في الخام لاحقا (٢٦).

#### ٤- خطوات تحضير الزيولايت المصنع:

#### 1.٤ - ازالة الكربونات والجبسوم والحديد من خامي السيليكا والبوكسايت

تم ازالة المكونات غير المرغوب فيها من الخامين قيد الدراسة التي تمثل الجبسوم ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) الموجود في خام السيليكا كما اظهرت نتائج التحليل الكيميائي وكذلك فلورة الأشعة السينية (XRF) ، وكذلك وجود الكربونات والحديد في الخامين . اذ أن وجود هذه المكونات وعدم ازالتها من الخامات ستتداخل مع المواد المستخدمة في تحضير الزيولايت لان وجودها في تركيب الزيولايت سيؤثر بشكل كبير على فعالية الزيولايت فضلا عن تأثيرها على اقطار المسامات (٢٧).

#### ٢.٤ - تحضير محاليل سيليكات والومينات البوتاسيوم

تم فصل سيليكات البوتاسيوم من الخامين قيد الدراسة كما مبين في الفقرة (١.٣) من الجزء العملي باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم في تحويل محتوى الخامات الطينية مثل (الايلايت) وغير الطينية مثل (الكوارتز) والتي تحتوي على السيليكا بأنواعها المختلفة وبهيئة ( $\text{SiO}_2$ ) الى سيليكات البوتاسيوم . أما الالومينات فتم الحصول عليها من خام البوكسايت كما ذكر في الفقرة (2.3) من الجزء العملي حيث تم استخدام حامض الكبريتيك المركز في تحويل الالمنيوم الموجود في محتوى البوكسايت بهيئة (البوهمايت والجبسايت) فضلا عن احتواء الكاؤولينات والهالوسايت على الالمنيوم وتحويلها الى كبريتات الالمنيوم الذائبة في المحلول . وبعد الحصول على الالمنيوم بهيئة محلول تم اضافة القاعدة وتم اختيار هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) لإضافتها الى المحلول الى أن يصبح قاعديا وتم اختبار المحلول باستخدام ورق زهرة الشمس للتأكد من ان الدالة الهيدروجينية (pH) للمحلول قد وصلت الى (11) لضمان تحويل جميع الالمنيوم الى الومينات البوتاسيوم ولأنها تعد دالة مثلى لتحضير الزيولايت (٢٨).

بعد التعرف على مكونات الخامات قيد الدراسة والحصول على المواد (سيليكات والومينات البوتاسيوم) اللازمة لتحضير الزيولايت تم اضافة العامل الموجه للبنية (Triethylene glycol anhydrous) لإسهامه في تحديد

اقطار المسامات حيث سيتداخل بين الوحدات المتفاعلة للسيليكون والالمنيوم اثناء عملية التحضير، اما المواد التي تم ازلتها اولاً وهي الكربونات والجبسوم والحديد فهي ذات تأثير سلبي على عملية التحضير لهذا السبب تمت ازلتها قبل عملية التحضير، ان الغرض من تسخين الزيولايت الى درجة حرارة (٥٥٠°م) هو لتفكك العامل الموجه للبنية وازالته من داخل المسامات بعد انتهاء دوره وبالتالي زيادة المساحة السطحية الداخلية للزيولايت (٢٩).

#### ٥-القياسات التي اجريت على الزيولايت المحضر

تم اجراء عدد من القياسات مثلما ذكر في الجزء العملي لغرض التعرف على خصائص ومواصفات الزيولايت المحضر وكما مبين:

#### ١.٥ قياس فلورة الأشعة السينية للزيولايت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية

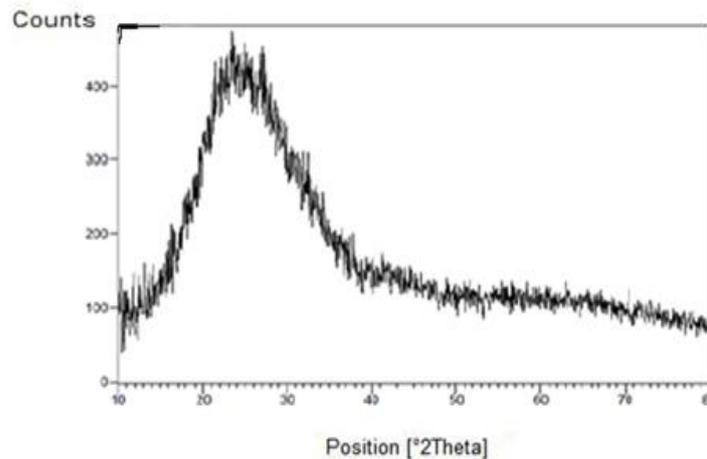
تم التعرف على النسب المئوية لأكاسيد العناصر المكونة للزيولايت عن طريق قياس الأشعة السينية المفلورة، ويوضح الجدول (٧) أن الزيولايت المصنع المحضر والمطعم بالعناصر الانتقالية وغيرها (النحاس الفضة، النيكل، الكروم، الكوبلت، الكالسيوم، الصوديوم والبوتاسيوم) يحتوي على نسبة عالية من السيليكا ( $SiO_2$ ) والألومينا ( $Al_2O_3$ ) اللذان يعتبران العنصران الأساسيان المهمان في التركيب الكيميائي والبلوري للزيولايت الصناعي قيد الدراسة ، مما يدل على نجاح الطريقة المستخدمة في تحضير الزيولايت وزيادة فعاليته وانتقائيته في تطبيقه لاحقاً، مع ملاحظة انخفاض ملحوظ في نسب أكاسيد العناصر الأخرى ، اذ أن الزيولايت المحضر بصورة عامة يحتوي على كمية لا بأس بها من أكاسيد العناصر (التيتانيوم، الكالسيوم، البوتاسيوم، المنغنيز والصوديوم) التي لا تتجاوز نسبتها (3%) ، وتكون هذه العناصر متواجدة أصلاً في البنية التركيبية للزيولايت بهيئتها الأيونية وقابليتها على التبادل الأيوني (٣٠)، ويلاحظ خلو الزيولايت من الحديد وهذا مؤشر جيد ويدل على أن طريقة ازالته من الخامات الرئيسية قبل تحضير الزيولايت كانت جيدة جداً لأن وجود الحديد قد يؤثر سلباً على فعالية الزيولايت.

جدول (7) النسب المئوية لأكاسيد العناصر المتواجدة في الزيولايت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية عن طريق قياس فلورة الأشعة السينية (XRF).

Metal Oxides	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Loaded Metals
Sample	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
Z <sub>Cu</sub>	75.207	16.824	N	0.098	3.152	1.954	N	0.009	0.063	0.013	2.68
Z <sub>Cr</sub>	80.586	13.915	N	0.049	2.118	1.629	N	0.011	0.058	0.003	1.632
Z <sub>Ag</sub>	82.563	12.025	N	0.052	2.137	2.102	N	0.008	0.057	0.001	1.056
Z <sub>Na</sub>	78.753	14.867	N	0.007	3.12	3.220	N	0.007	0.044	0.003	3.12
Z <sub>Co</sub>	81.715	13.421	N	0.035	2.415	1.722	N	0.008	0.054	N	0.637
Z <sub>Ni</sub>	78.909	13.663	N	0.085	2.542	1.748	N	0.009	0.061	0.002	2.981
Z <sub>Ca</sub>	87.822	7.619	N	2.39	0.402	1.503	0.17	0.022	0.05	0.022	2.39
Z <sub>K</sub>	83.193	13.101	N	0.364	0.487	2.67	0.117	0.012	0.05	0.006	2.67

٢- حيود الأشعة السينية للزيولايت المحضر

تم إجراء قياس حيود الأشعة السينية للزيولايت المصنع المحضر والمحمل بالعناصر الانتقالية للتعرف على درجة تبلور الزيولايت المحضر قيد الدراسة، ولوحظ بأنه يمتلك تركيباً بلورياً جيداً وهذا يدل على اتباع الطريقة الصحيحة في تحضير وتبلور الزيولايت ومن خلال ملاحظة شدة أنماط الحيود<sup>(٢٥)</sup> تظهر الأشكال أدناه نوع أنماط الحيود للزيولايت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية من خلال قياس حيود الأشعة السينية للزيولايت المصنع قيد الدراسة.



الشكل (3) حيود الأشعة السينية (XRD) للزيولايت المصنع

**٣.٥ - تحليل الزيوليت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية بتقنية (BET)**

تعد تقنية BET من التقنيات المهمة والمستخدمه في حساب المساحة السطحية وتقييم حجم المسامات والقنوات الدقيقة للزيوليت المستخدم<sup>(٣١)</sup>، والذي يتم بالاعتماد على مبدأ استخدام امتزاز وانفلات غاز النتروجين ( $N_2$ ) على سطح الزيوليت وما يحتويه من القنوات والمسامات الدقيقة، تم الحصول على بيانات وقيم المساحة السطحية للزيوليت قيد الدراسة فضلا عن أقطار المسامات ويمكن ملاحظتها بالجدول (8) أدناه:

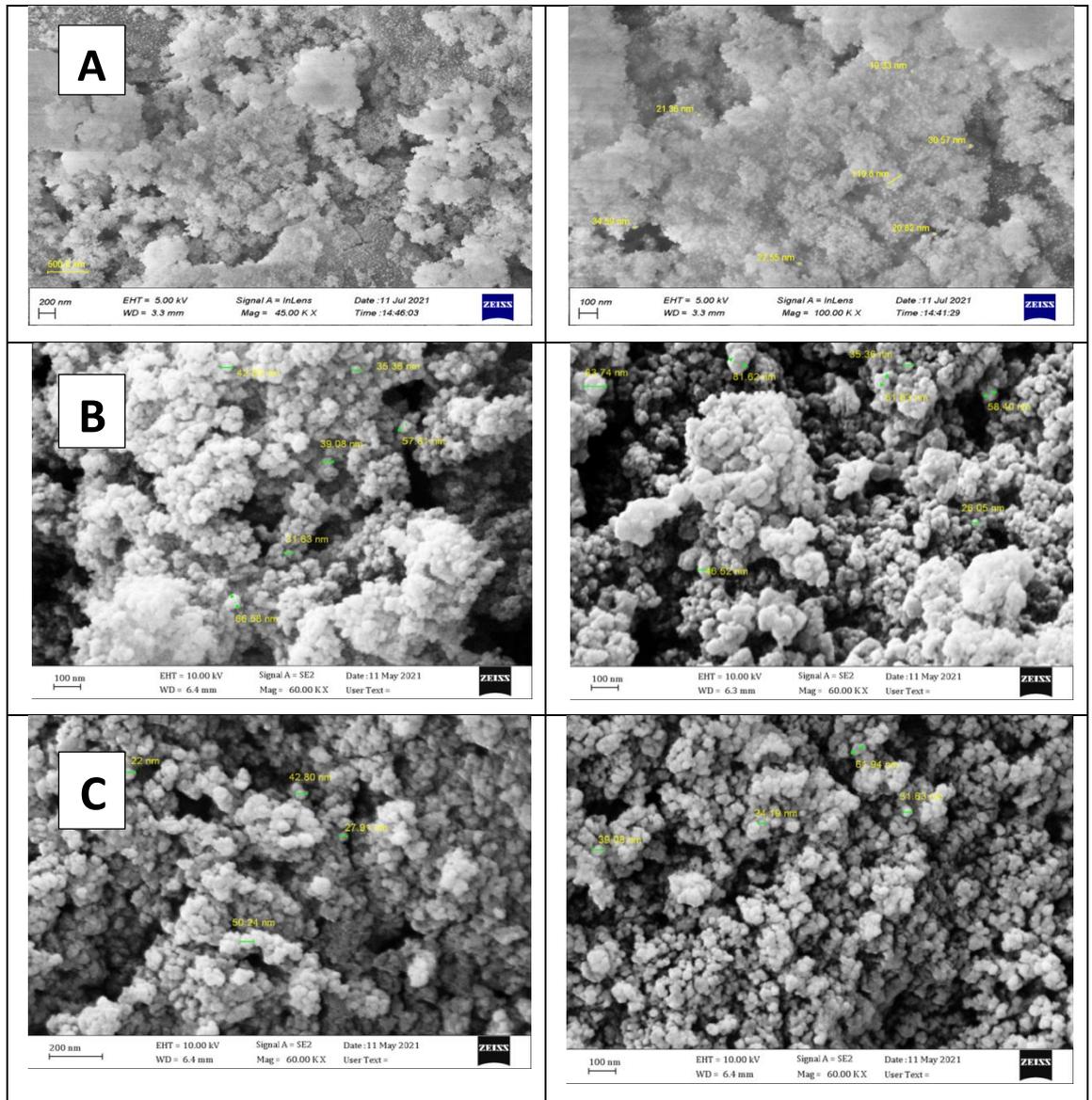
**الجدول (8) قيم المساحة السطحية وأقطار المسامات لنماذج الزيوليت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية باستخدام تقنية (BET)**

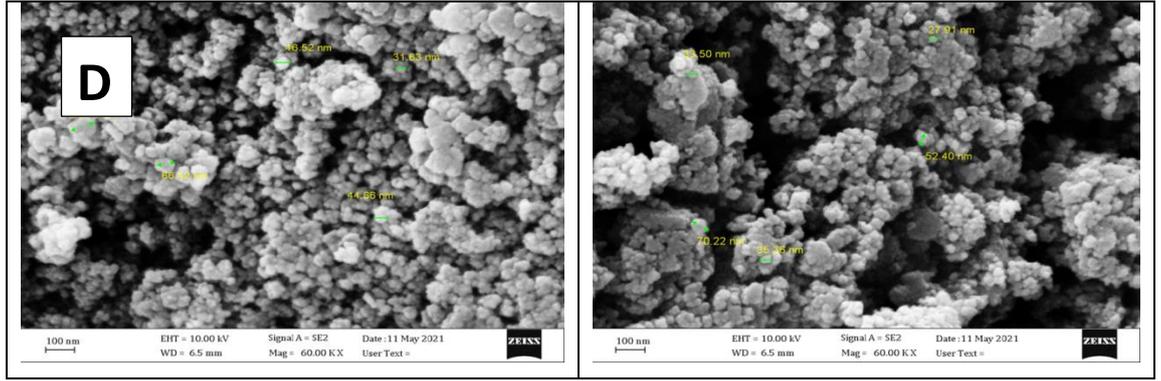
Samples	Measurement of Synthetic Zeolite Types		
	Surface Area	Pore Size	Average Particle Size
Z <sub>Ag</sub>	85.2617 m <sup>2</sup> /g	15.13912nm	70.3716nm
Z <sub>Cr</sub>	106.7592m <sup>2</sup> /g	13.04720nm	56.2012nm
Z <sub>Cu</sub>	97.0775m <sup>2</sup> /g	14.02970nm	61.8063nm
Z <sub>Ni</sub>	105.6626m <sup>2</sup> /g	13.31501nm	56.7845nm
Z <sub>Na</sub>	53.1484m <sup>2</sup> /g	12.44034nm	112.8914nm
Z <sub>Co</sub>	94.5129m <sup>2</sup> /g	14.11656nm	63.4834nm
Z <sub>K</sub>	70.2392m <sup>2</sup> /g	9.37190nm	85.4223nm
Z <sub>Ca</sub>	44.2503m <sup>2</sup> /g	15.07882nm	135.5924nm

يتبين من الجدول (٨) ان الزيوليت المصنع والمطعم بالعناصر الانتقالية يمتلك بصورة عامة مساحة سطحية جيدة، حيث بلغت أعلى مساحة سطحية للزيوليت المحمل بعنصر الكروم (106.7592) م<sup>2</sup>/غم حيث تعطي هذه القيمة العالية للزيوليت المصنع القدرة العالية لأمتزاز المواد على سطحه ويعمل على زيادة فعاليته، أما قيم متوسط حجم الحبيبات (Average Particle Size) فهي تدل على صغر حجم الحبيبات للزيوليت المحضر حيث كانت أعلى قيمة لها للزيوليت المحمل بعنصر الكالسيوم حيث بلغت (135.5924) نانوميتر، ومن ملاحظة قيم (Pore Size) فهي تتوافق مع قيم المساحة السطحية العالية للزيوليت قيد الدراسة، وكان متوسط حجم الجسيمات بصورة عامة أقل من (100) نانوميتر وهذا يدل على ان الزيوليت المصنع والمحضر يتمتع بالخاصية النانوية ويمكن ملاحظة الأشكال الخاصة لبعض أنواع الزيوليت المصنع المحضر قيد الدراسة في الأشكال أدناه<sup>(٣٥)</sup>.

**٤.٥ - التحليل بتقنية المجهر الإلكتروني الماسح للزيوليت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية**

تم إجراء التحلل بتقنية المجهر الإلكتروني (SEM) للزيولايت الصناعي المحضر والمحمل بالعناصر الأنتقالية ( $Z_{Ag}$ ،  $Z_{Cu}$ ،  $Z_{Na}$ ،  $Z_{K}$ ،  $Z_{Ca}$ ،  $Z_{Co}$ ،  $Z_{Cr}$ ،  $Z_{Ni}$ ، ومسامات، ومن ملاحظة الشكل (٤) أدناه تبين بان الزيولايتات المصنعة والمحملة بالعناصر الأنتقالية تمتلك حبيبات ذات أحجام مختلفة ومسامات عالية وهذا يدل على أن الزيولايت المحضر قيد الدراسة يمتلك خصائص جيدة، حيث تراوحت حجم الحبيبات لزيولايت الفضة ما بين (31.63 - 66.58) نانوميتر، (26.05 - 83.74) نانوميتر، وحجم الحبيبات لزيولايت النحاس ما بين (19, 24 - 61.94) نانوميتر، (27.91 - 50.24) نانوميتر، وحجم الحبيبات لزيولايت النيكل ما بين (27.91 - 70.22) نانوميتر، (31.63 - 90.19) نانوميتر<sup>(٣١)</sup>.

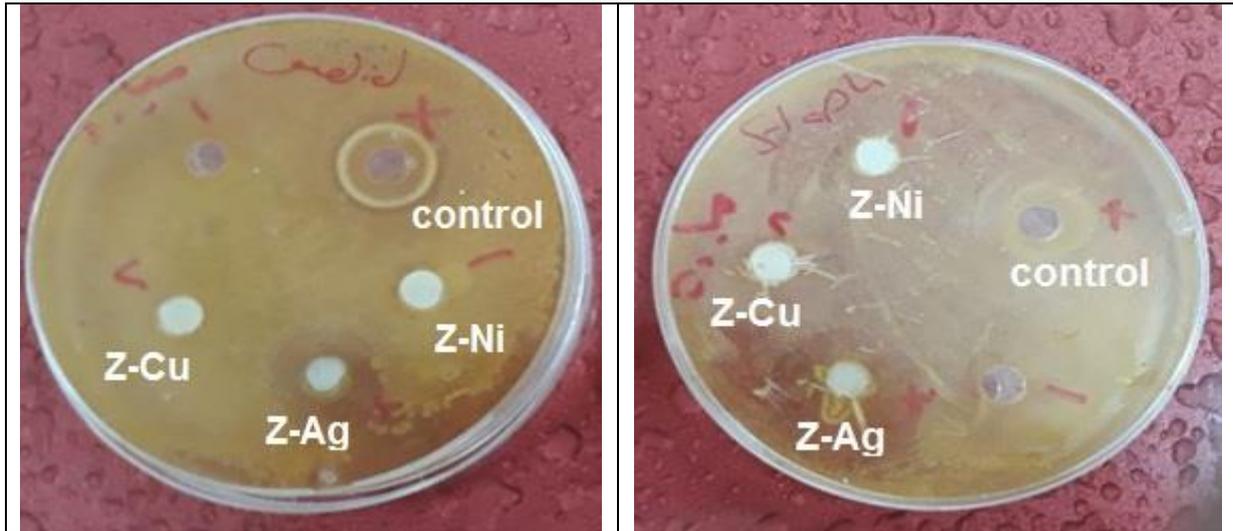




الشكل (٤) صور المجهر الالكتروني الماسح (صورتين لكل عينة) للزيولايت المصنع (A) والزيولايت المحمل بالفضة (B) والزيولايت المحمل بالنحاس (C) والزيولايت المحمل بالنيكل (D)

### ٥,٥- دراسة النشاط المضاد للميكروبات لعينات الزيولايت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لعينات الزيولايت المحضرة قيد الدراسة والمتمثلة بالزيولايت المصنع المحضر والمحمل بالعناصر الانتقالية مثل (الفضة النحاس، النيكل، الكوبلت الكروم، بالإضافة الى العناصر الكالسيوم والصوديوم والبتوتاسيوم. وذلك باستخدام طريقة انتشار القرص (Disc diffusion) ، وتم ملاحظة منطقة تثبيط النمو (Inhibition zone) ضد ميكروبات المبيضات البيضاء (Candida albicans) وبكتيريا (Staphylococcus) على قرص الاختبار وعلى اساسها تم اختيار العناصر الاكثر نشاطا وتثبيطا ضد بكتيريا الفم المبيضات البيضاء ، حيث تم اختيار الجسيمات النانوية لعينات زيولايت (الفضة، النحاس، النيكل) على انها الافضل نشاطا مضادا للبكتيريا. وهذا يتفق وبشكل كبير مع كثير من الدراسات المختلفة التي اجريت على الزيولايتات المصنعة والمحملة بالعناصر لما لها دور كبير في منع تكوين بكتيريا المبيضات البيضاء في أنسجة الفم وخاصة الزيولايت المحمل بالفضة اظهر نشاطا مضادا للبكتيريا<sup>(٣١)</sup>. وبين الشكل (٥) أدناه نتائج تثبيط النمو لعينات زيولايت العناصر الانتقالية وطريقة اختبار انتشار القرص لعينات الزيولايت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية.



الشكل (٥) طريقة اختبار انتشار القرص لعينات الزيولايت المصنع والمحمل بالعناصر الانتقالية )  
**Staphylococcus اليمين، Candida albicans (اليسار).**

المصادر:

- 1- Moshoeshoe, M., Nadiye–Tabbiruka, M. S., and Obuseng, V.. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. Am. J. Mater. Sci, 7(5),pp 196–221, (2017).
- 2- . Qiu, J. Z., Wang, L. F., and Jiang, J. SYSU–6, a new 2–D aluminophosphate zeolite layer precursor. Molecules, 24(16),pp 2972, (2019)..
- 3- Derakhshankhah, H., Jafari, S., Sarvari, S., Barzegari, E., Moakedi, F., Ghorbani, M., ... and Tayebi, L.. Biomedical applications of zeolitic nanoparticles, with an emphasis on medical interventions. International journal of nanomedicine, 15, 363, (2020)
- 4- Chouikhi, N., Cecilia, J. A., Vilarrasa–García, E., Besghaier, S., Chlendi, M., Franco Duro, F. I., ... & Bagane, M.. CO2 adsorption of materials synthesized from clay minerals: A review. Minerals, 9(9), 51, (2019).
- 5- Kianfar, E., and Mahler, A.. Zeolites: properties, applications, modification and selectivity. Zeolites: advances in research and applications, In, NY, USA . Chapter 1,pp 1–22, (2020).
- 6- Morante–Carballo, F., Montalván–Burbano, N., Carrión–Mero, P., and Jácome–Francis, K.. Worldwide research analysis on natural zeolites as environmental remediation materials. Sustainability, 13(11), 6378 (2021).
- 7- Jangkorn, S., Youngme, S., and Praipipat, P..Comparative lead adsorptions in synthetic wastewater by synthesized zeolite A of recycled industrial wastes from sugar factory and power plant. Heliyon, 8(4), e09323 (2022).

- 8- Zafar, M. S.. Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update. *Polymers*, 12(10), 2299, (2020).
- 9- Ali Sabri, B., Satgunam, M., Abreeza, N. M., and N. Abed, A.. A review on Enhancements of PMMA Denture Base Material With Different Nano-Fillers. *Cogent Engineering*, 8(1), 1875968, (2021).
- 10- Hao, J., Lang, S., Mante, F., Pavelic, K., and Ozer, F.. Antimicrobial and mechanical effects of zeolite use in dental materials: A systematic review. *Acta stomatologica Croatica: International journal of oral sciences and dental medicine*, 55(1), 76–89, (2021).
- 11- . Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer, G. A., Sahin, F., and Baç, N.. Antimicrobial properties of zeolite–X and zeolite–A ion–exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms. *Applied biochemistry and biotechnology*, 172(3), 1652–1662, (2014).
- 12- Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., and Lee, S. S.. Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of hazardous materials*, pp. 393, 122481(2020).
- 13- . Yousuf, M., and Anupama, N. M.. Comparison of antimicrobial properties of thymoquinone and silver nanoparticles incorporated in denture base resin and their effect on mechanical properties–An in vitro study. *Journal of Advanced Medical and Dental Sciences Research*, 9(6), 150–158, (2021).
- 14- Jeffery, P.G. and Hutchison, D., "Chemical Methods of Rock Analysis", 3rd Ed., Pergamon Press, p.p.30–39, (1981).
- 15- Ghazal , R.Y. , , "Preparation of Some Alkylation Catalyst From Natural Clays and Their Uses in the Production of Linear Alkyl Benzene (LAB)" , Ph. D. Thesis University of Mosul (2011).
- 16- Nibori , Y. , Kunita , M. , Tochiyama , O. and Chida , T. , , "Dissolution Rates of Amorphous Silica in Highly Alkaline Solution" , *Journal of Nuclear Science and Technology* , Vol. (37) , No. (4) , p.p. 349–357,(2000) .
- 17- – Gougazeh , M. , , "Removal of Iron and Titanium Contaminants From Jordanian Kaolin's By Using Chemical Leaching" , *Journal of Taibah University of Science* , Vol. (10) , p.p. 1–8, (2018) .
- 18- China , C.R. , , "Preparation of Aluminum Sulphate From Kaolin and its Performance in Combination Tanning" , *SN Applied Science Journal* , Vol. (1) , Research Article, (2019) .
- 19- Martinez , J.G. and Kunhao , L. , , "Mesoporous Zeolites , Preparation , Characterization and Applications" , Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ,p.p. 11– 21, (2015).

- 20- Ismail, H. A., Ka-Lun W., Tau Ch. L., Boon S. O. and Eng-Poh N. , , " Metal Chlorides Grafted on SAPO-5 (MCIX/SAPO-5) as Reusable and Superior Catalysts for Acylation of 2-Methylfuran Under Non-Microwave Instant Heating Condition", Processes, Vol.8, No. 603 (2020).
- 21- . Hudzicki, J.. Kirby-Bauer Disk Diffusion Susceptibility Test Protocol. American Society For Microbiology , pp1-23, (2009).
- 22- Estefan, G.. Methods of soil, plant, and water analysis , 3rd. Ed, ICARDA Publishing, pp.61,68,80,108,111,120, (2013).
- 23- . Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., and Loeppert, R. H. (Eds.).. Methods of soil analysis, Chemical methods, Science Society of America, Inc, John Wiley & Sons Part 3 (Vol. 14). pp.49,627,639,665,517,921, (2020).
- 24- Myeongkyu , L., "X-ray Diffraction for Materials Research : From Fundamentals to Applications", Apple Academic Press, p.p. 118-124, (2016).
- 25- Che , M. and Redrine , J. , , "Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts" , Wiley -VCH Verlag & Co. KGaA. p.p.611-640, (2012) .
- 26- leng, Y., , "Material Characterization; Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods", 2nd . Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH Co. Germany, P.52, (2013).
- 27- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L.. Carbonate and gypsum. Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods, (5), p. 437, (1996).
- 28- Martinez, J.G. and Kunhao, L.. 'Mesoporous zeolites, Preparation, Characterization and Applications' , Wiley-VCH Verlag GmbH and Co .KGaA, PP.11-21, (2015).
- 29- Jong , K. P. , , "Synthesis of Solid Catalyst" , Wiley -VCH Verlag & Co. KGaA , Weinheim , p.p. 83-98, (2009) .
- 30- Ugal, J. R., Hassan, K. H., and Ali, I. H.. Preparation of Type 4A Zeolite from Iraqi Kaolin: Characterization and Properties measurements. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 9(1), pp 2-5, (2010).
- 31- Ghazal, R.Y. and Fathy, D.M. , , "Reforming of Al-Kasek Naphtha by Ruthenium Chloride Grafted Zeolite", College of Basic Education Researcher Journal, Vol.(18), No.(3), (2022).
- 32- 31-Esmaeilzadeh, M., Divband, B., Ranjkesh, B., Pournaghi Azar, F., Yeganeh Sefidan, F., Kachoei, M., and Karimzadeh, B.. Antimicrobial and Mechanical Properties of Orthodontic Acrylic Resin Containing Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles Supported on 4A Zeolite. International Journal of Dentistry, doi: 10.1155/2022/8155971 (2022).