ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32607 B1

(43) Date de publication :
01.09.2011

(51) Cl. internationale :
C04B 14/30; C04B 40/00; B01J 35/00; B01J 37/03; C01G 23/00; C01G 23/047

(21) N° Dépôt :
33664

(22) Date de Dépôt :
01.03.2011

(30) Données de Priorité :
01.08.2008 IT MI2008A001445

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2009/005571 31.07.2009

(71) Demandeur(s) :
ITALCEMENTI S.P.A., Via G. Camozzi 124 I-24100 Bergamo (IT)

(72) Inventeur(s) :
MAURIZIO ILER MARCHI ; ANCORA, Renato ; BORSA, Massimo

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **COMPOSITES CATALYTIQUES CONTENANT DU TITANE ET DU CALCAIRE**

(57) Abrégé : Nouveau produit catalytique contenant des composés de titane avec du calcaire intégré. Ce produit s'obtient en faisant réagir du calcaire avec un précurseur approprié du dioxyde de titane dans une solution basique, suivi d'un lavage approfondi du mélange ainsi obtenu, d'un séchage et d'une calcination. Le composite obtenu contient du calcaire, du dioxyde de titane et du calcium titanate. Utilisé tel quel ou mélangé à d'autres composants, ce composite s'est révélé posséder une activité photocatalytique étonnamment élevée.

(مواد مركبة محفّزة ضوئياً محتوية على تيتانيوم وحجر جيري)

الملخـــــص

يتعلق الاختراع الحالي بمنتج محفّز ضوئياً يشتمل على مركبات تيتانيوم مدمجة مع الحجر الجيري. يتم الحصول على المنتج بتفاعل الحجر الجيري مع مادة مناسبة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في محلول قاعدي، ثم غسيل المادة الصلبة التي يتم الحصول عليها بدقة، وتجفيفها وتحميصها. ويتم الحصول على مادة مركبة تحتوي على حجر جيري، ثاني أكسيد التيتانيوم وتيتانات الكالسيوم. ولقد أظهرت المادة المركبة التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة، والمستخدمة كما هي أو في خليط مع مكونات أخرى، نشاطاً حفزياً ضوئياً عال بشكل غير متوقع.

(مواد مركبة محفِّزة ضوئياً محتوية على تيتانيوم وحجر جيري)

الوصف الكامل

المجال التقني

يتعلق الاختراع الحالي بمجال المواد المحفِّزة ضوئياً المستخدمة في إزالة التلوث من الملوِّثات البيئية، وحفظ اللون الأصلي للمنتجات المصنعة المعرضة للملوثات المذكورة، مع استخدامها بشكل خاص في مجال الأسمنت.

الخلفية التقنية

يعتبر استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم في صورة أناتاز كمحفِّز ضوئي في تركيبات الأسمنت معروفاً على نطاق واسع. ويتم استخدام التركيبات الناتجة في صنع عناصر البناء المختلفة والمنتجات المصنعة التي تتسم بخصائص ضوئية، والتي يمكنها أن تحلل الملوثات البيئية في وجود الضوء والأكسجين. في هذه التركيبات يمكن تشتيت ثاني أكسيد التيتانيوم بكمية كبيرة مع المكونات الباقية (طلب براءة الاختراع الدولي رقم WO-A-9805601، لمقدم الطلب)؛ بشكل بديل، يتم أولاً تكوين قاعدة أسمنتية خالية من ثاني أكسيد التيتانيوم، ثم تتم تغطيتها خارجياً باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم، ويكون مخلوطاً اختيارياً مع مواد رابطة و/ أو مواد لاصقة من أنواع مختلفة. في كل هذه الحالات يوجد المحفِّز الضوئي المحتوي على تيتانيوم في صورة خليط فيزيائي مع المكونات المعدنية لتركيبة الأسمنت. ويكون التفاعل الذي يتم في هذه الحالات من النوع الميكانيكي أو الكهروستاتيكي الضعيف، ومن ثم لا يكون هناك استمرار كاف بين المحفِّز الضوئي وباقي الخليط. يمكن أن يؤدي هذا إلى مشاكل مختلفة تتعلق بالتفسير غير الكافي للمكونات المحفِّزة ضوئياً وتلك التي تكون المادة الحاملة. ومع ذلك يكون التفاعل المغلق بين المحفِّز الضوئي والعناصر المعدنية للأسمنت هاماً للتأثير الحفزي الضوئي الفعال: في الحقيقة، في

أنواع الأسمنت المحفّز ضوئياً من المعروف أن مكون الأسمنت يمتص تلقائياً الملوثات الجوية من خلال عملية تنطوي على الاتزان السريع والديناميكي مع البيئة (امتزاز/ مج): يتحلل الملوِّث الممتز بشكل مؤقت بواسطة المحفِّز الضوئي. ومع ذلك، في المنتجات المعروفة يكون الجزء الممتز والجزء المحفِّز ضوئياً متمايزين بشكل واضح : وفي هذا الموقف يمكن مج جزء من الملوِّث الممتز قبل أن يؤثر المحفِّز الضوئي بشكل كاف، مما يؤدي إلى مستوى غير كاف من التحفيز الضوئي.

في محاولة لتحسين درجة التفاعل بين الجزء المحفِّز ضوئياً والجزء الخامل، يتم اقتراح بعض المواد يتم فيها حمل ثاني أكسيد التيتانيوم على مكونات معدنية. أحد أمثلة هذه المنتجات هو ثاني أكسيد التيتانيوم المحمول على ميتاكاولين، والموضح في طلب براءة الاختراع رقم MI2007A002387، لمقدم الطلب الحالي. ومع ذلك، على النحو المحدد أيضاً في الطلب سالف الذكر بالإشارة إلى المواد الحاملة المختلفة، تختلف تفاعلية ثاني أكسيد التيتانيوم بشكل كبير اعتماداً على المادة الحاملة، وتكون خصائص المنتج الناتج متغيرة للغاية وغير مرضية في الغالب.

ويعتبر المحفِّز الضوئي عالي الأداء مرغوباً فيه بشكل خاص في حالة المواد الأسمنتية، ويتسم بتكلفة/ نسبة وزن منخفضة جداً: بالنسبة لهذه المواد، تنعكس أية زيادة في تكاليف الإنتاج مرتبطة بإضافة مواد مضافة دقيقة بشكل كبير على النسبة المذكورة، مما يؤدي إلى احتمال أن يكون المنتج النهائي غير قابل للتسويق.

وتظل هناك حاجة إلى مواد مركبة محفِّزة ضوئياً يكون فيها الجزء المحفِّز ضوئياً مدمجاً بشكل كبير مع مادة حاملة معدنية، وتتسم بنشاط تحفيز ضوئي كبير، وربما يمكن الحصول عليها من خلال عملية إنتاج منخفضة التكلفة.

وتتسم تيتانات الكالسيوم بخصائص الصمود للحرارة، المقاومة الكيميائية وشبه الموصلية. وتوجد في الطبيعة بصور مختلفة (على سبيل المثال بيروفسكيت) وتتسم بخليط من الأطوار التي

بها نسب مختلفة بين الكالسيوم والتيتانيوم، على سبيل المثال $CaTiO_3$، $Ca_3Ti_2O_7$، $Ca_4Ti_3O_{10}$، $CaTi_4O_9$، $CaTi_2O_5$، Ca_2TiO_4، $CaTi_2O_4(OH)_2$، إلخ. ويمكن تحضيرها من خلال طريقة تتم في الحالة الجافة أو الرطبة.

ويتم التحضير في الحالة الجافة بشكل عام من خلال تفاعل أكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم عند درجة حرارة أعلى من 1300 °م. (Izv. Akad. Nauk USSR-Neorg. Mater., 11 (1975) 1622). ويمكن أن يتم التحضير في الحالة الرطبة بطرق مختلفة، على سبيل المثال بطريقة حرارية مائية من خلال تسخين معلق مائي من أوكسالات تيتانيل وجل تيتانميوم مميأ إلى 150-200 °م في أوتوكلاف (T.R.N. Kutty and R. Vivekanandam, Mater. Lett, 5 (1987) 79-83). من المعروف أيضاً الحصول على تيتانات الكالسيوم من خلال فوق الأكسيد بمعالجة كلوريد كالسيوم مائي ومحلول كلوريد تيتانيوم باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين والأمونيا، ثم تحميص الراسب الذي تم الحصول عليه. (Pfaff, *J.Eur. CeramSoc*,9,1992,293-299).

ولقد تم في بعض الأحيان وصف خلائط من الأسمنت ومركبات التيتانات. على سبيل المثال تصف براءة الاختراع اليابانية رقم JP2000226248 خلائط الأسمنت التي تتسم بلهب جيد ومقاومة للأحماض والمحتوية على مسحوق سيراميك يضم تيتانات البوتاسيوم وثاني أكسيد التيتانيوم.

الكشف عن الاختراع

تم التعرف على مادة مركبة محفِّزة ضوئياً جديدة يتم فيها دمج التيتانيوم بإحكام وثبات مع معدن مستخدم حالياً في مجال الأسمنت، وهو عبارة عن الحجر الجيري. ويتم الحصول على المادة المركبة بتفاعل مادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم مع الحجر الجيري في محلول قاعدي، ثم

غسل، تجفيف وتحميص المادة الصلبة التي تم الحصول عليها. تحتوي المادة المركبة على حجر جيري، ثاني أكسيد التيتانيوم وتيتانات الكالسيوم، وتتسم الأخيرة بطورين بلوريين كانا غير معروفين حتى الآن (ويتم وصفهما والإشارة إليهما في الطلب الحالي باسم CT2 وCT5). ولقد أظهرت المادة المركبة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة، والتي يمكن استخدامها كما هي أو في خليط مع مكونات أخرى، نشاط تحفيز ضوئي مرتفع بشكل غير متوقع.

وصف الأشكال

شكل 1: اتجاه سطح BET المحدد وفقاً لدرجة حرارة المعالجة للمادة المركبة المحفّزة ضوئياً STCA06.

شكل 2: مخطط حيود المادة المركبة STCA 06

شكل 3: مخطط حيود المادة المتخلفة الحمضية من المادة المركبة STCA06

شكل 4: صور في المجال البراق TEM من بلورة كالسيت ومن المواد المتجمعة التي بحجم الميكرو – النانو.

شكل 5: صورة عالية الدقة لحبة من طور CT2.

شكل 6: تحويل "فوريير" للصورة الواردة في شكل 5 بشكل مناظر للمستوى [100] على أساس الدورات الرئيسية المبينة.

شكل 7: صورة عالية الدقة من الحبة التي تم تدويرها بزاوية 34.7° حول الدورة 0.99 نانو متر (بمقياس 2 نانو متر).

شكل 8: تحويل "فوريير" للصورة الواردة في شكل 7 بشكل مناظر للمستوى [110] على أساس الدورات الرئيسية المبينة.

شكل 9: صور في المجال البراق TEM لبلورات الأطوار CT2 (e1) و CT5 (a1، b1، c1، d1) (بمقياس 50 نانو متر).

شكل 10: صورة عالية الدقة لحبة في الطور CT5 الذي يتم الحصول عليه (بمقياس 2 نانو متر).

شكل 11: تحويل "فوريير" للصورة الواردة في شكل 10 على أساس الدورات الرئيسية المبينة.

شكل 12: صورة عالية الدقة لحبة من الطور CT5 (بمقياس 2 نانو متر).

شكل 13: تحويل "فوريير" للصورة الواردة في شكل 12 على أساس الدورات الرئيسية المبينة.

شكل 14: صورة عالية الدقة من حبة في الطور CT5 (بمقياس 2نانو متر).

شكل 15: تحويل "فوريير" للصورة الواردة في شكل 14 على أساس الدورات الرئيسية المبينة.

شكل 16: خفض NO بالنسبة لملاط CEN وفقاً لنوع المحفّز الضوئي. على هذا النحو : ملاط CEN مع أسمنت Italbianco فقط. CA-01 على هذا النحو : ملاط CEN مع أسمنت Italbianco وحجر جيري.

شكل 17: خفض NO_x بالنسبة لملاط CEN للمادة المركبة STCA06 فيما يتعلق بالأسمنت.

شكل 18: خفض NO بالنسبة لملاط CEN وفقاً لدرجة حرارة المعالجة.

شكل 19:خفض إيثيل بترين بواسطة المنتجات المختبرة بالنسبة لكمية التيتانيوم الموجودة.

الوصف التفصيلي

تشتمل المادة المركبة المحفّزة ضوئياً التي تمثل هدف الاختراع على حجر جيري، ثاني أكسيد التيتانيوم وتيتانات الكالسيوم؛ وتوجد الأخيرة جزئياً بالصورة المعلومة للبيروفسكيت (بكميات هامشية) وجزئياً في صورة طورين بلوريين جديدين، ويتم التعرف عليهما ووصفهما في الطلب الحالي للمرة الأولى، ويشار إليهما باسم CT2 وCT5.

لأغراض الاختراع الحالي يشار بتيتانات الكالسيوم في الطور البلوري CT2 إلى مركب كيميائي يحتوي على كالسيوم وتيتانيوم، بنسبة مولارية تبلغ 1: 2، له الصيغة التجريبية $CaTi_2O_5$، ويتم التعرف عليه بقمم الحيود المميِّزة : (002) d (المسافة بين المستويات)=4، 959؛ (210-202) d=2.890؛ (013) d=2.762 و(122-310) d=2،138. يشار إلى هذه القمم باستخدام خلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية :a =7.1 أنجستروم، b =5.0 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم.

ولأغراض الاختراع الحالي يشار بتيتانات الكالسيوم في الطور البلوري إلى CT5إلى مركب كيميائي بلوري يحتوي على الكالسيوم والتيتانيوم، بنسبة بلورية 1: 5، وله الصيغة التجريبية CaTi5011، ويتم التعرف عليها بواسطة قمم الحيود المميزة: (002) d =8.845؛ (023) d=4.217؛ (110) d =3.611 و(006) d =2.948. يشار إلى هذه القمم باستخدام خلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية :a =3.8 أنجستروم، b =12.1 أنجستروم، c=17.7 أنجستروم.

ولأغراض الطلب الحالي تعتبر المتغيرات البلورية للطورين CT2 وCT5 المشار إليهما في الطلب الحالي والمطلوب حمايتهما متفاوتة في إطار حوالي ±0.5 أنجستروم لمتغيرات الخلية a، b، c، وفي

إطار حوالي ± 0.05 للمسافات بين المستويات d؛ بشكل مماثل، تعتبر النسب المولارية للكالسيوم : التيتانيوم المشار إليها أعلاه متفاوتة بنسبة تبلغ حوالي + 10%.

ويتم إيضاح السمات البنيوية الدقيقة للطورين CT2 وCT5 على نطاق واسع في الجزء التجريبي.

في المواد المركبة التي يستهدفها الاختراع، تعتبر كميات تيتانات الكالسيوم في الطور CT2 وفي الطور CT5 متفاوتة على نحو كبير: بشكل عام، يوجد الطور CT2 بكمية أكبر من CT5؛ على سبيل المثال تبلغ نسبة وزن CT2: CT5على الأقل 60: 40، أو على الأقل 80 :20، أو على الأقل 95 :5. وفي أحد نماذج الاختراع توجد تيتانات الكالسيوم بشكل حصري في الطور CT2 أو بشكل حصري في الطور CT5.

تمثل تيتانات الكالسيوم سالفة الذكر في الطور CT2 و/ أو CT5 في حد ذاتها نموذجاً خاصاً للاختراع الحالي.

في المادة المركبة الحالية، تكون تيتانات الكالسيوم مصحوبة بمكونات أخرى، خصوصاً الحجر الجيري وثاني أكسيد التيتانيوم، ويكون الأخير في صورة أناتاز وروتيل مختلطة. الحجر الجيري المستخدم لتكوين المادة المركبة هو المتوفر تجارياً، ويفضل أن يكون في صورة مقسمة تقسيماً دقيقاً، وهو متوفر تجارياً أيضاً (مصدر نموذجي:((cava di Tinella (Fasano, Brindisi

تتراوح مساحة السطح BET للمادة المركبة بشكل عام بين 10 و150 م^2/جم، وتتراوح القيم المفضلة بين 15 و50 م^2/جم، على سبيل المثال بين 20 و30 م^2/جم.

وتمثل العملية الخاصة بالحصول على المواد المركبة المبينة في الطلب الحالي جانباً آخر من الاختراع. وتشتمل بشكل عام على تفاعل الحجر الجيري ومادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في محلول مائي قاعدي. ويمكن إضافة المواد المتفاعلة إلى المفاعل بترتيب مختلف؛ ويفضل

ملامسة الحجر الجيري مع المحلول القاعدي ثم مع المادة المنتجة. ويفضل أن تكون المادة المنتجة المستخدمة عبارة عن كبريتات تيتانيل. في ظروف العملية يتم تحويل المادة المنتجة جزئياً إلى ثاني أكسيد التيتانيوم وجزئياً إلى تيتانات الكالسيوم المبينة أعلاه. بشكل مفضل، تستخدم كمية من المادة المنتجة بشكل يناظر محتوى نظرياً (أي محسوب مع الوضع في الاعتبار إجمالي تحويل المادة المنتجة إلى TiO_2) يبلغ حوالي 40% بالوزن بالنسبة للحجر الجيري. ويتم تحضير المحلول القاعدي على هذا النحو من خلال استخدام NaOH، على سبيل المثال. ويستمر التفاعل لفترة تتراوح بين 45 و90 دقيقة، عند درجة حرارة تتراوح بين 20 و80 °م. في نهاية التفاعل، يتم استخلاص المنتج الصلب الناتج من المحلول، ويتم غسيله بالماء بعناية حتى التعادل، ويتم تجفيفه وتحميصه. في حالة استخدام مواد متفاعلة محتوية على الصوديوم (على سبيل المثال NaOH)، لابد أن يكون الصوديوم المتخلف في المنتج الصلب والذي يتم تعريضه للتجفيف أقل من 0.05% بالوزن (ويتم التعبير عنه باستخدام Na_2O على المنتج الجاف)؛ ويتم الوفاء بهذا الشرط بسهولة من خلال غسيل المنتج المستخلص حتى التعادل على سبيل المثال.

ويتم التحميص بشكل مفضل عند درجة حرارة تتراوح بين 300 و800 °م، على سبيل المثال بين 450 و700 °م؛ ولقد تم الحصول على مواد مركبة محفِّزة ضوئياً بشكل خاص من خلال التحميص عند حوالي 650 °م. ويبرز اختيار أفضل درجات حرارة التحميص جانباً غير متوقع بشكل خاص للاختراع الحالي. في الحقيقة، من المعروف (ويمكن التأكد منه تجريبياً، انظر شكل 1) أن زيادة درجات حرارة التحميص تؤدي إلى تقليل السطح النوعي للمنتج المحمص؛ ومن ناحية أخرى، يعتبر التحفيز الضوئي ظاهرة سطحية نمطية ويعيب هذه الظواهر بشكل متوقع انخفاض سطح التلامس؛ ومع ذلك فبشكل مثير للدهشة، يظهر الاختراع الحالي ميلاً إلى عكس ذلك، من خلال التعرف على أكثر المواد المركبة نشاطاً من حيث التحفيز الضوئي في

النطاقات المنخفضة من السطح النوعي، ويتم ذلك من خلال التحميص في نطاقات درجات الحرارة الأعلى.

ويتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في المادة المركبة المحفّزة ضوئياً التي يتم الحصول عليها من خلال العملية الموضحة أعلاه.

من ناحية تركيبة العناصر (على النحو الذي يتم الكشف عنه بواسطة التألق الفلوري خلال أشعة X والامتصاص الذري)، يمكن أيضاً وصف المواد المركبة الواردة في الاختراع الحالي كما يلي :

الكالسيوم (ويتم التعبير عنه في صورة (CaO	20-50 %
التيتانيوم (ويتم التعبير عنه في صورة (TiO_2)	15-68%
الكبريت (ويتم التعبير عنه في صورة (SO_3)	2-12%
الصوديوم (ويتم التعبير عنه في صورة (Na_2O)	أقل من 0.05 %
(*) L.o.I.	3-40 %

(*):الفاقد عند الاشتعال

أو بشكل أفضل كما يلي :

الكالسيوم (ويتم التعبير عنه في صورة CaO)	%26.9
التيتانيوم (ويتم التعبير عنه في صورة 02Ti)	%51.7
الكبريت (ويتم التعبير عنه في صورة 3SO)	%7.54
الصوديوم (ويتم التعبير عنه في صورة 20Na)	أقل من 0.01%
(*) L.o.I.	%13.4

تشير تركيبة العناصر المبينة في الجداول إلى المادة المركبة ككل : وتشتمل هذه المادة المركبة، بالإضافة إلى تيتانات الكالسيوم، على الحجر الجيري، ثاني أكسيد التيتانيوم والمواد المتخلفة الممكنة من المواد المتفاعلة المستخدمة في التفاعل المكوِّن للتيتانات.

ومع ذلك، كما يتضح من الجداول، تتمثل إحدى خصائص المادة المركبة في أنها خالية إلى حد كبير من مخلفات الصوديوم (أي تكون النسبة المئوية للصوديوم بها، ويتم التعبير عنه في صورة Na_2O، أقل من 0.05% بالوزن بالنسبة للمنتج الجاف). وتعتبر هذه الخاصية، والتي تتحقق من خلال إجراء عمليات غسيل مطولة ومتكررة لراسب التفاعل، مسئولة عن تكون كميات

كبيرة من ثاني أكسيد التيتانيوم في المادة المركبة. بخلاف ذلك، كانت المواد المركبة التي تم الحصول عليها بشكل مماثل، لكن بدون إزالة مخلفات الصوديوم، خالية إلى حد كبير من ثاني أكسيد التيتانيوم : وتتمتع المجموعة الأخيرة من المواد المركبة بمزايا استخدام معينة وتمثل هدف طلب براءة اختراع مشترك مؤقت خاص بمقدم الطلب.

وعلى نحو ما يتم إبرازه بواسطة ملاحظات القياس المجهري الإليكتروني المضمنة في الجزء التجريبي، يكون ثاني أكسيد التيتانيوم وتيتانات الكالسيوم في صورة حبيبات بلورية يتراوح حجمها بين حوالي 10 و150 ميكرون، ومتصلة بشكل وثيق بحبيبات الحجر الجيري. لذا فهناك صلة تراكمية قوية بشكل واضح بين الجزء المحفّز ضوئياً من المادة المركبة (التيتانيوم) ومكون المادة الحاملة المعدنية (الحجر الجيري)؛ وضمن هذه التراكمات، تكون بلورات تيتانات الكالسيوم في الطور CT2 مستديرة بشكل عام، بينما يكون لتلك التي في الطور CT5 شكل عصوي مميِّز بشكل عام.

يقدم الاختراع الحالي نموذجاً ناجحاً لمادة مركبة تكون فيها المركبات المختلفة المحتوية على تيتانيوم متصلة بشكل وثيق وثابت بمادة حاملة (الحجر الجيري) يمكن استخدامها في مجال الأسمنت. ويؤدي الاتصال المتبادل الوثيق بين الأجزاء المحفّزة ضوئياً وغير المحفّزة ضوئياً من المادة المركبة إلى قدر كبير من الاتصال بين مواضع امتصاص الملوِّثات ومواضع تحللها، مع توفير ميزة تتعلق بارتفاع كفاءة التحفيز الضوئي. ولقد تم إبراز هذه الكفاءة بواسطة اختبارات تقليل أكاسيد N (NO_x) وVOC (الهيدروكربونات العطرية)، باستخدام المادة المركبة الواردة في الاختراع كما هي، أو مضمنة في القوام الرئيسي لمصفوفة.

لذا يتمثل هدف آخر للاختراع في استخدام المادة المركبة المحفّزة ضوئياً المبينة فيما سبق كمنتج محفّز ضوئياً كما هي، أو في تحضير أنواع الأسمنت والمنتجات الأسمنتية المصنعة والتي تتمتع

بنشاط تحفيز ضوئي. ويمكن أن يحتوي المنتج المصنع على المادة المركبة مشتتة في قوامه الرئيسي، أو على شكل طبقات على الأسطح الخارجية له، كغلاف : في الحالة الأخيرة يفضل خلط المادة المركبة المحفِّزة ضوئياً مع العوامل المناسبة المساعدة على الالتصاق، وتستخدم لتعزيز التماسك المناسب بين المنتج المصنع وطبقة التغليف. وفي كل الحالات، تستخدم المادة المركبة بكميات تتيح الحصول على تركيز من المادة المركبة في القوام الرئيسي يتراوح بين 1% و10 %، والأفضل بين 2.5 % و8.5 %. وتعتبر طرق التشتيت في القوام الرئيسي أو التغليف الخارجي معروفة على نطاق واسع في حد ذاتها في المجال المعني.

لذا يتعلق أحد جوانب الاختراع بتركيبة محفِّزة ضوئياً، بشكل خاص من نوع أسمنتي، وتشتمل على المادة المركبة المبينة أعلاه. المكونات الأخرى للتركيبة الأسمنتية معروفة بشكل شائع، خصوصاً : المواد الرابطة الهيدروليكية المختلفة، التجمعات الاختيارية والمواد المضافة المستخدمة في مجال الأسمنت. تمثل المواد الرابطة الهيدروليكية والتجمعات (المعرفة على سبيل المثال بالمعايير UNI ENV 197.1 وUNI 8520) منتجات معروفة على نطاق واسع في المجال. ويمكن توفير التركيبات الواردة في الاختراع في حالة مائعة، أو خلطها بالماء (لتكوين ملائط أو خرسانات، اعتماداً على حجم حبيبات التجمعات المستخدمة)، أو يمكن توفيرها في الصور المناظرة الخالية من الماء (خلائط مسبقة جافة). وتستخدم هذه التركيبات في تكوين منتجات محفِّزة ضوئياً مصنعة من خلال الصب المناسب في قوالب والتقنيات المماثلة؛ تحتوي المنتجات المصنعة الناتجة على المادة المركبة الواردة في الاختراع مشتتة في قوامها الرئيسي. بشكل بديل، يمكن استخدامها كصيغ تغليف لمنتجات تصنيع موجودة بشكل مسبق، ويفضل أن تكون مصاغة مع مواد مناسبة مساعدة على الالتصاق.

يتم فيما يلي توضيح الاختراع ليس لأغراض تقييدية من خلال الأمثلة التالية.

الجزء التجريبي

مثال 1

تحضير المادة المركبة (STCA06)

تم تقليب 45 جم من مادة مالئة جيرية تجارية (المصدر :cava Tinella di Brindisi)، وتم تعليقها في 160 مل من محلول NaOH (200جم/ لتر في ماء مقطر)، وتم تقطير محلول مائي من 300 مل من $TiOSO_4$(100جم / لتر من TiO_2)، ليكون به محتوى نظري من TiO_2 يبلغ حوالي 40 % بالوزن. بعد الطرد المركزي وعمليات الغسيل بالماء المقطر تم تجفيف المسحوق عند 105 °م في فرن مهوّى. قبل إجراء معالجة التحميص بالحرارة عند 450 °م لمدة ساعتين، تم تقسيم المنتج للحصول على مسحوق. تمت معالجة عينات أخرى من نفس المادة المالئة بنفس الطريقة، مع التحميص عند 550 و650 °م.

CEM001BWO

مثال 2

وصف البنية الدقيقة

اتضح أن المادة المركبة STCA 06 التي تم الحصول عليها في مثال 1 (عند درجة حرارة تحميص تبلغ 650 °م)، وبعد تعريضها للتحليل بقياس الحيود (مقياس الحيود BRUKER D8 Advance و CuKa (λ_{Cu}=1.545 أنجستروم إشعاع) عبارة عن خليط متعدد الأطوار مكون من الكالسيت، كميات هامشية من البيروفسكيت، ثاني أكسيد التيتانيوم، وتيتانات الكالسيوم في أطوار بلورية مختلفة. بشكل خاص، أظهرت قيم الحيود وجود سلسلة من القمم التي لا يمكن إرجاعها إلى أطوار بلورية معروفة، والتي يمكن إرجاعها إلى طورين مختلفين اتضح أنهما عبارة

عن "مركبين" يحتويان على تيتانات كالسيوم بنسب Ca:Ti تبلغ 1 :2 و1: 5 على الترتيب (شكل 2).

تم تحديد الموضع الدقيق لقمم الطورين البلوريين الجديدين من خلال التحليل بقياس حيود العينة بعد إزالة الكالسيت بالمعالجة في HCl مخفف (1: 10) والتجفيف بعد ذلك عند 60°م (شكل 3).

يتم توضيح المسافات بين المستويات (d) الملاحظة للطورين في الجدولين التاليين، حيث تشير h، k، l إلى مؤشرات Miller، وتشير °2θ إلى زاوية الحيود.

المسافات بين المستويات لـ $CaTi_5O_{11}$؛ مجموعة المسافة:Pna2 : a =7.1 أنجستروم، b=5.0 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم

°2θ	d	l	k	h	°2θ	d	l	k	h	°2θ	d	l	k	h
61.87	1.50	6	0	2	48.27	1.88	4	1	2	17.87	4.96	2	0	0
61.95	1.50	1	3	2	49.35	1.85	5	1	0	19.80	4.48	1	1	0
62.09	1.49	3	3	0	50.79	1.80	3	1	3	21.66	4.10	0	1	1
62.15	1.49	3	1	4	51.11	1.79	5	1	1	23.46	3.79	1	1	1
63.61	1.46	3	3	1	51.48	1.77	0	0	4	25.08	3.55	*0	0	2
63.94	1.45	5	1	3	51.77	1.76	4	2	0	26.67	3.34	1	0	2
64.24	1.45	0	2	4	52.36	1.75	1	0	4	28.22	3.16	2	1	1

64.27	1.45	2	3	2	52.48	1.74	3	2	2	30.84	2.90	0	1	2
64.55	1.44	4	0	4	52.83	1.73	5	0	2	30.97	2.89	2	0	2
64.88	1.44	6	1	2	53.18	1.72	0	2	3	32.16	2.78	1	1	2
65.01	1.43	1	2	4	53.47	1.71	4	2	1	32.39	2.76	3	1	0
65.42	1.43	5	2	2	54.02	1.70	1	2	3	34.83	2.57	3	1	1
66.00	1.41	4	2	3	54.85	1.67	0	1	4	35.72	2.51	0	2	0
67.27	1.39	2	2	4	54.94	1.67	2	0	4	35.86	2.50	2	1	2
67.50	1.39	4	1	4	55.54	1.65	6	0	0	36.19	2.48	4	0	0
67.81	1.38	6	2	0	55.63	1.65	1	3	0	37.14	2.42	3	0	2
86.05	1.38	3	3	2	55.69	1.65	1	1	4	37.98	2.37	0	2	1
68.63	1.37	0	3	3	56.14	1.64	5	1	2	39.09	2.30	1	2	1
68.69	1.37	0	1	5	56.42	1.63	0	3	1	40.22	2.24	2	2	0
68.78	1.36	7	1	0	56.54	1.63	2	2	3	41.40	2.18	3	1	2
68.89	1.36	4	3	1	56.78	1.62	4	1	3	42.20	2.14	0	1	3
69.26	1.36	6	2	1	57.25	1.61	1	3	1	42.27	2.14	2	2	1

69.37	1.35	1	3	3	58.17	1.58	2	1	4	3 42.57	2.12	4	1	1
69.43	1.35	1	1	5	58.36	1.58	4	2	2	43.22	2.09	1	1	3
70.22	1.34	7	1	1	59.06	1.56	3	0	4	44.15	2.05	0	2	2
70.97	1.33	3	2	4	59.68	1.55	2	3	1	44.54	2.03	4	0	2
71.26	1.32	5	0	4	60.32	1.53	6	1	1	45.13	2.01	1	2	2
71.57	1.32	2	3	3	60.59	1.53	3	2	3	46.71	1.96	2	1	3
71.62	1.32	2	1	5	60.87	1.52	5	2	1	47.18	1.92	3	2	1
71.65	1.32	7	0	2	61.16	1.51	0	3	2	47.99	1.89	*2	2	2

* القمم فوق القمة الرئيسية للأناتاز

المسافات بين المستويات لـ $CaTi_5O_{11}$؛ مجموعة المسافة: Cmcm : a =3.8 أنجستروم، b=12.1 أنجستروم، c =17.7 أنجستروم

°2θ	d	I	k	H	°2θ	d	I	k	h	°2θ	d	I	k	h	°2θ	d	I	k	H
62.38	1.49	2	8	0	52.96	1.73	9	1	1	41.47	2.18	5	3	1	9.99	8.58	2	0	0
62.77	1.48	4	7	1	53.02	1.73	8	3	1	42.83	2.11	6	4	0	14.66	6.04	0	2	0
62.96	1.48	12	0	0	53.94	1.70	10	2	0	43053	2.08	8	2	0	15050	5071	1	2	0
63.20	1.47	7	2	2	54.74	1.68	6	5	1	43065	2.07	7	1	1	17.77	4.99	2	2	0

63.20	1.47	11	1	1	54.84	1.67	4	2	2	44.47	2.04	0	5	1	20.05	4.43	4	0	0
63.60	1.46	3	8	0	55.22	1.66	6	6	0	44.78	2.02	1	5	1	21.04	4.22	3	2	0
63.64	1.46	5	4	2	55.74	1.65	9	4	0	44.96	2.01	6	3	1	24.62	3.61	0	1	1
64.75	1.44	8	0	2	57.20	1.61	5	2	2	45.02	2.01	0	6	0	24.93	3.57	4	2	0
64.94	1.43	12	2	0	57.51	1.60	0	4	2	45.33	2.00	1	6	0	25.13	3.54	1	1	1
65.04	1.43	5	7	1	57.41	1.60	9	3	1	45.69	1.98	2	5	1	26.63	3.35	2	1	1
62.28	1.43	4	8	0	57.66	1.60	1	4	2	46.24	1.96	2	6	0	28.95	3.08	3	1	1
65.71	1.42	11	4	0	57.82	1.59	6	0	2	46.83	1.94	7	4	0	29022	3.05	5	2	0
66.28	1.41	9	5	1	57.97	1.59	10	1	1	47.19	1.92	3	5	1	29.58	3.02	0	4	0
66.28	1.41	6	4	2	58.13	1.59	7	5	1	47.72	1.90	3	6	0	30.01	2.97	1	4	0
6.42	1.41	9	6	0	58.43	1.58	2	4	2	48.01	1.89	0	0	2	30.27	2.95	6	0	0
66.80	1.40	8	2	2	58.59	1.57	7	6	0	48.01	1.89	8	1	1	31.29	2.86	2	4	0
67.31	1.39	11	3	1	58.79	1.57	0	7	1	48.65	1.87	9	2	0	31.95	2.80	4	1	1
67.41	1.39	5	8	0	59.04	1.56	1	7	1	48.82	1.86	7	3	1	32.44	2.76	0	3	1
67.55	1.39	6	7	1	59.39	1.55	11	2	0	49.17	1.85	2	0	2	32.84	2.72	1	3	1

67.93	1.38	0	6	2	59.70	1.55	3	4	2	49.23	1.85	4	5	1	33.32	2.69	3	4	0
68.16	1.37	1	6	2	59.80	1.55	2	7	1	49.74	1.83	4	6	0	33.79	2.65	6	2	0
68.67	1.37	12	1	1	60.00	1.54	6	2	2	50.48	1.81	0	2	2	34.02	2.63	2	3	1
68.86	1.36	2	6	2	60.60	1.53	10	4	0	50.76	1.80	1	2	2	35.47	2.53	5	1	1
69.32	1.35	7	4	2	61.05	1.52	3	7	1	51.15	1.78	8	4	0	35.92	2.50	3	3	1
69.98	1.34	3	6	2	61.44	1.51	4	4	2	51.59	1.77	2	2	2	35.99	2.49	4	4	0
70.02	1.34	3	6	2	61.44	1.51	4	4	2	51.59	1.77	10	0	0	38.43	2.34	4	3	1
70.43	1.34	10	5	1	61.64	1.50	1	8	0	51.76	1.76	5	5	1	38.57	2.33	7	2	0
70.57	1.33	7	7	1	61.88	1.50	8	5	1	52.26	1.75	5	6	0	39.19	2.30	5	4	0
70.75	1.33	9	2	2	62.28	1.49	10	3	1	52.53	1.74	4	0	2	39.40	2.29	6	1	1
70.85	1.33	10	6	0	62.33	1.49	8	6	0	52.96	1.73	3	2	2	40.75	2.21	8	0	0

مثال 3

التحليل المجهري الدقيق

لفهم طبيعة العينة بشكل أفضل، تم إخضاع العينة كما هي والحمض المتخلف للتحليل بواسطة الفحص المجهري بإرسال الإليكترونات (TEM). أتاحت الملاحظات إرساء أن العينة مكونة من خليط من البلورات عبارة عن بضعة ميكرونات من كربونات الكالسيوم، محاطة بتكتلات

(حبيبات) بلورية بحجم الميكرو - النانو من تيتانات وكربونات الكالسيوم التي لها حجم يتفاوت بين 10 نانو متر و150 نانو متر (انظر شكل 4).

ومن خلال التحليل الدقيق باستخدام مكشاف EDS أمكن التعرف، كمكونات سائدة، على عائلتين من البلورات، إحداهما تحتوي حصرياً على Ti، واتضح أنها عبارة عن بلورات أناتاز، والأخرى تتسم بشكل دائري طفيف وتحتوي على كل من Ca وTi. ولقد أتاحت التحليلات شبه الكمية التي تمت من خلال تركيز الشعاع الإليكتروني على بلورات مختلفة في الطور الأخير معرفة أن نسبة Ca:Ti في هذا الطور، ويشار إليها في الطلب الحالي باستخدام CT2، تبلغ حوالي 1: 2.

ولقد تم التقاط صور عالية الدقة لبعض البلورات في هذا الطور مع تحويلات "فورييه" المناظرة (أشكال 5-8)، ومنها أمكن استخلاص معلومات تتعلق بمتغيرات الخلايا للطور CT2:

المعيني المستقيم :a = 7.1 أنجستروم، b= 5.0 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم.

كانت ظروف الاستثارة الملاحظة كما يلي :

Okl k+l=2 نانو متر

(1) hhl no cond

2 hhl no cond

hOO h=2 نانو متر

OkO k=2 نانو متر (2)

بجمع الإخماد في (1) و(2) يمكن الحصول على مجموعة الحيز الممكنة **Pna21**(Herman Mauguin Symbol)، بشكل مناظر لمجموعة الحيز 33 المبينة في International Tables of Crystallography, vol. A, "Space Groups Symmetry", V ed., Kluver Acad. Publ. 2002)

وقد يوجد تشوه أحادي الميل ولا يمكن أن تستبعدها بيانات TEM التي تم الحصول عليها.

كان برنامج الكمبيوتر المستخدم للإشارة إلى هذه الأنماط بشكل متزامن هو QED (Belletti D., Calestani G., Gemmi M, Migliori A. - QED V 1.0: a software package for quantitative electron diffraction data treatment -Ultramicroscopy, 81 (2000) pp .57-65)

في ضوء المعلومات التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالخلية التي لها هذا الطور الجديد أمكن تعيين بعض القمم التي لم يتم التعرف عليها في مخطط حيود العينة STCA06 للطور CT2.

ويمكن إرجاع القمم الباقية إلى طور مختلف (CT5، انظر لاحقاً).

ولقد تم تنقيح المتغيرات الخلوية للطور CT2 أيضاً من خلال تهيئة قياسات الحيود المحسوبة مع القياسات الحقيقية.

من خلال عمليات التحليل الدقيق باستخدام مكشاف EDS تم التأكيد على أن عائلة البلورات المستديرة متوافقة مع الطور CT2، والموجود في عينة المادة المركبة المحفّزة ضوئياً.

وجد أن البلورات الأخرى ذات الصورة المطوطة المميزة (شكل 9) تحتوي على Ca، Ti وكميات صغيرة من Na. يشار إلى هذا الطور البلوري الجديد، والمميز بنسبة Ca:Ti تبلغ حوالي 1 : 5، باستخدام CT5. وبشكل مماثل لما تم بالنسبة لـــ CT2، تم التقاط بعض الصور عالية

الدقة، مع تحويلات "فوريير" المناظرة (انظر شكل 10-15) التي أمكن من خلالها استخلاص معلومات تتعلق بالمتغيرات الخلوية.

السمة الأساسية لهذا الطور هي الدورية البالغة 17.6 أنجستروم.

من الإشارة المتزامنة لهذه الأنماط من خلال برنامج QED (Belletti et al., op.cit.) أمكن اشتقاق خلية ممكنة للمركب المعني. كانت الخلية معينية مستقيمة مركزها C :

a =3.75 (10) أنجستروم، b -11.85 (20) أنجستروم، c =17.6 (2) أنجستروم (خطأ عشري)

وقد يتواجد تشوه أحادي الميل ولا يمكن لبيانات TEM التي تم الحصول عليها استبعاده.

ظروف الإخماد الملاحظة كانت كما يلي :

h+k =2 نانو متر hkl

h+k =2 نانو متر hkO

لم يكن ممكناً تحديد Okl

h,l=2 نانو متر hOl

h=2 نانو متر hOO

k=2 نانو متر OkO

l =2 نانو متر 001

قيم الإخماد هذه متوافقة مع مجموعات الحيز الممكنة التالية : النوع C-c-: Cmc21، C2cm، Cmcm (بشكل مناظر لمجموعة الحيز 63، قارن International Tables of Crystallography, vol. A, "Space Groups Symmetry", V ed., Kluver Acad. Publ. 2002) في حالة الإخماد Okl k = 2 نانو متر؛

النوع Ccc-: Ccc2، Cccm في حالة الإخماد Okl k,l = 2 نانو متر.

ولقد تم أيضاً تنقيح المتغيرات الخلوية للطور CT5 من خلال تهيئة قياسات الحيود المحسوبة مع القياسات الحقيقية.

مثال 4

تحليل سطح BET النوعي والمسامية الدقيقة.

تظهر القيم المقاسة أثناء تحليل المادة المركبة المحفّز ضوئياً الجديدة STCA 06 والمبينة في الجدول زيادة في السطح النوعي للمنتج المعالج بالحرارة، بالنسبة للحجر الجيري كما هو، مع زيادة كبيرة في الجزء غير دقيق المسام

	BET م^2/جم	الحجم المسامي الدقيق مم^2/جم	S.S.A المسام الدقيقة م^2/جم	S.S.A غير المسام الدقيقة م^2/جم
STCA 06	24.69	صفر	صفر	24.69

CA حجر جيري	0.84	0.01	0.03	0.81

يظهر تحليل أثر المعالجة الحرارية على السطح النوعي (شكل 1)، والذي يتم على عينة المادة المركبة المحفّزة ضوئياً، انخفاضاً خطياً مع درجة الحرارة وفقاً للدالة :

$BET = -0.4312 \times T + 61{,}302$ (م2/جم) T أكبر من 450 وأقل من 650

تحميص °T	450	550	650
BET م^2/ جم	110.93	60.72	24.69

مثال 5

نشاط التحفيز الضوئي على الأسمنت: قياسات انخفاض NO_x.

تم خلط المادة المركبة STCA06 مع الأسمنت الأبيض (Italbianco 52.5 di Rezzato) للحصول على أنواع من الأسمنت محفّزة ضوئياً على أساس نسب مئوية بالوزن من المحفّز الضوئي تتراوح بين 2.5 و8.5%. تم إجراء تحليلات انخفاض NO_x على الملائط الأسمنتية باستخدام المعيار الطبيعي CEN (وفقاً لـــ UNI 196-1) من خلال تحضير الاختبارات في أطباق Petri بقطر 8 سم ومساحة سطح تبلغ حوالي 60 سم^2. تبين النتائج التي تم الحصول عليها سلوكاً ممتازاً لهذه الأنواع من الأسمنت، حيث يكون قريباً من سلوك الأسمنت المحتوي على أناتاز تجاري (شكل 16).

ولقد أظهرت قيم الانخفاض المقاسة على ملائط CEN المحتوية على المادة المركبة STCA06 عند تركيزات مختلفة على الأسمنت قيم انخفاض NO_x جيدة بنسب تبلغ حوالي 2.5 % بالوزن. (انظر شكل 17).

ولقد اتضح أن درجة حرارة المعالجة هامة لنشاط التحفيز الضوئي. في الحقيقة، لوحظ أن هناك زيادة مضطردة في النشاط مع زيادة درجة الحرارة، على النحو الذي تبرزه الملاحظات عند 450، 550 و650 °م (شكل 18).

مثال 6

نشاط التحفيز الضوئي على الأسمنت : قياسات انخفاض VOC.

تم قياس إمكانية خفض الهيدروكربونات العطرية باستخدام المنتجات المحفّزة ضوئياً النقية (غير المختلطة بالأسمنت) تحت الأشعة فوق البنفسجية. تم استخدام إيثيل بترين كمادة عضوية، باستخدام جهاز تدفق نمطي بالنسبة للاختبارات التي تتم على المحفزات (أكسدة إيثيل بترين في الهواء). بهذه الطريقة يتم تحديد النشاط الذاتي للمادة، بغض النظر عن ظاهرة الانتشار. تبين النتائج التي تم الحصول عليها مستوى ممتازاً لنشاط الخفض للمنتج. وربما يكون أعلى من أفضل TiO_2 تجاري (شكل 19).

عناصر الحماية

1 1- مادة مركبة محفّزة ضوئياً، حيث تشتمل على حجر جيري، ثاني أكسيد التيتانيوم،
2 وتيتانات الكالسيوم في الطورين البلوريين CT2 و/ أو CT5 اللذين يتميزان بقمم الحيود
3 التالية :
4 - CT2: (002) d =4.959؛ (202-210) d =2.890؛ (013) d =2.762
5 و(122-310) d =2.138؛
6 - CT5: (002) d =8.845؛ (023) d=4.217؛ (110) d=3.611 و(006)
.2.948=d

1 2- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 1، حيث يشار إلى القمم المذكورة من الطور
2 CT2 بخلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية : a =7.1 أنجستروم، b =5.0
3 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم.

1 3- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 1، حيث يشار إلى قمم الطور CT5 باستخدام
2 خلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية :a =3.8 أنجستروم، b =12.1 أنجستروم،
3 c =17.7 أنجستروم.

1 4- المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-3، حيث يكون لتيتانات الكالسيوم في
2 الطور CT2 الصيغة التجريبية $CaTi_2O_5$، ويكون لتيتانات الكالسيوم في الطور CT5 الصيغة
3 التجريبية $CaTi_5O_{11}$.

1 5- المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-4، حيث يوجد الطور CT2 بكمية أعلى من
2 الطور CT5.

1 6- المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-5، حيث يكون لها سطح BETنوعي
2 يتراوح بين 10 و150 $م^2$/جم.

7- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 6، حيث يكون لها سطح BET نوعي يتراوح بين 15 و50 م^2/جم.

8- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 7، حيث يكون لها سطح BET نوعي يتراوح بين 20 و30 م^2/جم.

9- تيتانات كالسيوم ذات نشاط تحفيز ضوئي مرتفع، حيث تتسم بوجود الطورين البلوريين CT2 و/ أو CT5، وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-5.

10- عملية للحصول على المادة المركبة المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8، حيث تشتمل على تفاعل الحجر الجيري ومادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في وجود محلول مائي قاعدي، واستخلاص المنتج الصلب الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة، وغسيله حتى التعادل، وتجفيفه وتحميصه.

11- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم 10، حيث تكون المادة المنتجة عبارة عن كبريتات تيتانيل، يحتوي المحلول القاعدي على NaOH، ويتم تحميص المنتج الصلب عند درجة حرارة تتراوح بين 300 و800 ْم .

12- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم 11، حيث يتم تحميص المنتج الصلب عند درجة حرارة تتراوح بين 450 و700 ْم.

13- مادة مركبة محفّزة ضوئياً يمكن الحصول عليها من خلال العملية المبينة في عناصر الحماية أرقام 10-12.

14- استخدام مادة مركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-8، في تحضير منتج تصنيع يتسم بنشاط تحفيز ضوئي.

15- الاستخدام وفقاً لعنصر الحماية رقم 14، حيث يحتوي منتج التصنيع على المادة المركبة مشتتة في قوامه الرئيسي.

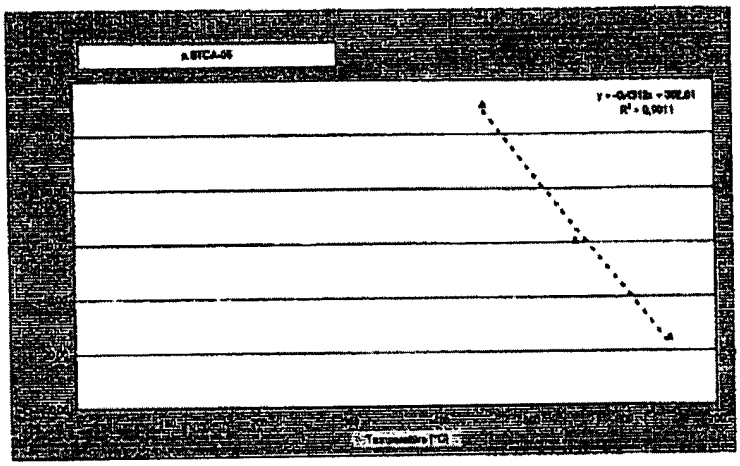
16- الاستخدام وفقاً لعنصر الحماية رقم 14، حيث يحتوي منتج التصنيع على المادة المركبة في صورة طبقات على جزء على الأقل من سطحه الخارجي، كعنصر تغليف.

17- تركيبة أسمنتية تشتمل على المادة المركبة المحفِّزة ضوئياً المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8، ماء، مادة رابطة هيدروليكية، وتكتلات اختيارياً.

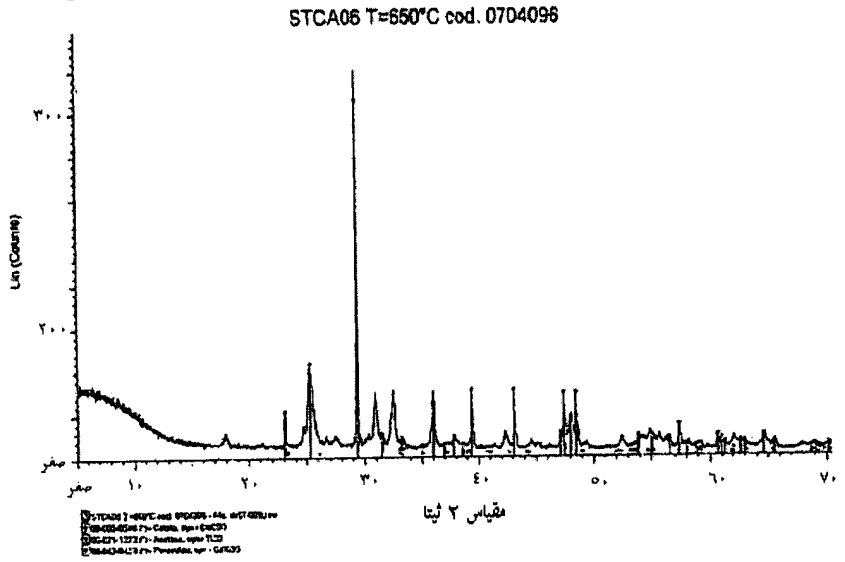
18- خليط سابق جاف يشتمل على المادة المركبة المحفِّزة ضوئياً المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8، مادة رابطة هيدروليكية، وتكتلات اختيارياً.

19- منتج تصنيع محفِّز ضوئياً يشتمل، مشتتاً في قوامه الرئيسي أو في صورة طبقات على سطحه، على المادة المركبة المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8.

شكل ١

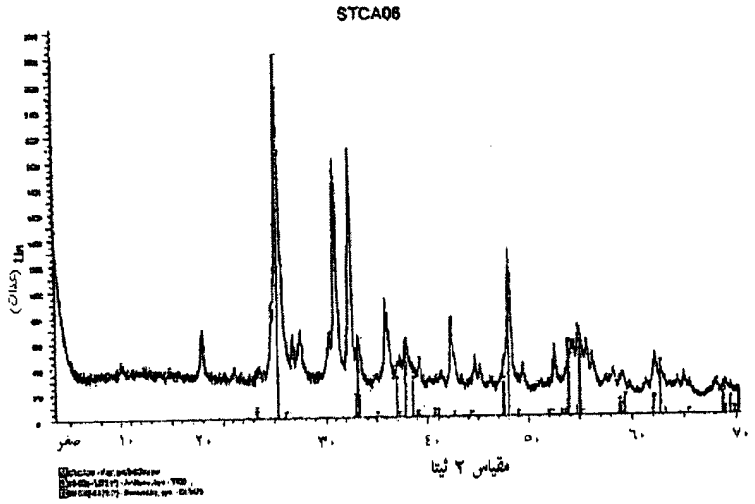


شكل ٢

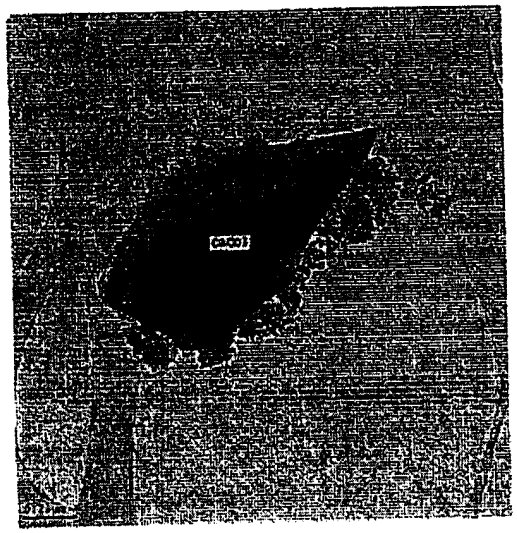


أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	6	رقم اللوحة	1
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

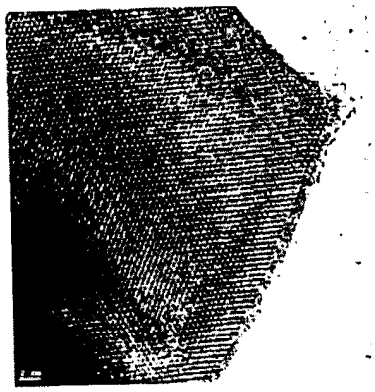
شكل ٣



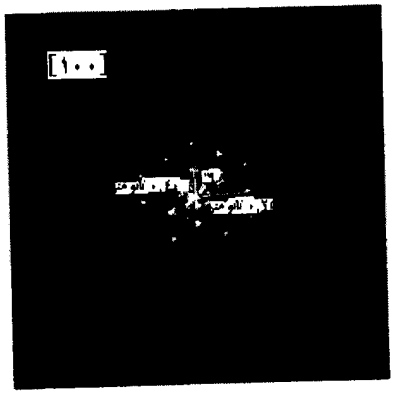
شكل ٤



أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	6	رقم اللوحة	2
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

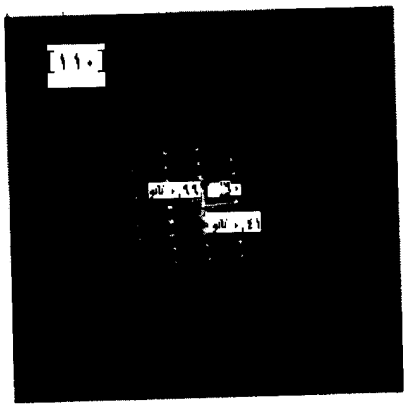


شكل ٥



شكل ٦

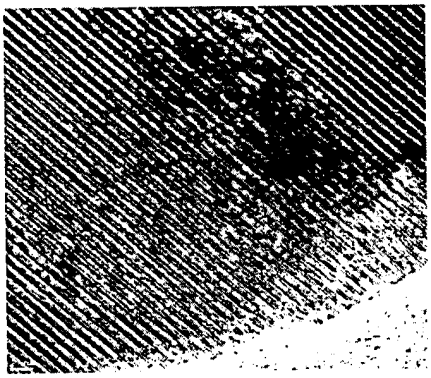
شكل ٧



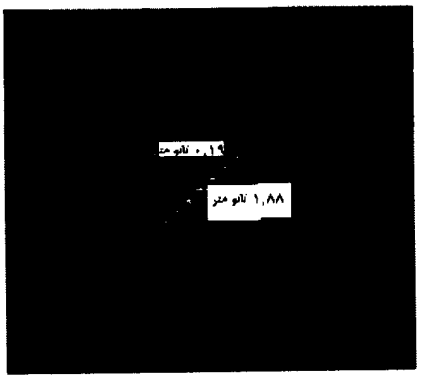
شكل ٨

شكل ٩

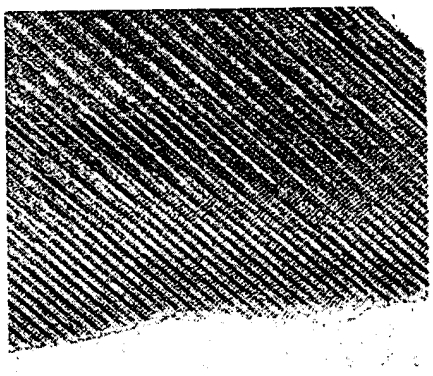
أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	6	رقم اللوحة	3
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		



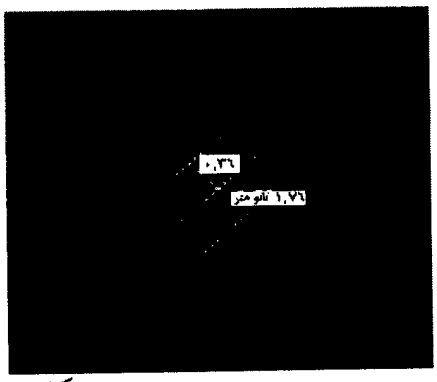
شكل ١٠



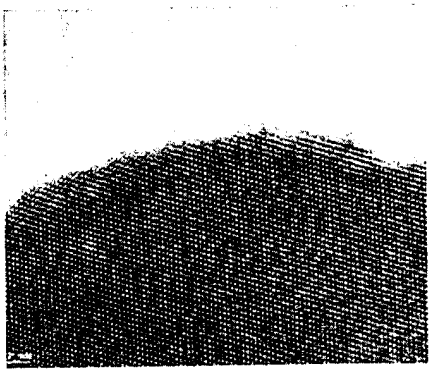
شكل ١١



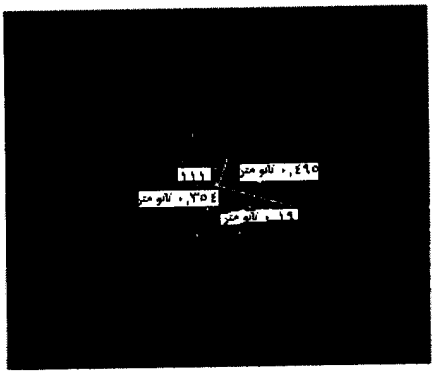
شكل ١٢



شكل ١٣



شكل ١٤

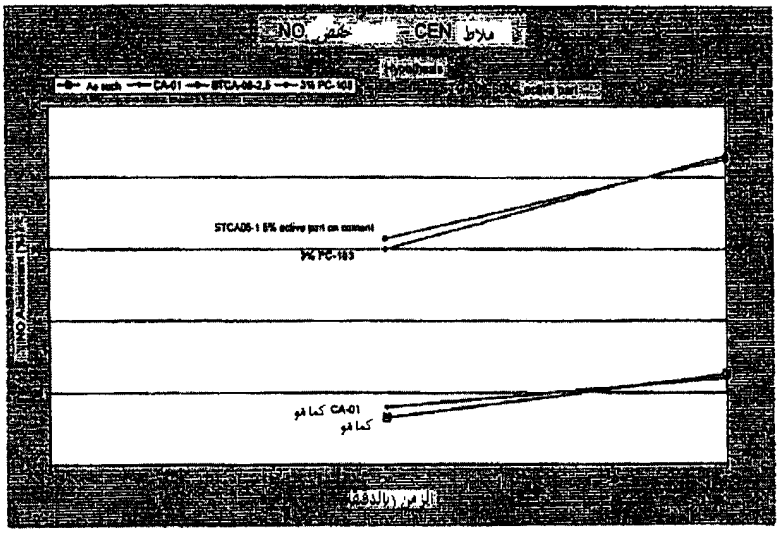


شكل ١٥

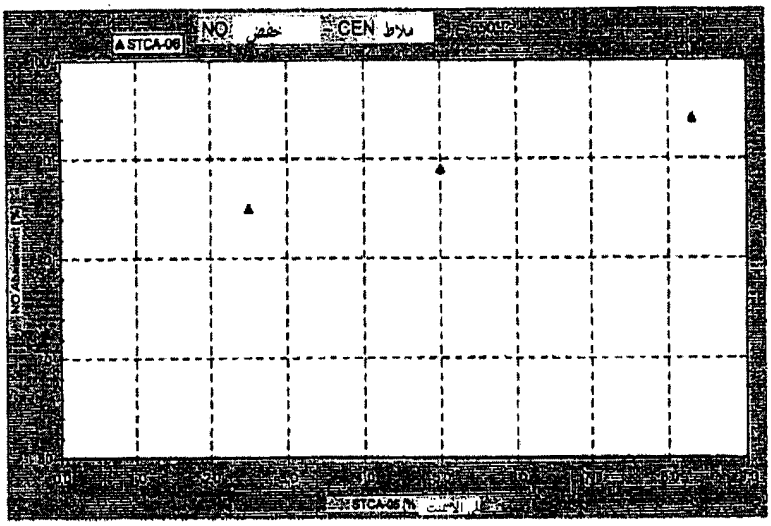
أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	6	رقم اللوحة	4
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

MA 32607B1

شكل ١٦



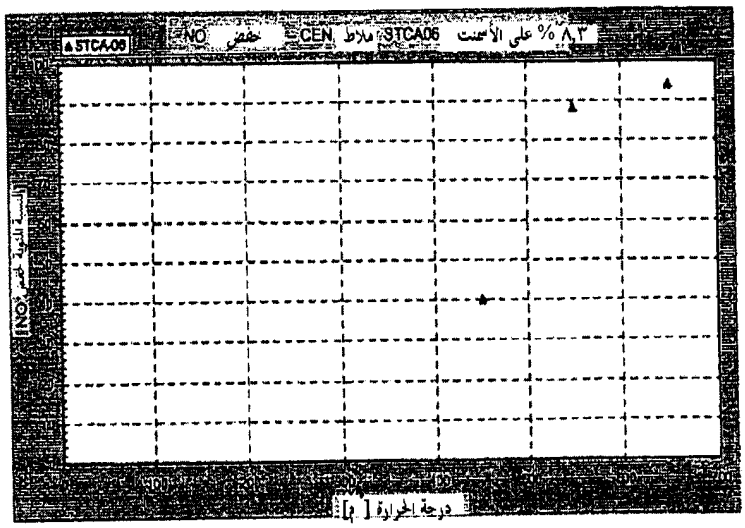
شكل ١٧



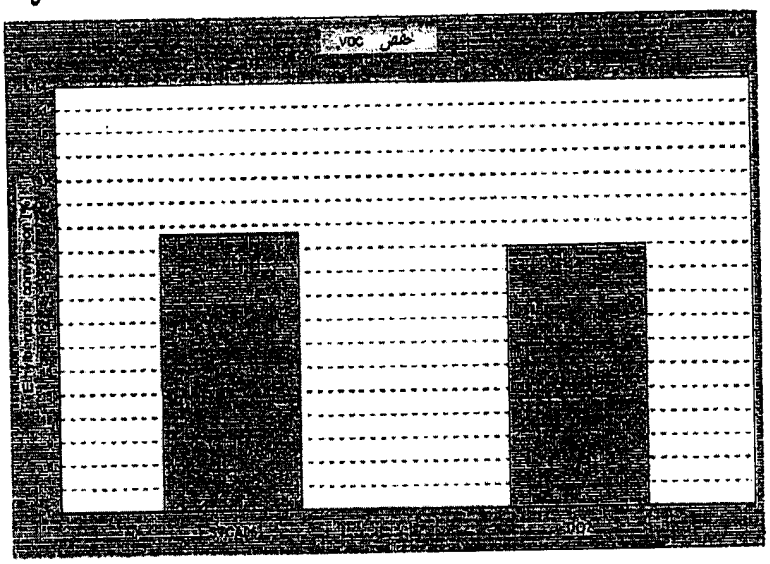
أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	6	رقم اللوحة	5
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

MA 32607B1

شكل ١٨



شكل ١٩



أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	6	رقم اللوحة	6
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		