

تحضير مركبات ذات تهجين نانوي من طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد
مع (2, 4 – ثنائي كلورو فينوكسي خلات و 4- كلورو فينوكسي خلات)
**Synthesis of Zn/Al-layered double hydroxide nano hybrids
(2,with 4- dichloro and 4- chlorophenoxy acetate)**

يسر نوري عبد الأمير , عباس مطرود باشي , صالح مهدي حداوي
قسم الكيمياء اكلية العلوم - جامعة كربلاء

الخلاصة

تتناول هذه الدراسة تخليق المبيدات الفينوكسية مع طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة التهجين النانوي مع تفاعل 2, 4- ثنائي كلورو فينوكسي خلات و 4- كلورو فينوكسي خلات كمرکبات نانوية باستخدام طريقة التبادل الأيوني الغير مباشر . حيث تم تشخيص هذه المركبات من خلال عدة تقنيات منها حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction) وتحليل الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والتحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) . أن تحرر المهجنات النانوية أعلاة إلى محاليل مائية مختلفة مثل: الكربونات و الفوسفات و الكلوريدات بتركيز مختلفة بطريقة التبادل الأيوني المباشر, وجدت أنها محكومة بالتنافذ المسامي عند بدء عملية التحرر علماً أن العملية محكومة بالرتبة الثانية الكاذبة .
وجد أن النسبة المئوية للتحرر الايون 2,4-D أعلى من 4-CPA كما أن أعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر باختلاف الأوساط كانت حسب الترتيب التالي $CO_3^{-2} > PO_4^{-3} > Cl^-$
تهدف الدراسة إلى السيطرة على مبيدات الأعشاب الفينوكسية المتحررة من المركبات ذات التهجين النانوي للحد من مشاكل التلوث البيئي .

Abstract

This study presents the synthesis of phenoxy herbicides Zn/Al-layered double hydroxides nano hybrids by the reaction of 2,4-dichloro and 4-chlorophenoxy acetate nano composites using indirect method of ion exchange .

These composites were characterize by X-Ray powder diffraction , Fourier transform Infrared(FT-IR) spectroscopy and thermal analysis (Thermal gravimetric (TG)and Differential thermal gravimetric (DTG)).

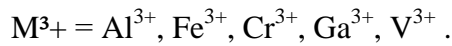
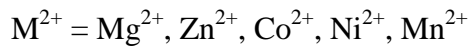
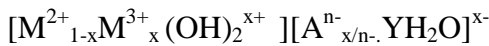
The release of nanohybrids into aqueous solutions as carbonate , phosphate and chloride of different concentrations using direct method of ion exchange , was found to be controlled by parabolic diffusion at the beginning of the process. On the other hand the whole process is governed by pseudo-second order rate expression. The percentage rate release both anionic was found the higher than 2,4-D > 4-CPA

The percentage rate release into aqueous solutions in the following order : carbonate > phosphate > chloride .

The aim of this study is the release of phenoxy herbicides agrochemicals from the nanohybrid compounds can be controlled by ion exchange process for limited of environment pollution .

المقدمة

من الجزيئات ذات النشاط البيولوجي مبيدات الأعشاب وهرمونات النمو و لكل منها استخدام واسع في مجال الزراعة مما يؤدي إلى التماس المباشر من قبل المستخدمين , وكذلك من الممكن أن تتسرب تلك الجزيئات إلى التربة والمياه الجوفية وهي من المشاكل التي يعاني منها هذا القطاع وكذلك القطاع الصحي , وللمحد من ظاهرة التلوث بواسطة هذه الجزيئات. من الممكن استخدام طريقة السيطرة على تحرر هذه الجزيئات على شكل ايونات وذلك عن طريق تطبيق تقنية النانو المتمثلة بالطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) ⁽¹⁾ وتعرف أيضا بأطيان الايونات السالبة anionic clays أو مركبات شبيهه بـ hydrocalcite حيث تنتشر الشحنة الموجبة على سطح تلك الطبقات بسبب استبدال الايون الموجب ثنائي التكافؤ بالايون الموجب ثلاثي التكافؤ في طبقة الايون ثنائي التكافؤ وقد يحصل العكس , أما بالنسبة للطبقات الداخلية فإنها توازن بواسطة ايونات حامله للشحنة السالبة ولها الصيغة التالية :

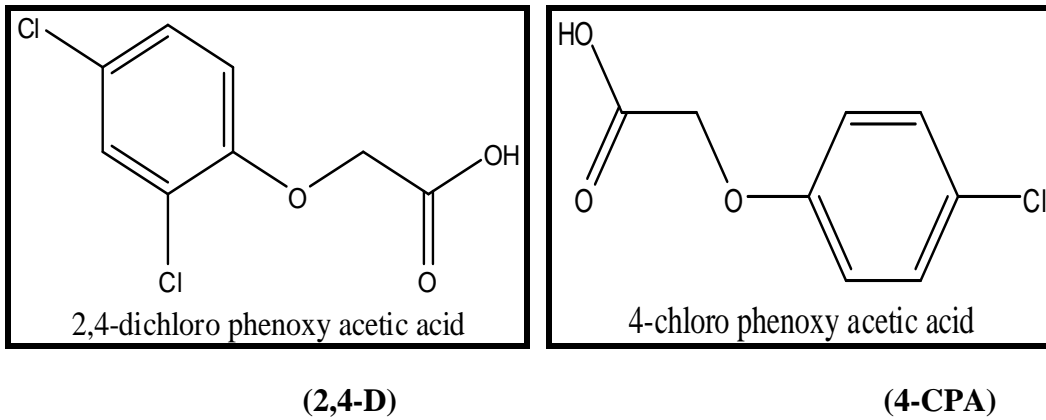


حيث تمثل M^{2+} الأيونات الموجبة ثنائية التكافؤ أما M^{3+} فأنها تمثل الأيونات الموجبة ثلاثية التكافؤ أما A^{n-} تمثل الايونات الحاملة للشحنة السالبة (عضويه أو لاعضويه) داخل الطبقات (2-4) فاللا عضوية منها $CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^- , F^-$, أما العضوية مثل , الدواء أو أحماض أمينية أو مبيدات (حشرية أو عشبية) وغيرها , كما يمثل X قيمة الكسر المولي بالنسبة للايون الموجب ثلاثي التكافؤ

$$X = M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}$$

يكون الكسر المولي لهذه الطبقات بحدود (0.2 < x < 0.33) ⁽⁵⁾ . أن لهذه الطبقات القدرة على احتجاز الجزيئات النشطة مثل المبيدات الفينوكسية 2,4- dichloeo phenoxy acetic acid يرمز لها اختصار 2, 4-D و 4-chloro phenoxy acetic acid و يرمز لها اختصار 4-CPA كما في شكل (1) , مما يحد التلوث الذي يصيب الفلاحين .

حيث تكون هذه الجزيئات بشكل ايونات سالبه محشورة بين الطبقات على شكل ساندويش , تمثل تلك الطبقات الجزء المضيف أما الايونات المحشورة تمثل الجزء المستضيف . وللسيطرة على تحرر هذه الايونات يتم ذلك بواسطة تقنية النانو لما لها من تأثير كبير على سرعة تحرر تلك الايونات إلى الأوساط المعنية عن طريق التبادل الأيوني المباشر وأن عملية التحرر تكون مصحوبة بإعاقة نسبية عند بدء عملية التحرر .



شكل (1) يوضح الصيغة التركيبية لـ 2، 4-D و 4-CPA

الجزء العملي

- تحضير المركبات ذات التهجين النانوي :-

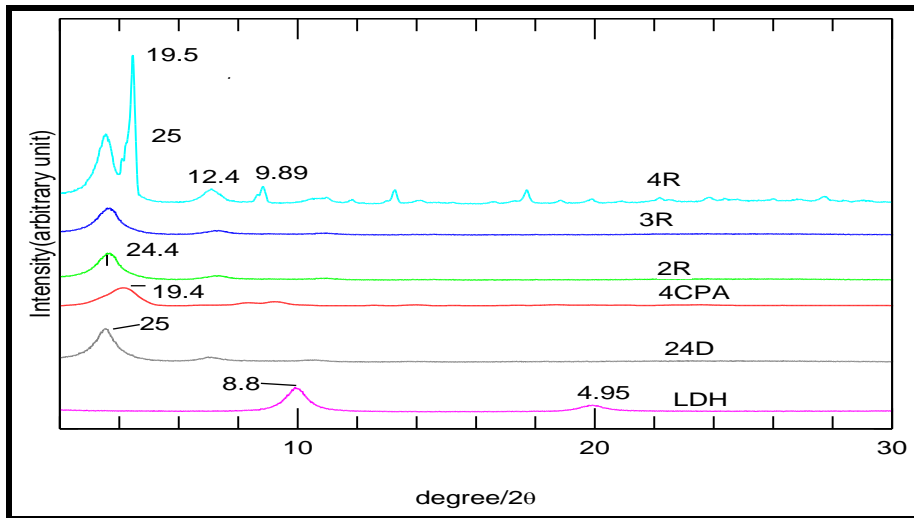
تم تحضير هذه المركبات أولاً عن طريق تحضير طبقات الخارصين/ألومنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الترسيب المشترك و من ثم إدخال كلا الأيونين (2,4-D, 2 و 4-CPA) داخل طبقات بواسطة عملية التبادل الأيوني الغير المباشر . بإضافة 100 ml من مزيج [4-CPA(0.4M) و 2,4-D(0.16M)] محضر في 90% إيثانول إلى مزيج من نترات الخارصين المائية $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ونترات الألومنيوم المائية $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ متكون حسب النسب المولية (R) لـ Zn/Al من 2 إلى 5 حيث تم الترسيب عند pH=7.5 وذلك بإضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم (2M) NaOH ثم وضع في حمام زيتي مزود بهزاز عند 70 °C و لمدة 18 ساعة وبعد ذلك تم فصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر أربع مرات وبعدها جفف عند 70 °C و طحن و خزن .

- دراسة تحرر مبيدات الأعشاب الفينوكسية :-

تحرر المبيدات الفينوكسية 2,4-D و 4-CPA من المضيف (طبقات Zn/Al ثنائية الهيدروكسيد) خلال محاليل مختلفة التراكيز ($0.5, 0.05, 0.005$) Mol.L⁻¹ من NaCl و Na₃PO₄ و Na₂CO₃ جرى بطريقة التبادل الأيوني المباشر وفي الدوال الحامضية المختلفة pH=13.5, 8, 6, 4 حيث ضبطه دالة الحموضة بإضافة قطرات من HNO₃ بنسبة للأوساط الحامضية أما للأوساط القاعدية فقد ضبطه دالة الحموضة بواسطة NaOH وقد استخدم الماء المقطر كوسط لضبط الـ pH و بعدها تم قياس تركيز المتحرر من الانيونين بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الأعظم (λ) nm . 4-CPA لـ 227nm و 2,4-D لـ 229_{max}nm .

النتائج و المناقشة

شكل (2) يوضح طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction) من خلال الاختلاف في قيمة سمك الطبقة قبل وبعد عملية إقحام كلا الأيونين العضويين داخل الطبقة وذلك باستخدام قانون براك⁽⁶⁾ ($2d \sin \theta = n \lambda$) حيث كانت قيمة (λ = 1.540562 Å) , أن الاختلاف في قيمة سمك الطبقة يمكن أن ينسب إلى تأثير الحجم و التوجيه الفراغي للجزء العضوي في الطبقة ثنائية الهيدروكسيد. ويبين الشكل أن المستويات البلورية (hkl) هي (003) ولغاية (0012) . فكانت قيم (d) للمستوي البلوري (003) عند زاوية (5.026°) قبل عملية الإقحام تساوي (8.8Å) لكن عند إقحام الايون العضوي 2,4-D لوحده في الطبقة للمستوي البلوري نفسه وعند الزاوية (1.6°) أصبحت قيمة d = (25Å) أما عند إقحام 4-CPA لوحده خلال الطبقة عند (003) أصبحت قيمة d = (19Å) , ولكن تلاحظ عند إقحام كلا الأيونين في الطبقة عند R=4 ظهور قيمتان لسمك الطبقة (d) عند المستوي نفسه (25 و 19) Å تعود إلى 2,4-D و 4-CPA على التوالي . وهذا يعني استقرارية تلك الأطوار الهجينة وهي كمزيج تكون أكثر وضوحاً مما لو كانت لوحدها في طبقات ثنائية الهيدروكسيد^(8,7) .

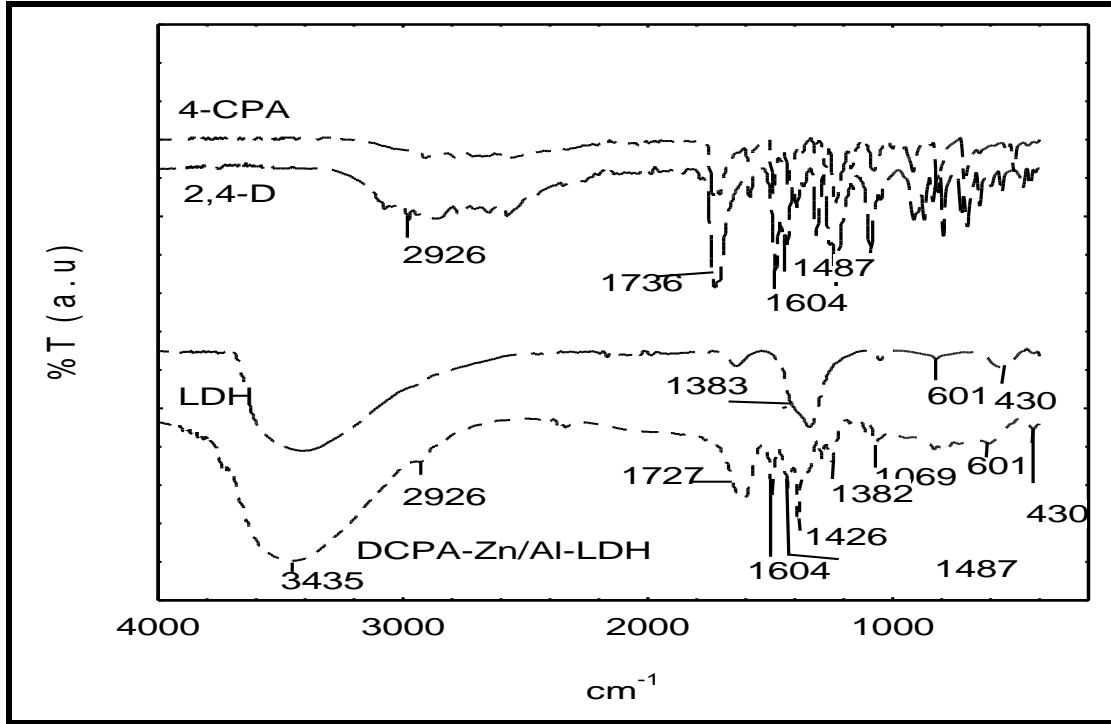


شكل (2) : يوضح أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقة ثنائية الهيدروكسيد (LDH) و DCPA-Zn/Al-LDH و 4-CPA-Zn/Al-LDH و 2, 4-D-Zn/Al-LDH

والشكل (3) يوضح أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمضيف (طبقات Zn/Al ثنائية الهيدروكسيد) والمستضيف (2,4-D و 4-CPA) وكذلك للمركب ذو التهجين النانوي DCPA-Zn/Al-LDH. حيث نلاحظ من الشكل ظهور قمة عريضة تنسب إلى اهتزاز مط مجموعة (O-H) حيث تظهر في الطبقات ثنائية الهيدروكسيد عند 3429cm^{-1} أما في المركب ذو التهجين النانوي (4-CPA و 2,4-D) فإنها تظهر عند 3435cm^{-1} , نلاحظ أن هنالك انزياح في قيمة الاهتزاز وهذا يعني أن عملية إقحام المستضيف داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد قد تمت لتكوين المركب ذو التهجين النانوي⁽⁹⁾. أما الحزمة 1383cm^{-1} في طبقات ثنائية الهيدروكسيد والمركب ذو التهجين النانوي تشير إلى مجموعة (NO_3^-) الموجودة بين الطبقات⁽¹⁰⁾ وتظهر اهتزازات مط مجموعة (C=O) عند 1736cm^{-1} في 4-D، 2 و 4-CPA أما في المركب النانوي تظهر عند 1727cm^{-1} , تشير الحزمتان (1604 و 1487) cm^{-1} في المركب ذو التهجين النانوي و 2,4-D و 4-CPA إلى اهتزازات المط (C=C) الأروماتية, أما اهتزازات المط الأثيرية (C-O-C) الغير متناظرة و المتناظرة تظهر عند 1426 و 1069cm^{-1} على التوالي, أما الحزمة 2926cm^{-1} فتشير إلى اهتزازات المطل (C-H) الألفاتية أما الأروماتية تظهر عند 3100cm^{-1} ⁽⁹⁾, و تشير الحزمتان (601 و 430) cm^{-1} إلى اهتزازات الأصرة (Zn-OH) و (Al-OH) على التوالي في الطبقة ثنائية الهيدروكسيد والمركب ذو التهجين النانوي⁽¹¹⁾, أن ظهور حزم جديد في المركب ذو التهجين النانوي يدل على نجاح عملية الإقحام.

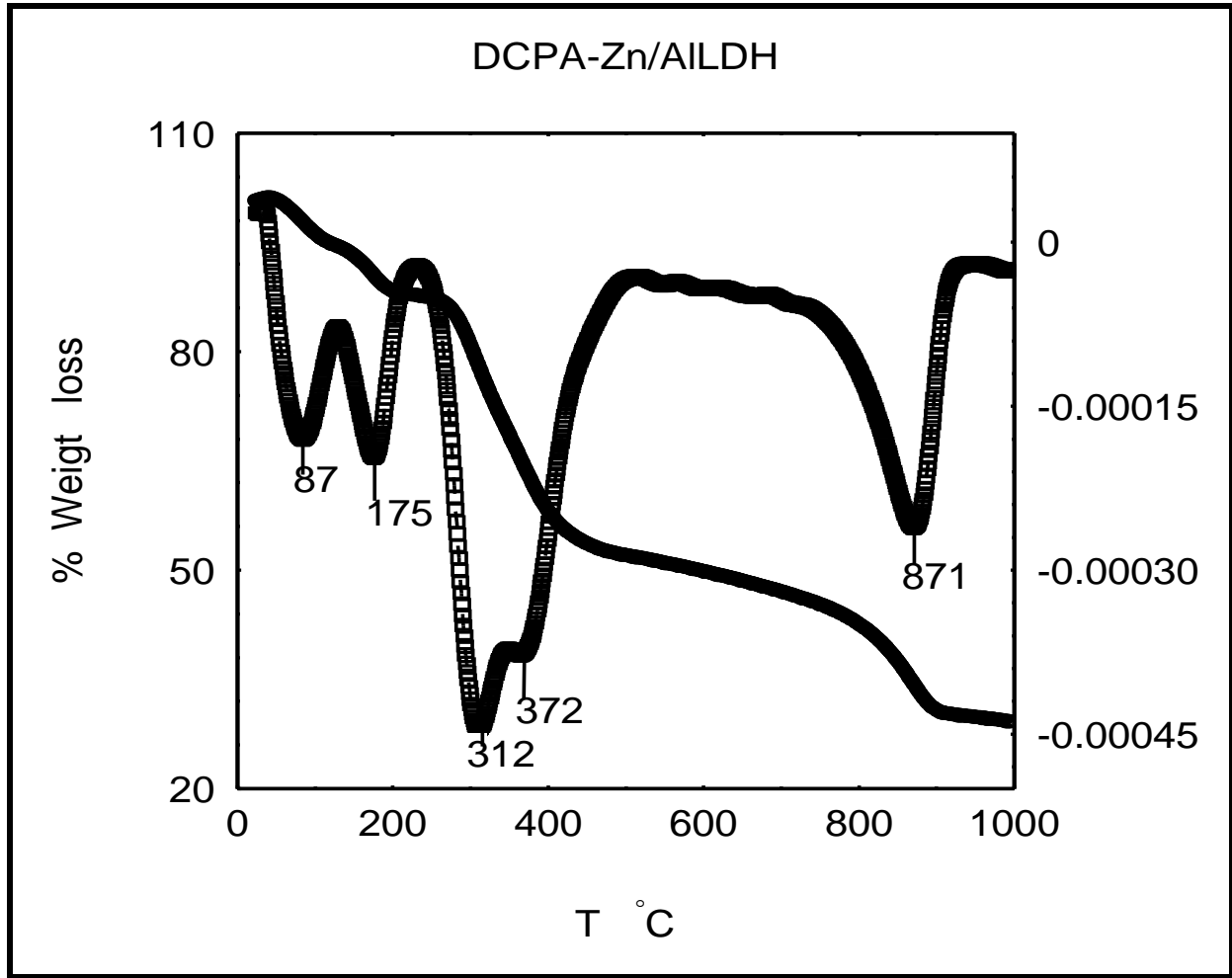
جدول (1): يوضح حزم أطياف الأشعة تحت الحمراء لـ 4-CPA و 4-D، 2 طبقات الخارصين /ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد و المركب ذو التهجين النانوي بوحدات cm^{-1}

النماذج	2 ، 4-D	4-CPA	المركب ذو التهجين النانوي	الطبقة ثنائية الهيدروكسيد
$\nu_{\text{O-H}}$	3435	3435	3435	3429
$\nu_{\text{C-H Aliphatic}}$	2926	2926	2926	-
$\nu_{\text{C=O Acid}}$	1736	1736	1727	-
C=C Aromatic	1604 و 1487	1604 و 1487	1604 و 1487	-
ν_{NO_3}	-	-	1383	1383
$\nu_{\text{s C-O-C Ether}}$	1426	1426	1426	
$\nu_{\text{as C-O-C Ether}}$	1069	1069	1069	
$\nu_{\text{Zn-OH}}$			430	430
$\nu_{\text{Al-OH}}$			601	601



شكل (3) : يوضح أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDH) و 4-CPA و 2،4-D و المركب ذو التهجين النانوي (DCPA-Zn/Al-LDH)

يبين الشكل (4) التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (TGD) للمركب ذو التهجين النانوي حيث تشير القمة الأولى عند 87°C الواقعة بين المدى الحراري ($126-45^{\circ}\text{C}$) أن هنالك فقدان سريع في الوزن تصل نسبته 6.3940% بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على السطح⁽¹²⁾. أما القمة الثانية عند 175°C ضمن المدى الحراري ($225-126^{\circ}\text{C}$) فتشير إلى أن هنالك فقدان في الوزن تصل نسبته 6.7167% تعزى إلى خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد. وتشير القمة الثالثة عند 312°C ضمن المدى الحراري ($340-245^{\circ}\text{C}$) أن هنالك فقدان في الوزن تصل نسبته 35.8491% يعزى إلى بداية تكسر كلا الايونين 2،4-D و 4-CPA. أما القمة الرابعة عند 372°C ضمن المدى الحراري ($386-340^{\circ}\text{C}$) تشير إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 17.4658% تعزى إلى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات إلى ثنائي وأكسيد الكربون وثنائي وأكسيد النيتروجين. أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن عند 871°C ضمن المدى الحراري ($922-782^{\circ}\text{C}$) تشير إلى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب إلى وأكسيد الخارصين ZnO و أو أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وهي أكاسد ثابتة التركيب الكيماوي⁽¹³⁾.



شكل (4) : منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) و التحليل الحراري الوزني التفاضلي (TGD) للمركب ذو التهجين النانوي (DCPA-Zn/Al-LDH)

دراسة حركيات التبادل الأيوني

لدراسة حركية التبادل الأيوني تم تطبيق معادلات (Ho and Mckay) ⁽¹⁴⁾ أستناداً الى معادلات Lagergran ⁽¹⁵⁾ لموديلات الرتبة الصفرية والرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة والمعادلات الخطية المدرجة أدناه توضح معادلة السرعة لكل رتبة على التوالي :

$$C_t = K_0 t \dots\dots\dots(1)$$

$$-\log \left(1 - \frac{C_t}{C_f} \right) = \frac{K_1 t}{2.303} \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K_2 C_f^2} + \frac{t}{C_f} \dots\dots\dots(3)$$

حيث C_t : التركيز عند كل زمن بوحدة (mg.L^{-1})
 C_f : التركيز عند الأتزان بوحدة (mg.L^{-1})
 K_0 : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الصفرية بوحدة $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
 K_1 : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الأولى الكاذبة بوحدة (min^{-1})
 K_2 : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة بوحدة $(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
 t : زمن التفاعل (min)

ومن خلال الجدول (2) و(3) نلاحظ ابتعاد قيم r^2 (معامل الارتباط) عن الواحد الصحيح عند تطبيق معادلة الرتبة الصفرية و الرتبة الأولى الكاذبة, كما في الشكل (5) (a, b) ، أما عند ملاحظة الجدول (4) نلاحظ أن قيم r^2 هي الأقرب إلى من الواحد الصحيح وذلك عند تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة ، كما في شكل (5) (c, d) من هذا نستنتج أن حركات التبادل الأيوني تخضع إلى موديل الرتبة الثانية الكاذبة (1) .

جدول (2) : يوضح قيم (r^2 و K_0) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأنيونين في المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية

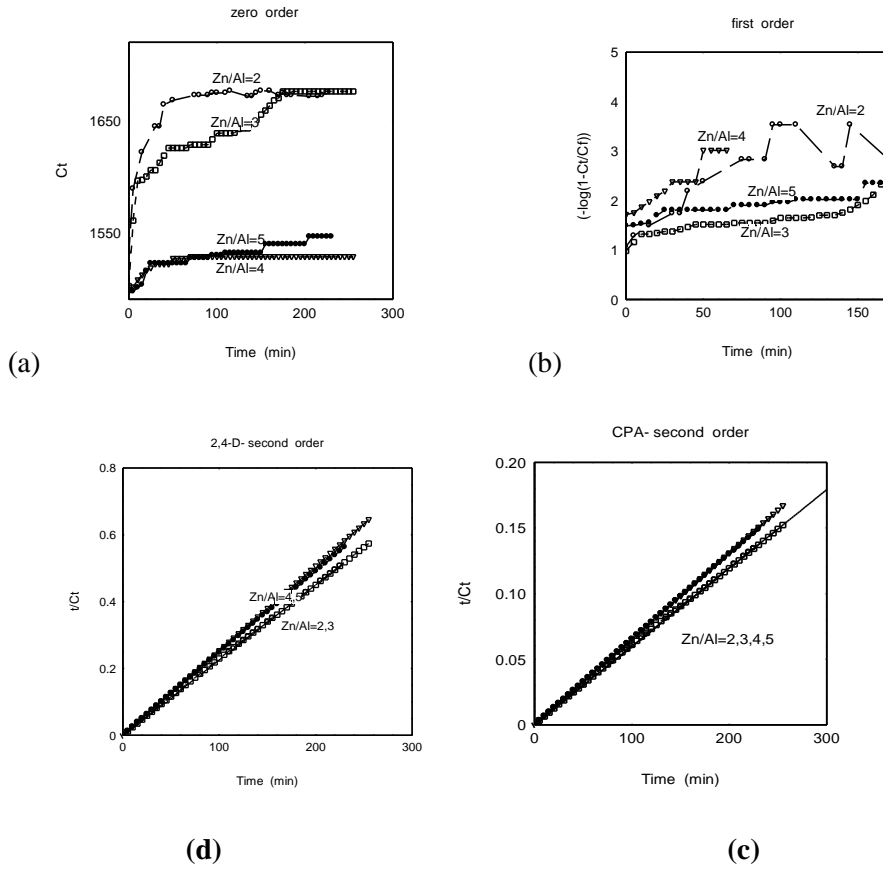
R	النماذج	التركيز (Mol.L ⁻¹)	K_0 (mg.L ⁻¹ min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_0 (mg.L ⁻¹ min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.2961	0.4010	0.0556	0.3401
		0.05	0.0892	0.1563	0.2692	0.1760
		0.005	0.0357	0.0525	0.0123	0.0572
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.2224	0.0854	0.0260	0.0585
		0.05	0.0876	0.0589	0.0240	0.0629
		0.005	0.1672	0.0913	0.0443	0.0906
	NaCl	0.5	0.4333	0.0582	0.0265	0.5460
		0.05	0.0378	0.6120	0.0101	0.6222
		0.005	0.0285	0.6462	0.0083	0.6322
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.4076	0.7934	0.1052	0.6740
		0.05	0.6973	0.4168	0.2942	0.5192
		0.005	0.1720	0.7184	0.0529	0.6414
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.2600	0.1720	0.7300	0.2273
		0.05	0.1011	0.3321	0.6092	0.3533
		0.005	0.0417	0.1532	0.0126	0.1995
	NaCl	0.5	0.2650	0.2710	0.0746	0.2723
		0.05	0.0742	0.8634	0.0208	0.8736
		0.005	0.0717	0.8898	0.0022	0.9063
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0559	0.3994	0.0359	0.3484
		0.05	0.4494	0.2900	0.1134	0.2484
		0.005	0.0888	0.4882	0.0267	0.4620
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.3874	0.7330	0.0579	0.9324
		0.05	0.1525	0.2672	0.0420	0.2762
		0.005	0.0281	0.7433	0.0067	0.7580
	NaCl	0.5	0.0517	0.6275	0.0283	0.7213
		0.05	0.0514	0.6753	0.0154	0.7083
		0.005	0.0204	0.7242	0.0055	0.7285
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1675	0.8552	0.1082	0.6790
		0.05	0.2800	0.7844	0.4431	0.8373
		0.005	0.3150	0.8901	0.1150	0.8140
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.6432	0.6770	0.0997	0.9031
		0.05	0.6810	0.8152	0.1870	0.8382
		0.005	0.1389	0.7414	0.0338	0.7297
	NaCl	0.5	0.1184	0.8990	0.0585	0.9683
		0.05	0.2342	0.3060	0.1134	0.5422
		0.005	0.2561	0.4321	0.2154	0.6435

جدول (3) : يوضح قيم (r^2 و K_1) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكل الأنيونين في المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية

R	النماذج	التركيز (Mol.L ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_1 (min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00540	0.6475	0.00370	0.6600
		0.05	0.00420	0.7183	0.00350	0.7121
		0.005	0.00030	0.6780	0.00020	0.7242
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00400	0.6772	0.00048	0.2751
		0.05	0.00050	0.4844	0.00024	0.1710
		0.005	0.00005	0.5934	0.00076	0.5951
	NaCl	0.5	0.00013	0.8434	0.00014	0.8512
		0.05	0.00009	0.9294	0.00009	0.9140
		0.005	0.00038	0.9400	0.00038	0.9512
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00222	0.8164	0.00265	0.8540
		0.05	0.00059	0.8999	0.00076	0.7222
		0.005	0.00041	0.8780	0.00278	0.9330
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00890	0.7125	0.00733	0.7010
		0.05	0.00816	0.9864	0.00798	0.9810
		0.005	0.00010	0.6043	0.00128	0.8163
	NaCl	0.5	0.00044	0.7412	0.00049	0.7553
		0.05	0.00011	0.8893	0.00010	0.9164
		0.005	0.00011	0.8860	0.00011	0.8666
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00963	0.9327	0.00746	0.8667
		0.05	0.00049	0.8693	0.00547	0.8580
		0.005	0.00046	0.9302	0.00049	0.9720
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00011	0.9009	0.00011	0.8595
		0.05	0.00092	0.6720	0.00041	0.5273
		0.005	0.00007	0.8360	0.00011	0.8763
	NaCl	0.5	0.00011	0.8900	0.00013	0.9474
		0.05	0.00013	0.8885	0.00015	0.8785
		0.005	0.00008	0.8440	0.00009	0.9494
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00173	0.8630	0.00338	0.9400
		0.05	0.00066	0.8712	0.00056	0.9700
		0.005	0.00043	0.9614	0.00046	0.9554
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00031	0.0175	0.00015	0.7794
		0.05	0.00046	0.9752	0.00059	0.9286
		0.005	0.00013	0.9810	0.00017	0.9133
	NaCl	0.5	0.00012	0.8723	0.00013	0.9180
		0.05	0.00008	0.9022	0.00007	0.9074
		0.005	0.00005	0.6970	0.00004	0.6966

جدول (4): يوضح قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكل الأيونين في المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية

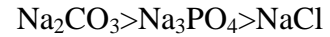
R	النماذج	التركيز (Mol.L ⁻¹)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0028033	1.0000	0.0153267	1.0000
		0.05	0.0010432	1.0000	0.0033230	1.0000
		0.005	0.0001702	1.0000	0.0005550	1.0000
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0001032	1.0000	0.0014032	1.0000
		0.05	0.0005330	1.0000	0.0013040	1.0000
		0.005	0.0005021	1.0000	0.0010023	1.0000
	NaCl	0.5	0.0000060	1.0000	0.0000221	0.9994
		0.05	0.0000033	0.9990	0.0000125	0.9995
		0.005	0.0000005	0.9995	0.0000021	0.9997
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0022430	1.0000	0.0071232	1.0000
		0.05	0.0002321	1.0000	0.0002103	1.0000
		0.005	0.0000333	0.9934	0.0000640	0.9997
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0011320	1.0000	0.0013200	0.9995
		0.05	0.0001110	1.0000	0.0004740	0.9996
		0.005	0.0000170	1.0000	0.0000430	1.0000
	NaCl	0.5	0.0000222	1.0000	0.0000910	1.0000
		0.05	0.0000009	0.9992	0.0000030	0.9919
		0.005	0.0000007	0.9789	0.0000030	0.9857
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0006123	1.0000	0.0016103	1.0000
		0.05	0.0006021	1.0000	0.0012350	1.0000
		0.005	0.0000130	0.9989	0.0000633	1.0000
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0000602	0.9519	0.0000170	0.9837
		0.05	0.0000070	1.0000	0.0000172	0.9995
		0.005	0.0000034	0.9949	0.0000211	0.9985
	NaCl	0.5	0.0000033	0.9998	0.0000134	0.9996
		0.05	0.0000025	0.9983	0.0000122	0.9987
		0.005	0.0000020	0.9994	0.0000110	0.9996
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0008123	1.0000	0.0099320	1.0000
		0.05	0.0000080	1.0000	0.0000200	0.9966
		0.005	0.0000150	0.9919	0.0000532	0.9926
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0000008	0.9370	0.0000522	0.9300
		0.05	0.0000020	0.9954	0.0000122	0.9815
		0.005	0.0000006	0.9987	0.0000010	0.9866
	NaCl	0.5	0.0000020	0.9287	0.0000080	0.9777
		0.05	0.0000005	0.9824	0.0000019	0.9775
		0.005	0.0000001	0.9725	0.0000004	0.9826



شكل (5) : معادلات Lagergran لموديلات الرتبة الصفرية (a) والرتبة الأولى الكاذبة (b) والرتبة الثانية الكاذبة (c,d) للتبادل الأيوني في أوساط (الكربونات والفوسفات و الكلوريدات) على سطح المركب ذو التهجين النانوي عند (Zn/Al=2,3,4,5)

و عند ملاحظة ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة k_2 نستنتج ما يلي :

أولاً : أن سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف الأوساط تتبع التسلسل التالي :



ثانياً : أن سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف التركيز الابتدائي للأوساط كانت تخضع للتسلسل التالي : $0.5 > 0.05 > 0.005$

ثالثاً : أن سرعة حركة الأنيون العضوي 4-CPA تكون اقل إذا ما قورنت بسرعة حركة الأنيون العضوي 2 ، 4-D ويعزى السبب في ذلك إلى الإعاقة الفراغية التي تسببها ذرات الكلور في (2 ، 4-D) حيث تعمل على سحب الكثافة الالكترونية وبالتالي يقل الترابط بين الأنيون و سطح المركب ذو التهجين النانوي لذلك سوف يتحرر (2 ، 4-D) بصورة أسرع .

كما تم دراسة تأثير تغير الدوال الحامضية عند (pH=13.5,8,6,4) على حركية التبادل الأيوني باستخدام نفس المعادلات لـ Lagergran التي تم ذكرها سابقاً ، فوجدنا من خلال متابعتنا لقيم r^2 المدرجة في الجداول (5) و (6) و (7) و ملاحظتنا للشكل (6) (a,b,c,d) أن العملية كلها تكاد أن تكون محكومة أيضاً بموديل الرتبة الثانية الكاذبة .

جدول (5) : يوضح قيم (K_0 و r^2) لمعادلة الرتبة الصفريّة لكلا الأنيونين في المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الدوال الحامضية

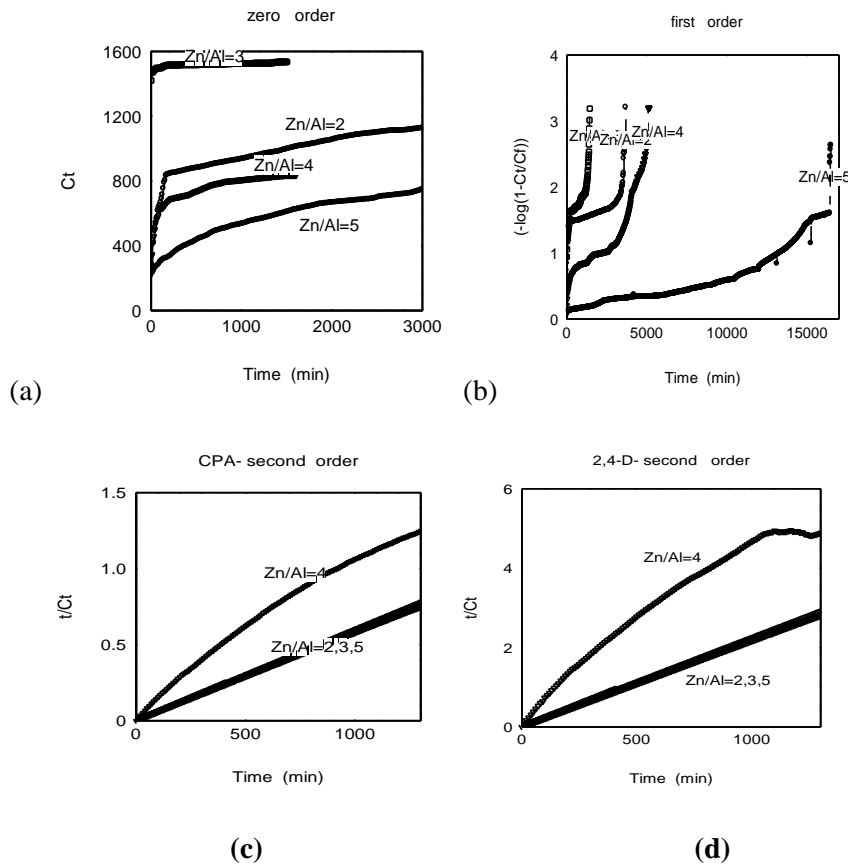
R	pH	K_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.0335	0.0281	0.0114	0.0282
	8	0.3280	0.6120	0.0690	0.6042
	6	0.1172	0.8234	0.0309	0.8324
	4	0.0169	0.5333	0.0066	0.4180
3	13.5	0.0408	0.0982	0.0065	0.1430
	8	0.1592	0.9263	0.0266	0.9064
	6	0.0231	0.5573	0.0229	0.6936
	4	0.0429	0.6430	0.0033	0.8343
4	13.5	0.4660	0.9442	0.1060	0.9058
	8	0.0978	0.7464	0.0025	0.7063
	6	0.1639	0.6842	0.0406	0.631
	4	0.0398	0.6910	0.0096	0.6990
5	13.5	0.4452	0.0841	0.1270	0.0846
	8	0.2495	0.9472	0.0455	0.9054
	6	0.1220	0.9853	0.0296	0.9622
	4	0.0857	0.9370	0.0147	0.9700

جدول (6) : يوضح قيم (K_1 و r^2) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين في المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الدوال الحامضية

R	pH	K_1 (min^{-1}) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_1 (min^{-1}) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.00464	0.6654	0.00512	0.6915
	8	0.00050	0.8371	0.00056	0.8847
	6	0.00014	0.8422	0.00013	0.7682
	4	0.00007	0.6090	0.00012	0.8523
3	13.5	0.00048	0.1922	0.00015	0.2518
	8	0.00007	0.8420	0.00018	0.9332
	6	0.00028	0.8021	0.00047	0.8753
	4	0.00030	0.7492	0.00031	0.7140
4	13.5	0.00012	0.9320	0.00019	0.9313
	8	0.00455	0.9310	0.00103	0.9342
	6	0.00055	0.9280	0.00132	0.8983
	4	0.00016	0.8363	0.00014	0.8810
5	13.5	0.00798	0.5833	0.00590	0.5253
	8	0.00008	0.0080	0.00008	0.6512
	6	0.00032	0.9794	0.00031	0.9968
	4	0.00036	0.8411	0.00352	0.8503

جدول (7) : يوضح قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين في المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الدوال الحامضية

R	pH	$K_2(L.mg^{-1}.min^{-1})$ (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	$K_2(L.mg^{-1}.min^{-1})$ (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.0090111	1.0000	0.0263753	1.0000
	8	0.0005502	0.9983	0.0000263	0.9999
	6	0.0000020	0.9939	0.0000090	0.9673
	4	0.0000231	1.0000	0.0000663	1.0000
3	13.5	0.0000970	1.0000	0.0003880	1.0000
	8	0.0000008	0.9655	0.0000035	0.9736
	6	0.0001500	1.0000	0.0015440	1.0000
	4	0.0000682	1.0000	0.0000860	0.9995
4	13.5	0.0000041	0.9485	0.000014	0.9159
	8	0.0000069	0.9916	0.0000213	0.9944
	6	0.0000180	0.9996	0.0000810	0.9999
	4	0.0000052	0.9976	0.0000401	0.9967
5	13.5	0.0025302	1.0000	0.0076760	1.0000
	8	0.0000003	0.9697	0.0000019	0.9948
	6	0.0000006	0.9996	0.0000035	0.9625
	4	0.0000009	0.9820	0.0000190	0.9736



شكل (6) : معادلات Lagergran لموديلات الرتبة الصفرية (a) والرتبة الأولى الكاذبة (b) والرتبة الثانية الكاذبة (c,d) للتبادل الأيوني باختلاف الدوال الحامضية على سطح المركب ذو التهجين النانوي عند ($Zn/Al=2,3,4,5$)

وعند ملاحظة قيم ثابت السرعة للرتبه الثانية الكاذبة K_2 نستنتج ما يلي :

أولاً : أن سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف الدوال الحامضية الموضحة أنفاً والنسب المولية لـ Zn/Al يتبين أنه عند النسبة المولية (2) يتبع التسلسل التالي: $13.5 > 8 > 4 > 6$ ، أما بالنسبة المولية 3 و 4 فأنهما يتبعان التسلسل التالي : $13.5 > 6 > 4 > 8$ ، وفي النسبة المولية (5) يكون كالتالي : $13.5 > 8 > 6 > 4$

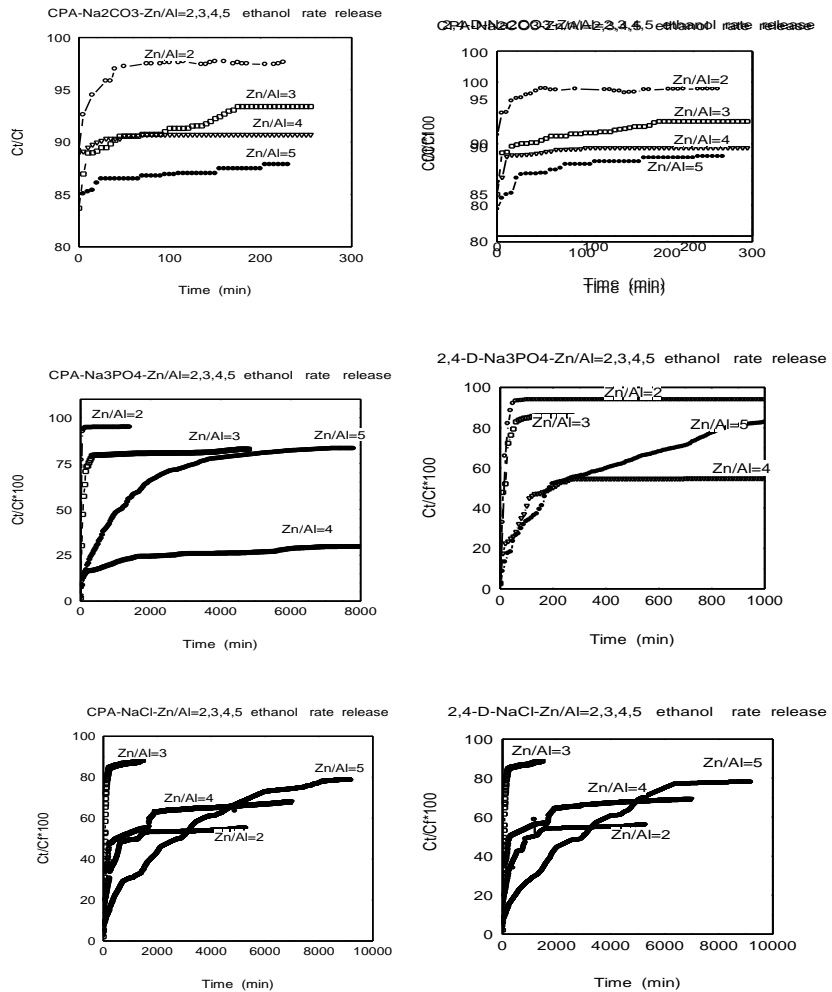
ثانياً : أن سرعة حركة التبادل الأيوني للانيون 4-CPA أصغر مما هو عليه في الانيون 2,4-D، وقد ذكر السبب سابقاً .

دراسة النسبة المئوية لتحرر 2,4-D و 4-CPA من طبقات المركب الهجينى DCPA-Zn/Al-LDH

أجريت دراسة النسبة المئوية لتحرر خلال التراكيز الابتدائية المختلفة للأوساط المختلفة وذلك باستخدام المعادلة الخطية التالية:

$$\% \text{ Release} = C_t / C_f * 100 \dots \dots (4)$$

وبوساطتها تم استخراج قيم النسبة المئوية لتحرر 2,4-D و 4-CPA وزمن التحرر المدرجة في جدول (8) و ذلك عن طريق رسم قيم $100 * (C_t) / (C_f)$ مقابل الزمن كما في شكل (7).



شكل (7) : يوضح النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 4-D ، 2) من سطح المركب ذو التهجين النانوي خلال الأوساط المختلفة

جدول (8) : يوضح قيم (النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين و زمن التحرر) باختلاف التركيز الابتدائي للأوساط المختلفة

R	النماذج	التركيز (Mol.L ⁻¹)	%4-CPA	t (min) زمن التحرر	% 2,4-D	t (min) زمن التحرر
2	Na ₂ CO ₃	0.5	97	40	98	45
		0.05	92	40	94	80
		0.005	96	150	96	120
	Na ₃ PO ₄	0.5	94	134	96	60
		0.05	92	80	93	60
		0.005	94	135	97	140
	NaCl	0.5	53	1540	54	1612
		0.05	44	2767	44	2549
		0.005	70	6506	86	4586
3	Na ₂ CO ₃	0.5	93	170	93	165
		0.05	81	210	79	210
		0.005	61	1520	60	1212
	Na ₃ PO ₄	0.5	92	80	92	20
		0.05	85	80	84	70
		0.005	80	322	79	312
	NaCl	0.5	85	228	85	210
		0.05	52	4428	51	4120
		0.005	60	4515	59	4468
4	Na ₂ CO ₃	0.5	90	40	98	60
		0.05	60	130	56	136
		0.005	44	1440	42	1150
	Na ₃ PO ₄	0.5	70	2767	73	2813
		0.05	53	260	54	268
		0.005	52	52	73	3126
	NaCl	0.5	36	1925	65	1966
		0.05	47	1641	48	1737
		0.005	20	4210	24	1542
5	Na ₂ CO ₃	0.5	86	50	87	150
		0.05	85	520	81	660
		0.005	87	1356	87	1510
	Na ₃ PO ₄	0.5	82	1653	83	1706
		0.05	82	971	80	859
		0.005	77	3642	24	1623
	NaCl	0.5	73	5993	76	6389
		0.05	82	5644	36	5452
		0.005	38	5788	47	16271

من خلال ملاحظة القيم المستحصل عليها من الرسم والمدرجة في جدول (8) نستنتج ما يلي :

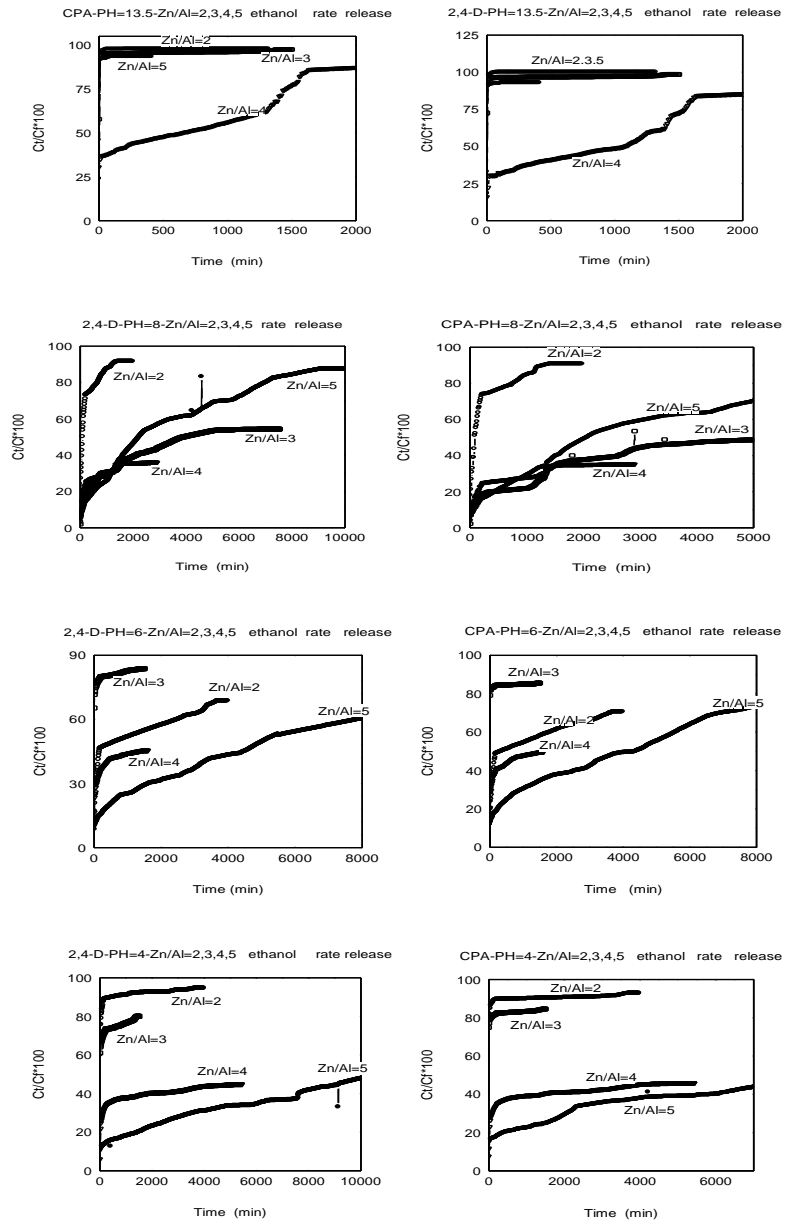
أولاً : أن أعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين باختلاف الأوساط تتبع التسلسل التالي :



ثانياً : أن قيمة النسبة المئوية لتحرر 4-D ، 2 تكون أعلى مقارنة بقيمة النسبة المئوية 4-CPA

ثالثاً : أن النسبة المئوية لتحرر باختلاف النسب المولية لـ Zn/Al تتبع التسلسل التالي: $R=2>3>5>4$

كما تم دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية على تحرر كلا الأنيونين من سطح المركب ذو التهجين النانوي باستخدام المعادلة (4) تم استخراج قيم النسبة المئوية لتحرر 4-D و 4-CPA و زمن التحرر المدرجة في جدول (9) و ذلك عن طريق رسم قيم $(C_i)/(C_f) * 100$ مقابل الزمن كما في الشكل (8) .



شكل (8) : يوضح النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 4-D ، 2) من سطح المركب ذو التهجين النانوي باختلاف الدوال الحامضية

الجدول (9) : يوضح قيم (النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين و زمن التحرر) باختلاف الدوال الحامضية

R	pH	%4-CPA	t (min) (زمن التحرر)	% 2،4-D	t (min) (زمن التحرر)
2	13.5	97	60	100	60
	8	90	1200	92	1331
	6	63	2322	68	3654
	4	90	167	92	200
3	13.5	91	60	96	60
	8	44	2840	53	4994
	6	84	120	81	208
	4	84	203	73	200
4	13.5	86	1625	84	1639
	8	34	13470	34	1383
	6	46	715	41	441
	4	36	320	36	350
5	13.5	92	60	92	30
	8	68	2840	82	7263
	6	58	6434	53	5427
	4	33	2330	41	7721

و عند ملاحظة قيم النسب المئوية للتحرر المدرجة في جدول (9) تستنتج ما يلي :

أولاً : أن النسبة المئوية لتحرر الانيون 4-D، 2 أعلى مقارنة بالنسبة المئوية لتحرر الانيون 4-CPA

ثانياً : أن أعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر كلا الانيونين أعلاه، باختلاف الدوال الحامضية الموضحة سابقاً، عند $Zn/Al=2$ كانت تتبع الترتيب التالي $13.5>8=4>6$ أما بالنسبة لـ $Zn/Al=3$ فأنه يتبع التسلسل التالي: $13.5>4\approx 6>8$ بينما $Zn/Al=4$ فيتبع الترتيب التالي : $13.5>6>4=8$ أما بالنسبة للترتيب التالي: $13.5>8>6>4$ فهو ينسب إلى $Zn/Al=5$

تأثير سرعة التنافذ في عملية التبادل الأيوني

تم دراسة تأثير سرعة تنافذ كلا الأنيونين أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط والدوال الحامضية المختلفة على حركية التبادل الأيوني وذلك من خلال النتائج المستحصل عليها من تطبيق المعادلة الآتية :

$$-\log \left(1 - \frac{Ct}{Cf}\right) = \frac{K_i t^{0.5}}{2.303} \dots (5) \text{ (Bhaskar)}^{(16)}$$

وبينت النتائج العملية حصولنا على الخط المستقيم نسبياً بسبب تأثير تنافذ الايونات الداخلة والخارجة خلال مسامات جزيئات المركب ألهجيني على حركية التبادل الأيوني ، حيث كلما كان قيم r^2 تقترب من الخط المستقيم دلالة على وجود أعاقه للايونات الداخلة أثناء عملية التبادل الأيوني ، حيث نلاحظ أن أعلى قيمة لسرعة التنافذ خلال الأوساط المختلفة باختلاف النسب المولية للمركبات ذات التهجين النانوي فأنها تتبع التسلسل التالي : $3>2>5>4$ ، أما بالنسبة للدول الحامضية المختلفة فأنها تتبع التسلسل التالي : $5>4>3>2$. ومما تقدم يمكن القول أن هنالك أعاقه عند بداية عملية التحرر بالتالي سوف تؤثر على مسيرة عملية التبادل الأيوني⁽¹⁷⁾ .

الاستنتاجات

أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها أن من الممكن تحضير مركبات ذات تهجين نانوي من خلال إقحام مبيدات الأدغال الفينوكسية (4-CPA و 2،4-D) في طبقات الخارصين/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد باستخدام الطريقة الغير مباشرة للتبادل الأيوني ، كما من الممكن السيطرة على تحرر تلك المبيدات بواسطة عملية التبادل الأيوني المباشرة للحد من التلوث المباشر والتلوث البيئي . حيث وجد أن حركية التبادل الأيوني الحاصلة كان محكوماً بموديل الرتبة الثانية الكاذبة ، كما وضحت النتائج أن هنالك أعاقه عند بدء عملية تحرر كلا الاينيونين من سطح المركب ذو التهجين النانوي .

وعند دراسة النسبة المئوية للتحرر وجد أن أعلى قيمة عند 2،4-D مقارنة بـ4-CPA ، أما بالنسبة للأوساط المختلفة تجد أعلى قيمة عند الكربونات ، وعند ملاحظة نتائج الدوال الحامضية المختلفة نجد أعلى قيمة عند pH=13.5 .

أن هذه الدراسة تقترح إمكانية استخدام طبقات الخارصين/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد كحاملة للمواد الكيميائية الزراعية والسيطرة على تحررها في التربة للحد من التلوث حيث تعد هذه الطريقة غير مكلفة من الناحية الاقتصادية حيث تتسم هذه العملية بإعطاء مبيد الأدغال (2،4-D) و هرمون النمو (4-CPA) في نفس الوقت بشكل أقراص إلى النباتات بحيث يستفيد منها النبات بصورة بطيئة دون أن تؤثر بشكل عكسي على التربة أو تتسرب إلى المياه الجوفية و بالتالي تسبب تلوثها .

المصادر

- 1- A. M. Bashi, S.M. Haddawi and A. H. Al-Yasari, " Kinetics Study and controlled release of Synthesized Phenoxy herbicides-Based Nanocomposites; 2, 4 -dichloro- and 2, 4, 5-trichlorophenoxy acetates with Zn/Al Layered double hydroxide interlamellae", QJ, 38, (2010) , p 1
- 2-M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu and J. C. Diniz da Costa " Layered Double Hydroxides for CO2 Capture: Structure Evolution and Regeneration" Ind. Eng. Chem. Res., 45, (2006) , p 7504
- 3-Z. Changa, D.G. Evansa, X. Duana, C. Vialc, J. Ghanbajad, V. Prevotb, M. de Royb and C. Foranob "Synthesis of [Zn/Al-CO3] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions" Journal of Solid State Chemistry , 178 , (2005) , p 2766
- 4-K. Zou , H. Zhang and X. Duan " Studies on the formation of 5-aminosalicylate intercalated Zn/Al layered double hydroxides as a function of Zn/Al molar ratios and synthesis routes" Chemical Engineering Science , 62 , (2007) , p 2022
- 5-F. Cavani , F. Trifiro and A. Vaccari. "Basic properties of Mg/Al layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxides, chloride and sulfonate anions" Journal of Inorganic Chemistry , 34, (1991) , p 883
- 6-W.L. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, (1913), p 43
- 7- I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosín, J. Cornejo and M.A. Ulibarri, " Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite " Applied Clay Science , 30, (2005) , p 125
- 8- L . P. CARDOSO, R. C, J. C., and J. B. VALIM , " Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides " J. Agric. Food Chem., 54, (2006) p 5968□
- 9- R. M.Silverstein and F. X.Webster , " Spectrometric Identification of organic compounds " , State university of newyork , 6th Ed , (1963) , p 71-88
- 10- M.Z. Hussein, F.A. Bahar and A. Hj Yahaya , " Synthesis and Characterization of Hippurate-Layered Double Hydroxide Nanohybrid and Investigation of its Release Property " J. Iran. Chem. Soc., Vol. 7, (2010) , P 45

- 11- J.Cornejo, R.Celis, I.P avlovic, M.A.Ulibarri, and M.C. Hermosin, "Structural changes in phenol-intercalated hydrotalcite caused by heating " J. Mater. Chem. 35, (2000) , p 771
- 12- F.Kooli , C. Depege , A. Ennaqadi , A. De Roy and J . P. Bess " Rehydration properties of Zn-Al layered double hydroxides with different Zn/Al Ratios " Clays Clay Miner. 45, (1997) , p 92
- 13- F.Cavani, F.Trifirb and A.Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catal. Today, 11 , (1991), p 173
- 14- Y.S. Ho and G.Mckay "The kinetics of sorption of divalent metal ions on to sphagnum moss peat " Water Res. 34 , (2000) , p 735
- 15- S. Lagergran "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens" Handlingar , 24 , (1898) , P 1
- 16- R. Bhaskar, RSR. Murthy, B.D .Miglani and K.Viswanathan " Novel Method to evaluate diffusion controlled release of drug from resinate " . Int J Pharm 28 , (1986) , p 59
- 17- S. S. Halimah, M. Z. bin Hussein , A. H.j Yahaya and Z. Zulkarnain. " Synthesis of Phenoxy herbicides-Intercalated Layered Double Hydroxide Nanohybrids and Their Controlled Release Property" [Current Nanoscience](#), (7) , (2010) , p 199