

Thermal analysis study for nano hybrid Compounds and degradation degree of Thermal دراسة التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة و إيجاد درجة التفكك الحراري

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

الخلاصة

تتناول هذه الدراسة تحضير المركبات النانوية الهجينة من تفاعل طبقات الخارصين/ألنسيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة نانوية هجينة مع المبيدات الفينوكسية 2 و 4- ثنائي كلورو فينوكسي خلات و 4- كلورو فينوكسي خلات باستخدام طريقة التبادل الأيوني الغير مباشر . تم تشخيص هذه المركبات من خلال تقنية التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) لمعرفة التغيرات الحرارية لهذه المركبات النانوية الهجينة المحضرة في كلا الوسطين المائي و الايثانولي عند نسب مولية مختلفة لـ Zn/Al (R=2 , 3 , 4 , 5) من خلال تسخينها لمدى معين من درجات الحرارة . تم إيجاد درجة التفكك الحراري التي يتحطم عندها المركبات النانوية الهجينة , اوضحت النتائج التي تم الحصول عليها أن درجة التفكك الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تكون غالباً اقل مقارنة بدرجة تفكك المركبات المحضرة في وسط ايثانولي و هذا يعني أن المركبات المحضرة في وسط ايثانولي هي أكثر استقراراً من المركبات المحضرة في وسط مائي, وأن أفضل نسبة مولية لتحضير المركبات النانوية الهجينة في وسط ايثانولي تكون عند (R=4).

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 thermal analysis (Thermal gravimetric (TG)and Differential thermal gravimetric (DTG)). know weight change for Nano hybrid Compounds preparation both ethanol and watery medium when (Zn/Al= 2,3,4,5) when heating degree Thermal found when degradation for Nano hybrid Compounds , degradation degree Thermal for Nano hybrid Compounds preparation watery medium lower than degradation degree Thermal for Nano hybrid Compounds preparation ethanol medium , the molar ratio good for Nano hybrid Compounds preparation ethanol medium (R=4) .

Introduction

المقدمة

التحليل الحراري هي وحدة تحليل متطورة من خلالها يمكن دراسة الحالة الحرارية للمادة والتغيرات الحرارية التي تحدث لها نتيجة التسخين المنتظم ، كما يمكن تحديد النسبة المئوية لفقدان الوزن مع تغير درجة الحرارة إضافة إلى ذلك يمكن تعيين مقدار الاستقرار الحراري للمركبات المراد تحليلها و خاصة البوليمرات و الرواسب اللاعضوية مثل المطاط عند تسخينها إلى درجة حرارة معينة كما يمكن تعيين من خلال هذه التقنية الدوال الترموديناميكية (ΔG , ΔH , ΔS)⁽¹⁾ تعتمد هذه الطرق على التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية التي تطرأ على المادة نتيجة التغير في درجة الحرارة . ويصحب هذه التغيرات انطلاق أو امتصاص للطاقة أو تغير في أكتله . ويستخدم الجهاز في الأبحاث العلمية الخاصة للعلوم الكيميائية والجيولوجية والفيزيائية والصيدلة والزراعة حيث هنالك نوعان من قياس في تحليل المواد حرارياً⁽¹⁾

أولاً : قياس معدل تغير الوزن للمواد المراد تحليلها مع تغير درجة الحرارة ($\frac{dm}{dT}$)

ثانياً : قياس معدل تغير الوزن للمواد المراد تحليلها بارتفاع درجة الحرارة بمرور الزمن ($\frac{dm}{dt}$)

حيث ينقسم التحليل الحراري إلى عدة أنواع كل واحد منها له دور كبير في أظهار خصائص المادة المراد تحليلها⁽¹⁾ :

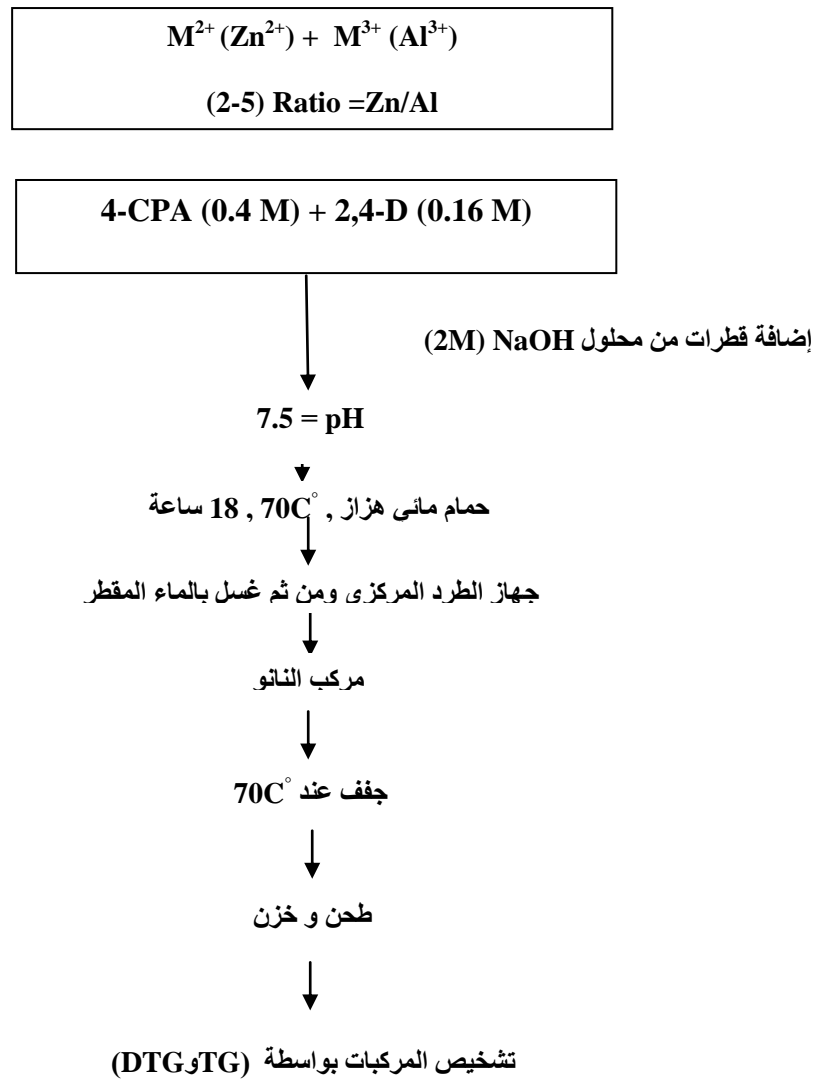
- 1- التحليل الحراري الوزني (TG) : لإيجاد التغير في الوزن المادة المراد تحليلها
- 2- التحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) : لإيجاد معدل التغير في الوزن بدلالة التغير في درجة الحرارة
- 3- التحليل الحراري للمسعر التفاضلي (DSC) : لإيجاد كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة
- 4- التحليل الحراري التمددي الميكانيكي (TMA) : لإيجاد التغير في الحجم أو الطول

Experimental part

الجزء العملي

- طريقة تحضير المركبات النانوية الهجينة :-

حضرت المركبات أولاً عن طريق تحضير طبقات الخارصين/ألومنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الترسيب المشترك و من ثم إقحام كلا الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) داخل الطبقات بواسطة عملية التبادل الأيوني غير المباشر. وذلك بإضافة (100 ml) من مزيج ((2,4-D و 4-CPA) المحضرة في 90% إيثانولي إلى مزيج من نترات الخارصين $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و نترات الألومنيوم $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (في وسط إيثانولي مرة وفي وسط مائي مرة أخرى) حيث يكون تركيز ملح نترات الخارصين ثابتاً 0.1M باختلاف النسب المولية للملحين $R = 2$ و 3 و 4 و 5 حيث يتم الترسيب عند $pH=7.5$ وذلك بإضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم (2M) NaOH , ثم وضع في حمام مائي مزود بهزاز وضبط عند $70^\circ C$ لمدة 18 ساعة وبعد ذلك تم فصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر أربع مرات وبعدها جفف عند $70^\circ C$ وطحن وخرن .



المخطط (1) يبين انسيابية تحضير المركبات النانوية الهجينة

النتائج والمناقشة Results and Discussion

- التحليل الحراري التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG)

تمت دراسة منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) و التحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة لمعرفة التغيرات في وزن هذه المركبات عند تسخينها لمدى معين من درجات الحرارة , إذ يكون التغير في وزن المركب دالة لدرجة الحرارة , ومن ثم يمكن تحديد نوع المركبات المتكسرة بالحرارة .

1- التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط ايثانولي :-

DCPA-Zn/Al=2-LDH -

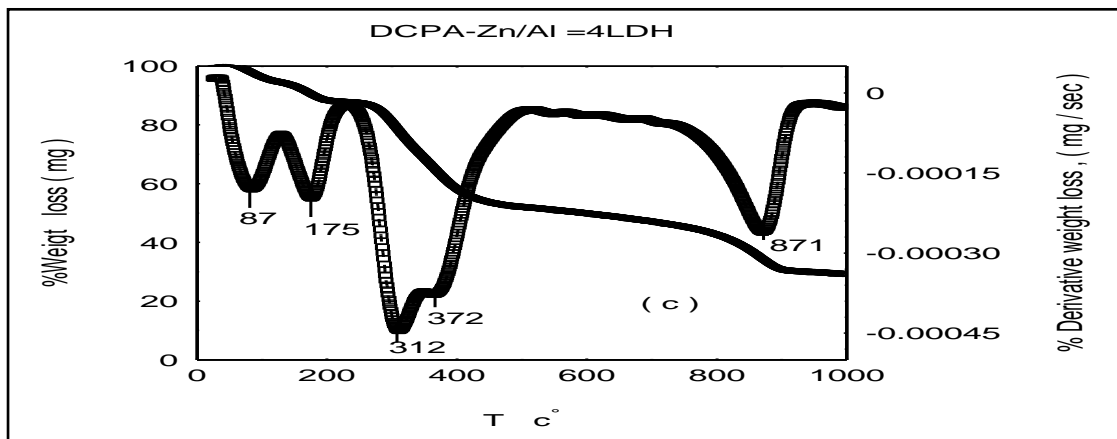
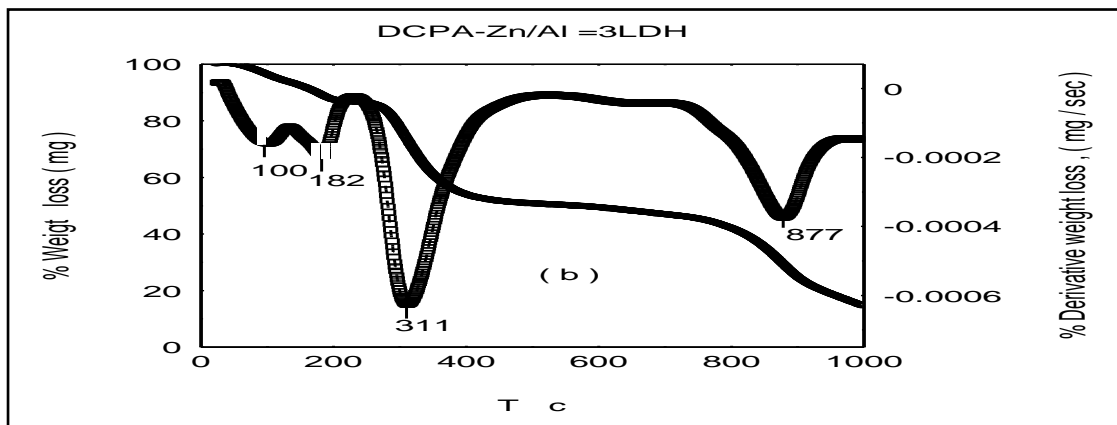
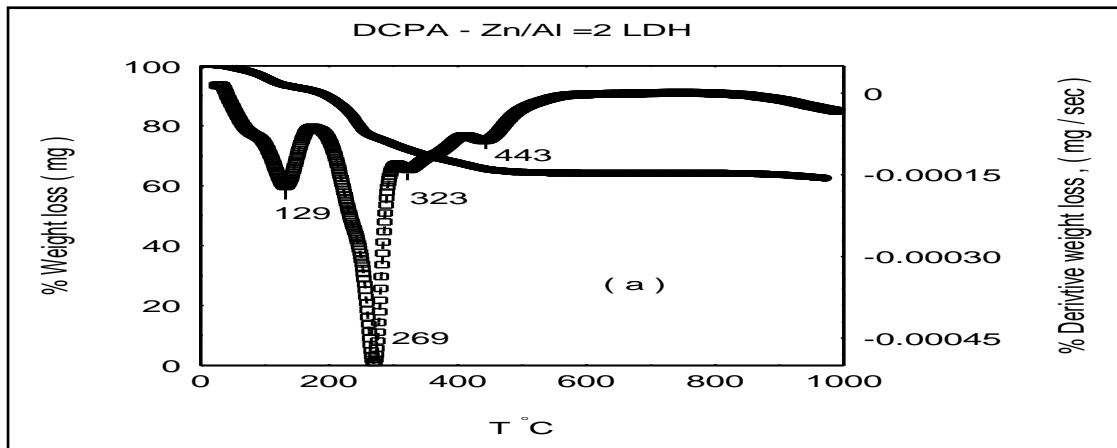
قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية (R = 2) الموضحة في الشكل (a(1)) , تشير القمة الأولى عند 129 م° الواقعة ضمن المدى الحراري (63- 166 م°) إلى فقدان سريع في الوزن تصل نسبته 7 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على السطح (6,5). أما القمة الثانية عند 269 م° ضمن المدى الحراري (202-297 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن يصل الى 17 % بسبب بداية تكسر كلا الأنيونين 2,4-D و 4-CPA وكذلك خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد . كما تشير القمة الثالثة عند 323 م° ضمن المدى الحراري (297-344) إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 6 % و يعزى ذلك إلى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أوكسيد الكربون وثنائي اوكسيد النايتروجين. أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 4 % عند 443 م° ضمن المدى الحراري (413-482 م°) تشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب الى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيمياوي (8,7). كما هو موضح في الجدول (1)

DCPA-Zn/Al=3-LDH -

قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية (R = 3) الموضحة بالشكل (b (1)) , تشير القمة الأولى عند 100 م° ضمن المدى الحراري (53- 133 م°) إلى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على السطح (6,5). أما القمة الثانية عند 182 م° ضمن المدى الحراري (133- 212 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 6 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد . كما تشير القمة الثالثة عند 311 م° ضمن المدى الحراري (246-408 م°) إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 36 % تعزى إلى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أوكسيد الكربون وثنائي اوكسيد النايتروجين أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 29 % عند 877 م° ضمن المدى الحراري (766-942 م°) فتشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب الى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيمياوي (8,7). كما هو موضح في الجدول (1)

DCPA-Zn/Al= 4-LDH -

قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية (R = 4) الموضحة بالشكل (c (1)) تشير القمة الأولى عند 87 م° الواقعة ضمن المدى الحراري (45- 126 م°) إلى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على السطح (6,5). أما القمة الثانية عند 175 م° ضمن المدى الحراري (126- 225 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 6 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد. و تشير القمة الثالثة عند 312 م° ضمن المدى الحراري (245-340 م°) إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 35 % تعزى الى بداية تكسر كلا الأنيونين 2,4-D و 4-CPA أما القمة الرابعة عند 372 م° ضمن المدى الحراري (340-386 م°) فأنها تشير إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 17 % و تعزى الى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أوكسيد الكربون وثنائي اوكسيد النايتروجين . أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 20 % عند 871 م° ضمن المدى الحراري (782-922 م°) فأنها تشير إلى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيمياوي (8,7). كما هو موضح في الجدول (1)



الأشكال (a, b, c (1) : منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة (DCPA-Zn/Al=2 LDH) و (DCPA-Zn/Al=3 LDH) و (DCPA-Zn/Al=4LDH)

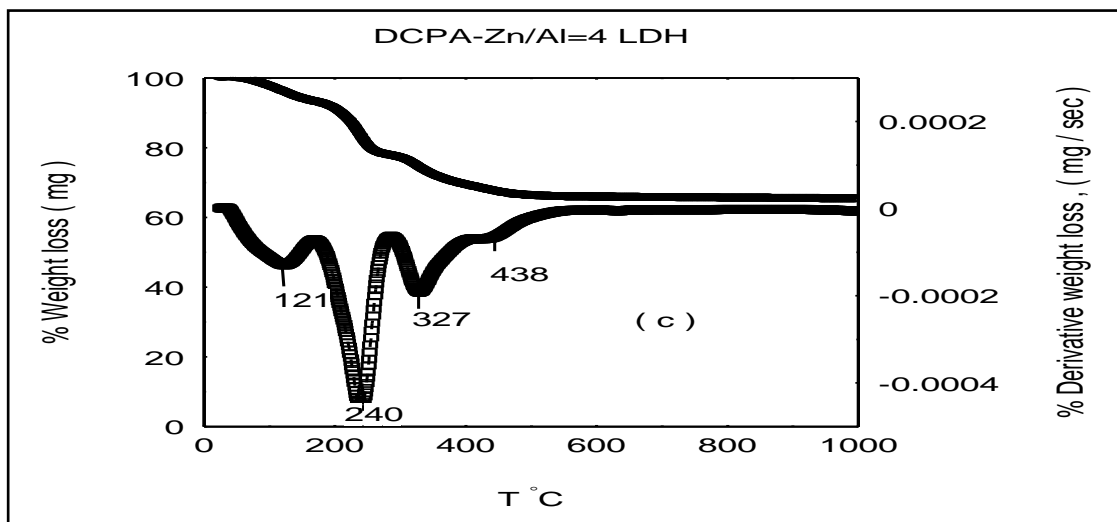
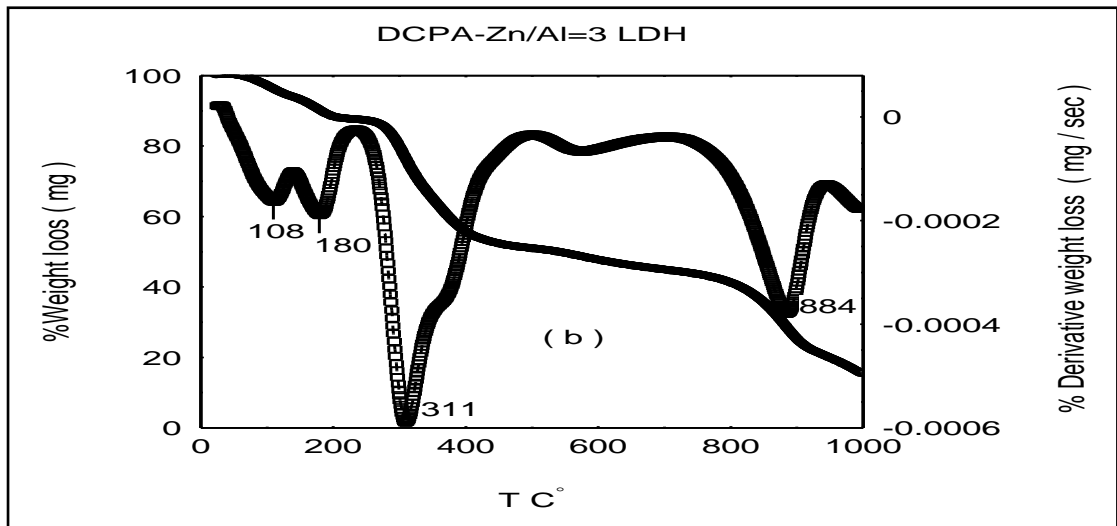
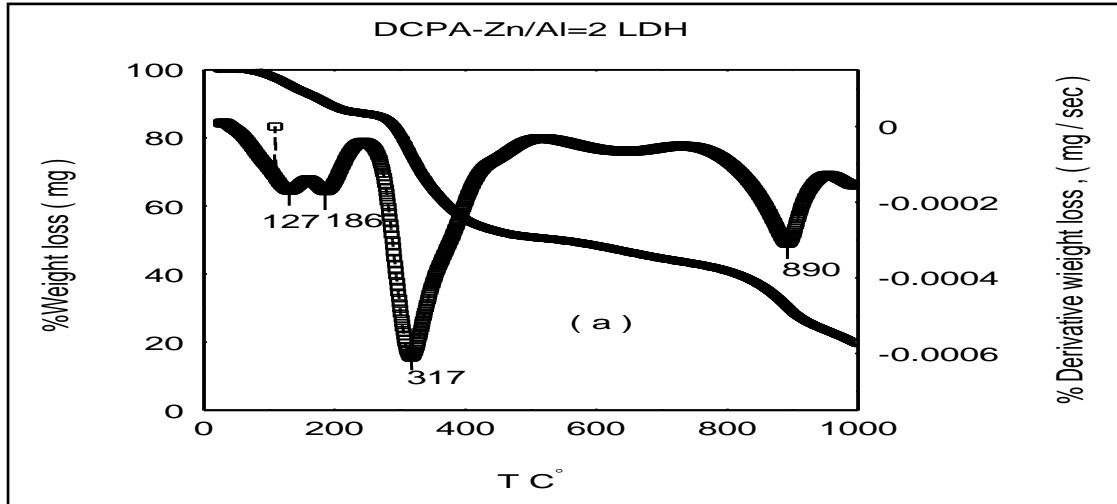
2- التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي :-

DCPA-Zn/Al=3LDH و DCPA-Zn/Al=2LDH -

قُم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركبين المحضرين عند النسبة المولية (R=2 و 3) الموضحة بالشكلين (2) (a, b) , تشير القمة الأولى عند 127م° و 108م° ضمن المدى الحراري (107-160 م°) و (86-140 م°) الى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على سطح المركبات (DCPA-Zn/Al=2LDH و DCPA-Zn/Al=3 LDH على التوالي^(6,5) . أما القمة الثانية عند 180 م° و 186م° ضمن المدى الحراري (160-204 م°) و (140-222 م°) في كلا المركبين على التوالي فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 5 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد . كما تشير القمة الثالثة عند 317 م° و 311 م° ضمن المدى الحراري (225-404 م°) و (222-400 م°) على التوالي الى فقدان في الوزن تصل نسبته 36 % و يعزى الى تحول الايونات السالبة الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الناتروجين . أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 20% في مركب DCPA-Zn/Al=2LDH و 23% في المركب DCPA-Zn/Al=3LDH عند 890 م° ضمن المدى الحراري (826-927 م°) فتشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحويل السطح الصلب الى أكسيد الخارصين ZnO و أكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيميائي^(8,7) . كما هو موضح في الجدول (1)

DCPA-Zn/Al=4 LDH -2-2-11-2

قُم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية (R=4) الموضحة بالشكل (2) (c) , تشير القمة الأولى عند 121 م° الواقعة ضمن المدى الحراري (94-152 م°) الى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائياً على السطح^(6,5) . أما القمة الثانية عند 240 م° ضمن المدى الحراري (172-260 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 15 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح , وتشير كذلك الى بداية تكسر كلا الأنيونين 2,4-D و CPA-4 . كما تشير القمة الثالثة عند 327 م° ضمن المدى الحراري (300-357 م°) الى فقدان في الوزن تصل نسبته 11 % و يعزى ذلك الى تحول الايونات السالبة الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد النايترجين. أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 15% عند 438 م° ضمن المدى الحراري (423-463 م°) فإنه يشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحويل السطح الصلب الى أكسيد الخارصين ZnO و أكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيميائي^(8,7) . كما هو موضح في الجدول (1)



الإشكال ((a , b , c (9-2) : منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة (DCPA-Zn/Al=2LDH) و (DCPA-Zn/Al=3 LDH) و (DCPA-Zn/Al=4LDH)

جدول (1) : يوضح المقارنة بين المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط ايثانولي و المحضرة في وسط مائي من حيث درجة تفككها .

Notes	المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط ايثانولي				المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي				Sample
	T _i C	T _{pe} C	T _f C	% Wight loss	T _i C	T _{pe} C	T _f C	% Wight loss	
خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيانيا على السطح	63	129	166	7 %	107	127	160	6%	R2
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية وبداية تكسر كلا الأنيونين	202	269	297	17%	160	186	204	5%	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي وكسيد الكربون و ثنائي وكسيد الناترجين	297	323	344	6%	225	317	404	36%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخاصين و اوكسيد الألمنيوم	413	443	482	4%	826	890	927	20%	
خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيانيا على السطح	53	100	133	6 %	86	108	140	6%	R3
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	133	182	212	6%	140	180	222	5%	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي اوكسيد الكربون و ثنائي اوكسيد الناترجين	246	311	408	36%	222	311	400	36%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخاصين و اوكسيد الألمنيوم	766	877	942	29%	826	884	927	23%	
خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيانيا على السطح	45	87	126	6%	94	121	152	6 %	R4
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	126	175	225	6%	172	240	260	15%	
بداية تكسر كلا الأنيونين العضويين	245	312	340	35 %	----	----	----	----	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي اوكسيد الكربون و ثنائي اوكسيد الناترجين	340	372	386	17%	300	327	357	11%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخاصين و اوكسيد الألمنيوم	782	871	922	20%	423	438	463	15%	

وعند ملاحظة قيم درجات الحرارة تكسر هذه المركبات والمدرجة في الجدول (1) يلاحظ أن درجة التفكك الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تكون غالباً أقل مقارنة بدرجة تفكك المركبات المحضرة في وسط ايثانولي و هذا يعني أن المركبات المحضرة في وسط ايثانولي هي أكثر استقراراً من المركبات المحضرة في وسط مائي. وأن أفضل نسبة مولية لتحضير المركبات النانوية الهجينة في وسط ايثانولي تكون عند (R = 4).

الاستنتاجات

أظهرت النتائج أن من الممكن تحضير المركبات النانوية الهجينة من خلال إقحام المبيدات الأذغال الفينوكسية (4-CPA و 2،4-D) في طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد باستخدام الطريقة الغير مباشرة للتبادل الأيوني وقد المستخدمة التحليل الحراري في هذه الدراسة لتشخيص هذه المركبات النانوية الهجينة المحضرة في كلا الوسطين المائي و الايثانولي عند نسب مولية مختلفة لـ Zn/Al (R=2,3,4,5) لمعرفة النقصان في وزن عند تسخينها لمدى معين من درجات الحرارة كذلك تم دراسة درجة التفكك الحراري فقد وجد أن درجة التفكك الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تكون غالباً اقل مقارنة بدرجة تفكك المركبات المحضرة في وسط ايثانولي و هذا يعني أن المركبات المحضرة في وسط ايثانولي هي أكثر استقراراً من المركبات المحضرة في وسط مائي، وأن أفضل نسبة مولية لتحضير المركبات النانوية الهجينة في وسط ايثانولي تكون عند (R = 4).

المصادر

- 1- P.J-Sinko . " Marin physical pharmacy and pharmaceutical sciences " , new york , 6th Ed , (2011) , p 17 .
- 2- S. H. Sarijo, M. Z. Bin Hussein, A. Hj Yahaya and Z. Zainal , "Hybridization of chloro phenoxy herbicides with layered double hydroxide for the formation of layered organic-inorganic encapsulated agrochemical nanocomposites" Journal of Hazardous Materials ,182 , (2007) P 563.
- 3- M. Z. Bin Hussein, S. H. Sarijo, A. Hj. Yahaya, and Z. Zainal " Synthesis of 4-Chlorophenoxyacetate-Zinc/Aluminium- Layered Double Hydroxide Nanocomposite: Physico-Chemical and Controlled Release Properties "Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol 7, (2007) P 1.
- 4- S.H. Sarijo, 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.
- 5- 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 .
- 6- 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
- 7- S.J. Xia, Z.M. Ni, Q. Xu, B.X. Hu, J. Hu "Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs" Journal of Solid State Chemistry , 181, (2008) P 2610.
- 8- F.Cavani, F.Trifirb and A.Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications," Catal. Today, 11 , (1991), p 173