

Diffusion rate effect study on Kinetic of controlled release of (2,4-Dichloroand4-chlorophenoxyacetate)from Zn/Al-layered double hydroxide

دراسة تأثير الانتشار على حركية تحرر الأيونين (2, 4 – ثنائي كلورو فينوكسي خلات و 4- كلورو فينوكسي خلات) من بين طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد

يسر نوري عبد الأمير , عباس مطرود باشي , صالح مهدي حداوي

قسم الكيمياء/ كلية العلوم - جامعة كربلاء

الخلاصة :-

تتناول دراسة تحرر مبيدات الأعشاب الفينوكسية (خلات 2,4 ثنائي كلورو و 4- كلورو فينوكسية) كهجين نانوي من طبقاتالخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد عند الأوساط المختلفة مثل: الكربونات و الفوسفات و الكلوريدات بتركيز مختلفه وكذلك عند دوال حامضية مختلفة بطريقة التبادل الايوني المباشر. ومعرفة تأثير كل وسط على سرعة تنافذ كلا الأنيونين المتحررين معا في أن واحد من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة فكانت النتائج توضح أن الأيون العضوي (2,4-D) يعاني أعاقه اعلى من الأيون العضوي (4-CPA) و أن اعلى سرعة تنافذ لكلا الأنيونين باختلاف الأوساط كانت حسب التسلسل التالي $CO_3^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^-$ أما بالنسبة لأعلى سرعة تنافذ لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة باختلاف الدوال الحامضية فأنها تزداد بزيادة الدالة الحامضية .

الهدف من الدراسة الحالية هي معرفة تأثير الأعاقه التي يسببها كلا الأيونين السالين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة على حركية تحررهما وكذلك معرفة مدى تأثير اختلاف الأوساط والتركيز وكذلك الدوال الحامضية على سرعة تنافذ كلا الأيونين .

Abstract

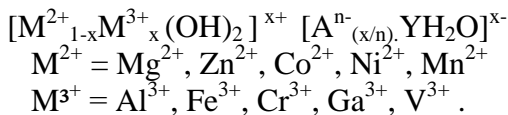
This study presents release of phenoxy herbicides 2,4-di chloro and 4-chloro phenoxy acetate as nanohybrids from Zn/Al-layers double hydroxide (LDHs) to different aqueous solution as carbonate , phosphate and chloride for different concentration by using direct ion exchange method . effect know of all aqueous solution on diffusion rate both anionic in same time from layer double hydroxide . The diffusion rate both anionic was found 2,4-D>4-CPA.The diffusion rate release in to aqueous solution carbonate>phosphate>chlorate

The aim of this study effect know of all aqueous solution on diffusion rate both anionic in same time from layer double hydroxide and effect different aqueous solution , concentration and pH on the diffusion rate both anionic .

Introduction

المقدمة

تعرف الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) بأطيان الايونات السالبة anionic clays أو مركبات شبيه بـ hydrotalcite⁽¹⁾ اكتشفت أول مرة في السويد عام 1842 تمتاز هذه الأطيان بندرتها في الطبيعة مقارنة بأطيان الأيونات الموجبة cationic clay⁽²⁾ حيث تهيم الشحنة الموجبة على سطح هذه الطبقات بسبب استبدال الايون الموجب ثنائي التكافؤ بالايون الموجب ثلاثي التكافؤ في طبقة الايون ثنائي التكافؤ , أما بالنسبة للطبقات الداخلية فأنها تُوازن بواسطة ايونات حامله للشحنة السالبة ولها الصيغة التالية :

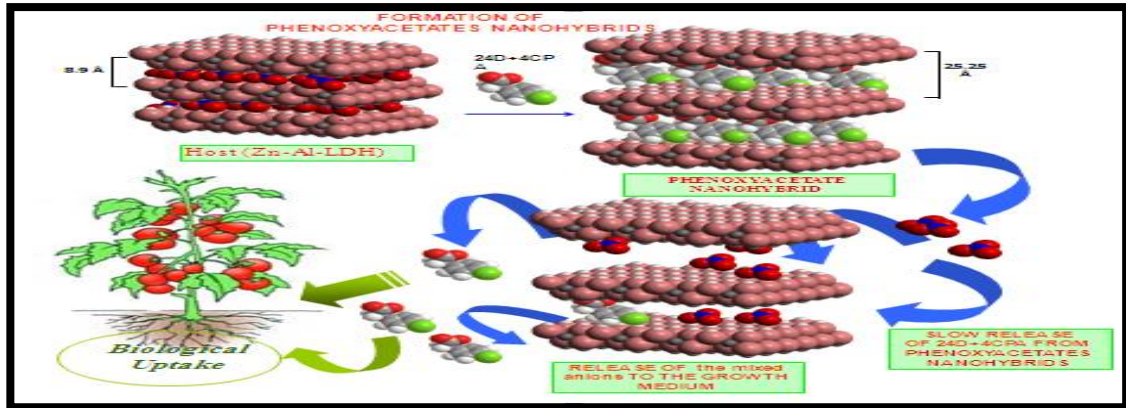


حيث تمثل M^{2+} الأيونات الموجبة ثنائية التكافؤ أما M^{3+} فأنها تمثل الأيونات الموجبة ثلاثية التكافؤ . أما A^{n-} تمثل الايونات الحاملة للشحنة السالبة (عضويه أو لاعضويه) داخل الطبقات^(3, 4, 5) فالاعضوية منها $(CO_3^{2-}, OH^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-}, SO_4^{2-})$, أما العضويه مثل الادوية أو أحماض أمينية أو مبيدات (حشرية أو عشبية) وغيرها , كما يمثل X قيمة الكسر المولي بالنسبة للايون الموجب ثلاثي التكافؤ

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

حيث تكون قيمة الكسر المولي لهذه الطبقات بحدود $(0.2 < X < 0.33)$ ⁽⁶⁾ .

استخدمت في البحث مواد عضوية مثل مبيدات الأدغال الفينوكسية (2,4-dichloro phenoxy acetate) يرمز له اختصاراً (2,4-D) و 4-chloro phenoxy acetate و يرمز له اختصاراً (4-CPA) الموضحة في الشكل (1) بشكل أيونات سالبة محشورة ما بين الطبقات معا في آن واحد لتكوين مركبات نانوية مهجنة عضوية-لا عضوية لما لهذه المبيدات من استخدامات واسعة في مجال الزراعة مما يؤدي إلى التماس المباشر من قبل الفلاحين كما من الممكن أن تتسرب هذه الجزيئات إلى التربة والمياه الجوفية فتسبب تلوثها لذا يجب الحد من هذه الظاهرة باستخدام طريقة السيطرة على تحرر هذه الأيونات وذلك بتطبيق تقنية النانو المتمثلة بالطبقات ثنائية الهيدروكسيد لما لها من القدرة على احتجاز هذه الجزيئات النشطة على شكل أيونات داخل هذه الطبقات وكذلك السيطرة على تحرر هذه الأيونات خلال الأوساط المعنية مثل (الكربونات و الفوسفات و الكلوريدات) عن طريق التبادل الأيوني المباشر , أن لأيون الكربونات الألفة العالية تجاه الطبقات ثنائية الهيدروكسيد كما أن لأختلاف التراكيز الابتدائية للأوساط المختلفة دوراً فعالاً في سرعة تحرر هذه الأيونات .



شكل (1) : عملية إقحام وتحرر كلا الأنيونين (2,4-D , 4-CPA) داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد .

Experimental part

الجزء العملي

Instruments

الأجهزة

- 1- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية نوع
- 2- جهاز قياس الدالة الحامضية .
- 3- ميزان كهربائي حساس ذو أربع مراتب عشرية

Chemicals Materals

المواد الكيميائية

- 1- كربونات الصوديوم Na_2CO_3
- 2- فوسفات الصوديوم Na_3PO_4
- 3- كلوريدات الصوديوم NaCl
- 4- حامض النتريك HNO_3
- 5- هيدروكسيد الصوديوم NaOH

- دراسة تأثير سرعة التنافذ على حركية تحرر كلا الايونين السالبيين (2,4-D) و (4- CPA) من بين طبقات المركب (DCPA-Zn/Al-LDH) :-

تمت تتبع دراسة تأثير سرعة تنافذ كلا الايونين على حركية التحرر بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية لكلا الايونين المتحررين عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لـ 2,4-D لـ 229 nm و لـ 4-CPA لـ 227nm وذلك بأخذ 3.5 ml من محاليل مختلفة التراكيز (0.5,0.05,0.005M) من Na_2CO_3 و Na_3PO_4 و NaCl ومن ثم إضافة 0.001gm من المركب النانوي الهجينى و بعد ذلك قياس مقدار الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل أيون لمعرفة ثابت الإعاقه أثناء تحرر كلا الايونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة (K_d) من خلال تطبيق معادلة (Bhaskar) (7) .

$$-\log(1 - C_t/C_f) = \frac{K_d t^{0.5}}{2.303} \dots (1)$$

- دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية على سرعة تنافذ كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة :-

تم تتبع دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية على سرعة تنافذ كلا الايونين بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية لكلا الايونين المتحررين عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لـ 2,4-D لـ 229 nm و لـ 4-CPA لـ 227nm وذلك بأخذ 3.5 ml من دوال حامضية مختلفة 4,6,8,13.5 pH حيث ضبطت بإضافة قطرات من HNO_3 بالنسبة للأوساط الحامضية أما للأوساط القاعدية فقد ضبطت بواسطة NaOH وقد استخدم الماء المقطر كوسط لضبط الـ pH ومن ثم إضافة 0.001gm من المركب النانوي الهجينى و بعد ذلك قياس مقدار الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل أيون لمعرفة ثابت الإعاقه أثناء تحرر كلا الايونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة (K_d) من خلال تطبيق معادلة (Bhaskar) (7)

النتائج والمناقشة Results and Discussion

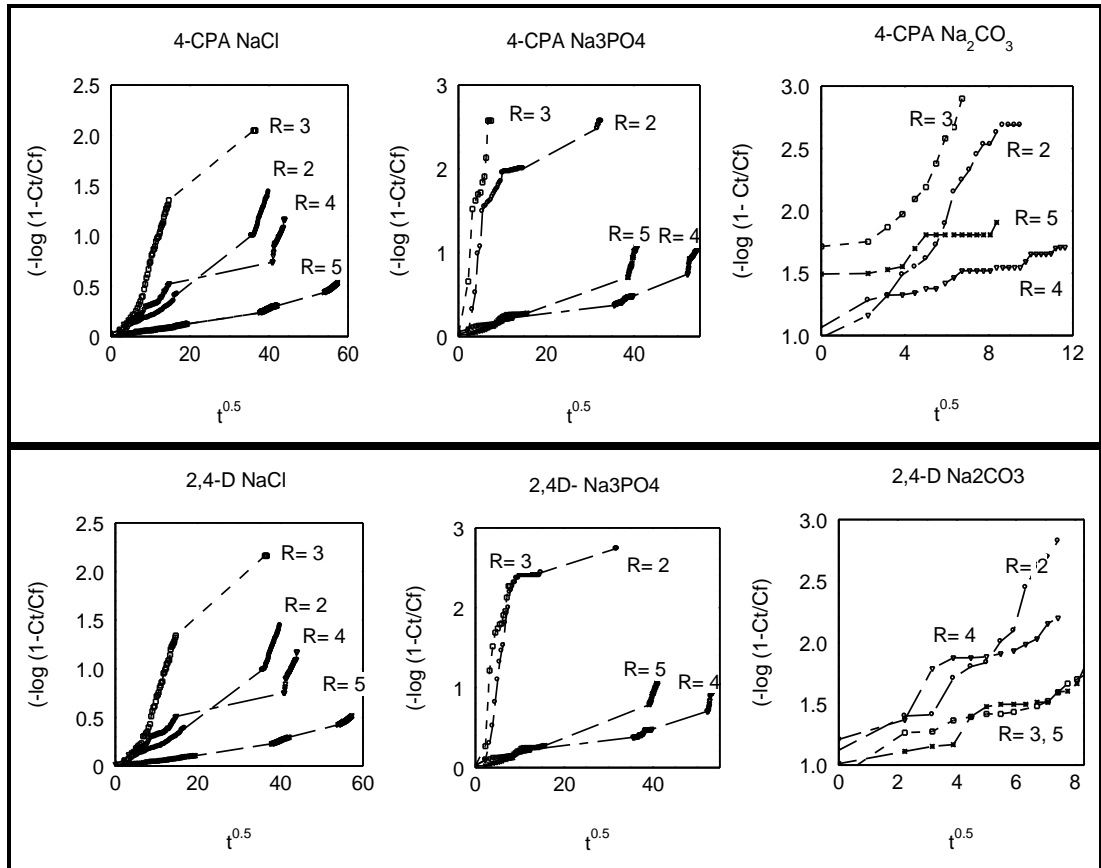
- دراسة تأثير سرعة التنافذ كلا الأيونين على حركية التحرر :-

تمت دراسة تأثير سرعة التنافذ كلا الأيونين السالبيين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط و التراكيز المختلفة بتطبيق معادلة (Bhaskar) ⁽⁷⁾ :-

$$-\log(1-C_t/C_f) = \frac{K_d t^{0.5}}{2.303} \dots (1)$$

حيث C_t : التركيز عند كل زمن بوحدهات (mg.L^{-1})
 C_f : التركيز عند الاتزان بوحدهات (mg.L^{-1})
 K_d : ثابت سرعة التنافذ بوحدهات ($\text{min}^{-0.5}$)

تم استخراج قيم ثابت سرعة التنافذ المدرجة في جدول (1) ذلك عن طريق رسم قيم $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$ مقابل $t^{0.5}$ وبنسب مولية مختلفة ($R = 2, 3, 4, 5$) كما في شكل (2) ومن خلال ملاحظتنا لقيم (r^2) المدرجة في جدول (1) و المستحصل عليها من الرسم أيضا يتضح لنا عند اقتراب قيم (r^2) من الواحد الصحيح داله على وجود أعاقه للايونات الداخلة والخارجة أثناء عملية التحرر , وهذا يعني أن التنافذ المسامي له تأثير على مسيرة عملية التبادل الأيوني .

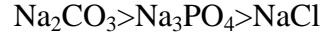


شكل (2) تأثير سرعة تنافذ كلا الأيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط المختلفة

جدول (1): قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط والتراكيز الابتدائية المختلفة

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	K_d (min ^{-0.5}) 4-CPA	r^2 4-CPA	K_d (min ^{-0.5}) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1030	0.9201	0.1022	0.9331
		0.05	0.0340	0.7092	0.0338	0.7161
		0.005	0.0462	0.9355	0.0423	0.8261
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0276	0.9532	0.0294	0.9871
		0.05	0.0153	0.9182	0.0376	0.9622
		0.005	0.0355	0.7001	0.0347	0.7531
	NaCl	0.5	0.0125	0.7663	0.0134	0.8022
		0.05	0.0112	0.8443	0.0122	0.8475
		0.005	0.0074	0.8900	0.0074	0.8922
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0844	0.8492	0.1674	0.7582
		0.05	0.1482	0.8893	0.1552	0.8682
		0.005	0.0483	0.8600	0.0585	0.9021
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.2753	0.9362	0.2821	0.9382
		0.05	0.3144	0.9293	0.2700	0.9522
		0.005	0.0642	0.9271	0.0679	0.9600
	NaCl	0.5	0.015	0.7874	0.0144	0.8112
		0.05	0.0062	0.8585	0.0065	0.8588
		0.005	0.0073	0.7177	0.0077	0.7177
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0931	0.9373	0.1552	0.8393
		0.05	0.1722	0.9124	0.2583	0.9622
		0.005	0.0687	0.9201	0.0734	0.9221
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.1551	0.7211	0.1592	0.7961
		0.05	0.1872	0.7600	0.1955	0.7600
		0.005	0.1941	0.8722	0.1566	0.9622
	NaCl	0.5	0.0213	0.8555	0.0216	0.8177
		0.05	0.0093	0.7344	0.0096	0.7855
		0.005	0.0085	0.8332	0.0085	0.8500
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1302	0.8933	0.1600	0.9563
		0.05	0.0159	0.8211	0.0267	0.7381
		0.005	0.0127	0.9661	0.0307	0.7272
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0166	0.9283	0.0156	0.9282
		0.05	0.0990	0.9033	0.0993	0.9455
		0.005	0.0505	0.9633	0.0567	0.9455
	NaCl	0.5	0.0172	0.8022	0.0193	0.7274
		0.05	0.0093	0.7966	0.0097	0.8096
		0.005	0.0095	0.7795	0.0096	0.7811

من خلال ملاحظة القيم المتحصل عليها من الرسم والمدرجة في الجدول (1) نستنتج ما يلي :
 أولاً : أن سرعة تنافذ كلا الأنيونين باختلاف الأوساط تتبع التسلسل التالي :



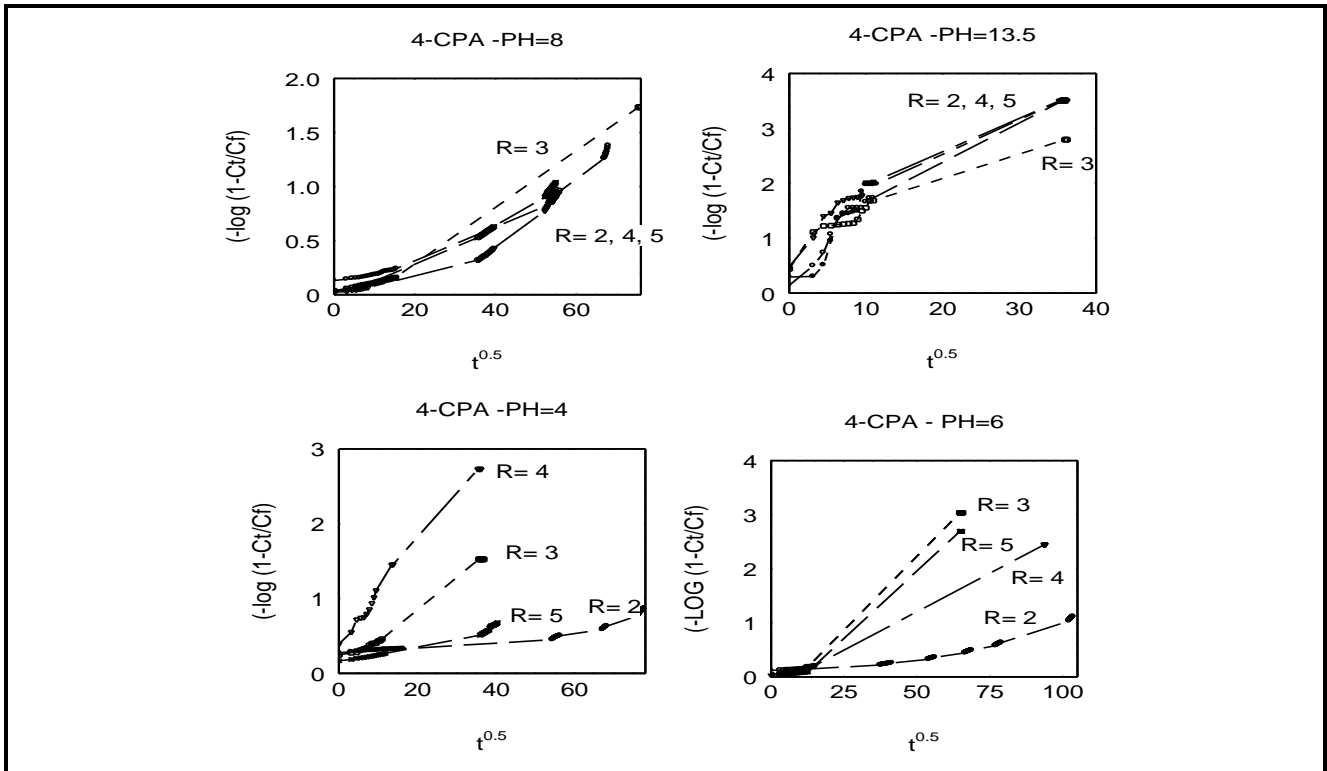
ثانياً : أن الأيون العضوي (2,4-D) يعاني أعاقه أعلى من الأيون العضوي (4-CPA) وقد يعود السبب في ذلك إلى كبر حجم الأيون (2,4-D) مقارنة بالأيون (4-CPA) .

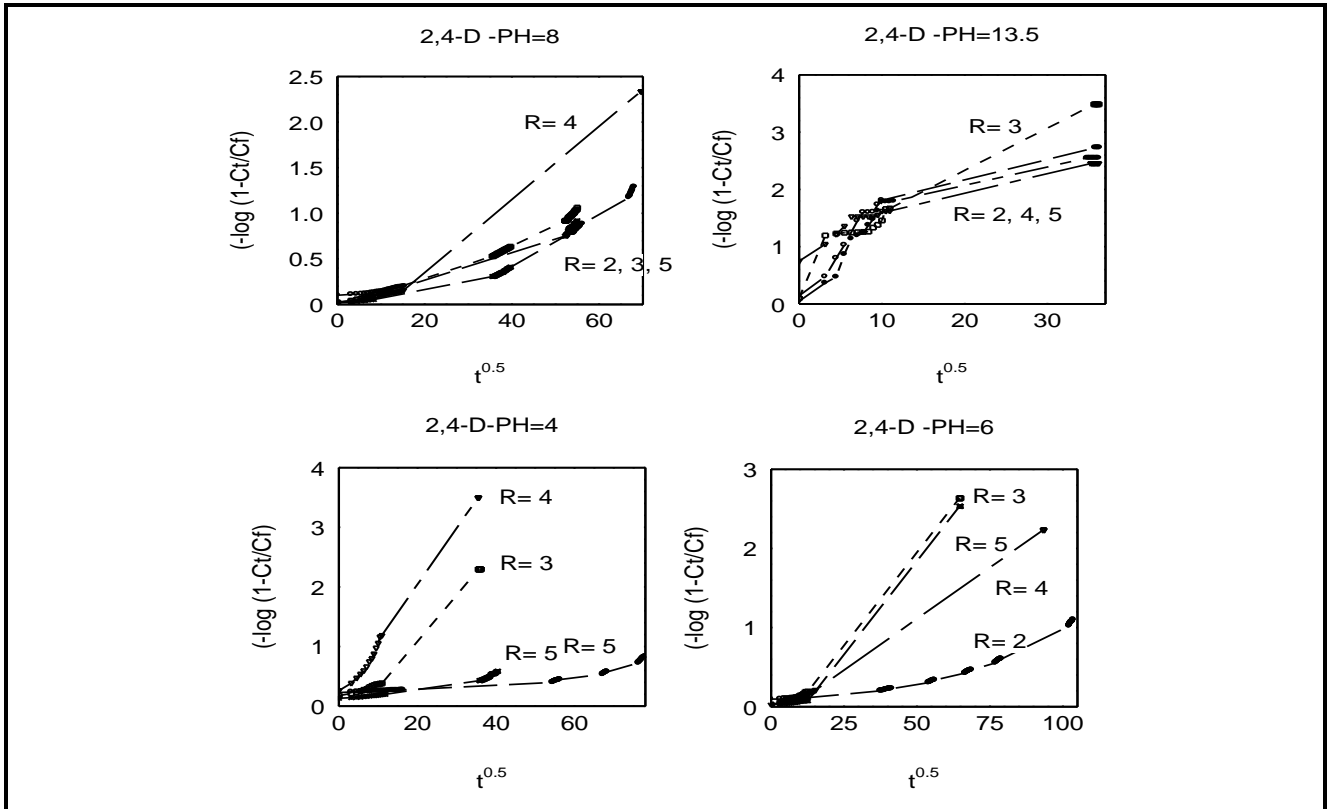
ثالثاً : أن أعلى أعاقه خلال الأوساط والنسب المولية المختلفة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تتبع التسلسل التالي : $5 > 3 > 2 > 4$. وعند مقارنة هذه القيم مع قيم الإعاقه خلال الأوساط والنسب المولية المختلفة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط ايثانولي المدرجة في البحث السابق (8) نلاحظ أن اقل اعاقه للمركبات النانوية المحضرة في وسط مائي وايثانولي تكون عند (R=4) وهذا يدل على أن النسبة المولية (R=4) يكون فيها التهجين النانوي أكثر وضوحاً من غيره وهذا ما أثبتته التقنيتان حيود الأشعة السينية و التحليل الحراري الموضح في البحث السابق (8) .

رابعاً : أن كلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تعاني أعاقه أكبر وقد يعزى السبب في ذلك الى طبيعة الارتباط بين كلا الأنيونين وسطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد مقارنة بالمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط ايثانولي .

– دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية على سرعة تنافذ كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة

تمت دراسة تأثير تغير الدوال الحامضية عند (pH = 4 و 6 و 8 و 13.5) على سرعة تنافذ كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في الوسط المائي وباختلاف النسب المولية باستخدام معادلة Bhaskar التي تم ذكرها سابقاً , فوجد من خلال متابعة قيم r^2 المدرجة في جدول (2) وملاحظة شكل (3) أن العملية كلها تكون محكومة أيضاً بالتنافذ المسامي عند بدء عملية التحرر





شكل (3) : تأثير سرعة تنافذ كلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الدوال الحامضية المختلفة .

جدول (2) : قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني عند الدوال الحامضية المختلفة

R	pH	$K_d(\text{min}^{-0.5})$ 4-CPA	r^2 4-CPA	$K_d(\text{min}^{-0.5})$ (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.0260	0.8977	0.0249	0.8988
	8	0.0121	0.8263	0.0121	0.8773
	6	0.0075	0.7633	0.0079	0.7100
	4	0.0063	0.7493	0.0066	0.7193
3	13.5	0.0173	0.9266	0.0284	0.9322
	8	0.0126	0.9011	0.0132	0.8741
	6	0.0163	0.7143	0.0165	0.6452
	4	0.0189	0.7883	0.0186	0.7782
4	13.5	0.0122	0.8911	0.0123	0.8919
	8	0.0084	0.8873	0.0095	0.8911
	6	0.0080	0.6665	0.0089	0.7273
	4	0.0022	0.8782	0.0034	0.8683
5	13.5	0.0250	0.8172	0.0205	0.8177
	8	0.0154	0.7322	0.0156	0.7322
	6	0.0135	0.6642	0.0145	0.7322
	4	0.0129	0.6122	0.0173	0.8222

وعند ملاحظة قيم (K_d و R^2) المدرجة في الجدول (2) نستنتج ما يأتي :
 أولاً : أعلى سرعة لتنافذ كلا الأيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة تزداد بزيادة الدالة الحامضية
 ثانياً : أن الأيون العضوي (2,4-D) يعاني أعاقاً أكثر من الأيون العضوي (4-CPA) وقد يعود السبب في ذلك إلى كبر حجم
 الأيون (2,4-D) مقارنة بالأيون (4-CPA) .
 ثالثاً : أن أعلى إعاقاً خلال الدوال الحامضية والنسب المولية المختلفة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تتبع
 التسلسل التالي : $3 > 4 > 2 > 5$. نلاحظ أن أقل إعاقاً للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تكون عند ($R=5$)
 ولكن أقل إعاقاً للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط إيثانولي تكون عند ($R=2$) كما موضح في البحث السابق⁽⁸⁾ .
 رابعاً : أن كلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تعاني أعاقاً أكبر وقد
 يعزى السبب في ذلك إلى طبيعة الارتباط بين كلا الأيونين و سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد مقارنة بالمركبات النانوية
 الهجينة المحضرة في وسط إيثانولي .

الاستنتاجات

أظهرت نتائج البحث أن هنالك إعاقاً لكلا الأيونين السالبيين العضويين المحشورين داخل طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية
 الهيدروكسيد أثناء عملية تحررها في آن واحد من بين هذه المركبات النانوية الهجينة كما دلت النتائج التي تم التوصل إليها أن
 اختلاف الأوساط مثل : الكربونات والفسفات والكلوريدات بتركيز مختلفة لكل وسط ($M(0.5,0.05,0.005)$) لها تأثير كبير
 على سرعة تنافذ هذين الأيونين حيث كان اعلي وسط للإعاقاً باختلاف النسب المولية التي تم بها تحضير المركبات النانوية الهجينة
 عند الكربونات ثم الفوسفات و أخيراً الكلوريدات كما و أن لاختلاف الدوال الحامضية تأثيرات كبيرة على عملية الإعاقاً حيث
 كانت اعلي إعاقاً عند ($pH=13.5$) في جميع النسب المولية التي تم بها تحضير المركبات النانوية الهجينة كذلك أن اختلاف النسب
 المولية التي حضر بها المركبات النانوية الهجينة دور مهم في إعاقاً الأيونين المتحررين فكانت أقل إعاقاً لتحرر كلا الأيونين عند
 ($R=4$) بالنسبة للمركبات المحضرة في كلا الوسطين المائي والإيثانولي إما بالنسبة لتأثير الدوال الحامضية على النسب المولية في
 عملية الإعاقاً نجد أقل إعاقاً عند ($R=5$) للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي ولكن أقل إعاقاً للمركبات النانوية
 الهجينة المحضرة في وسط إيثانولي تكون عند ($R=2$) .

المصادر

- 1- S. Aisawa, N. Higashiyama, S. Takahashi, H. Hirahara, D. Ikematsu, H. Kondo, H. Nakayama and E. Narita " Intercalation behavior of L-ascorbic acid into layered double hydroxides" Applied Clay Science,35, (2007) P . 146
- 2-M. Arco, S. Gutierrez, C. Marti, V.Rives and J. Rocha " Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID)" Journal of Solid State Chemistry ,177, (2004) P . 3954
- 3-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
- 4- L. P. Cardoso and J. B. Valim , " Study of acids herbicides removal by calcined Mg/Al-CO₃-LDH" , Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, (2006) P . 987
- 5- 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
- 6- 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
- 7- 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
- 8- Y. N. Abd Lameer , A. M. Bashi and S.M. Haddawi " Synthesis of Zn/Al-layered double hydroxide nano hybrids with (2,4- dichloro and 4- chlorophenoxy acetate) " Journal of Karbela University , 32 , (2011) P. 1