



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة كربلاء  
كلية العلوم / قسم الكيمياء

تحضير و تشخيص مركبات ذات تهجين نانوي و دراسة حركية السيطرة على تحرر منظم  
النمو اندول حامض البيوترك من بين طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

تقدمت بها

زينب عبد الامير حسين

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة كربلاء 2007

باشراف

أ.د. صالح مهدي حداوي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿قَالَ رَبِّي يَعْلَمُ الْقَوْلَ فِي السَّمَاءِ وَالْأَرْضِ وَهُوَ

السَّمِيعُ الْعَلِيمُ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة الأنبياء آية ﴿٤﴾

## أقرار المشرف

أشهد بأن هذه الرسالة قد جرت تحت إشرافي في قسم الكيمياء/كلية العلوم /جامعة كربلاء و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء ( الكيمياء الفيزيائية ) .

التوقيع :

المشرف : د. صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / 2014

## أقرار رئيس لجنة الدراسات العليا و رئيس القسم

بناءً على التوصيات المتقدمة من المشرف أشرح هذه الرسالة للمناقشة .

رئيس لجنة الدراسات العليا و رئيس القسم

التوقيع :

الاسم : د. باقر عبد الزهره جودة

المرتبة العلمية :مدرس

التاريخ : / / 2014

## أقرار المقوم اللغوي

أشهد بأن رسالة الماجستير المسومة :

بـ [ تحضير وتشخيص مركبات ذات تهجين نانوي ودراسة حركية السيطرة على تحرر منظم النمو اندول حامض

البوتريك من بين طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد]

التي تقدمت بها الطالبة زينب عبد الأمير حسين

قد جرى تقويمها لغوياً بقلمني وهي جزء من متطلبات نيل درجة

الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د. نجاح فاهم العبيدي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان :جامعة كربلاء / كلية التربية

التاريخ : / / 2014

## أقرار المقوم العلمي

أشهد بأن رسالة الماجستير المسومة :

بـ [ تحضير وتشخيص مركبات ذات تهجين نانوي ودراسة حركية السيطرة على تخر منظم النمو اندول حامض البيوترك من

بين طبقات الخارصين /المنيوم ثنائية الهيدروكسيد]

التي تقدمت بها الطالبة زينب عبد الأمير حسين  
قد جرى تقويمها علميا بقلمني وهي جزء من متطلبات نيل درجة  
الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم :د. رحاب ماجد محمد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بغداد/ كلية العلوم

التاريخ : / / 2014

## أقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه بعد أطلاعنا محتويات الرسالة المقدمة من قبل الطالبة ( زينب عبد الأمير حسين ) وبعد مناقشتنا العلنية للطالبة فيما يتعلق بمحتويات الرسالة وما حولها في تاريخ ٢٤ / 9 / ٢٠١٤ وجدنا أن الرسالة جديرة بالقبول بتقدير ( أمتياز ) لنيل درجة الماجستير في الكيمياء الفيزيائية .

### رئيس اللجنة

التوقيع

الاسم : د. جليل كريم أحمد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : هندسة المواد / جامعة بابل

التاريخ : / / 2014

### عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : د.لمى مجيد أحمد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / 2014

### عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : د. موسى عمران كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : التربية للنبات / جامعة الكوفة

التاريخ : / / 2014

### عضو اللجنة ( المشرف )

التوقيع :

الاسم : صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية الزراعة / جامعة كربلاء

التاريخ : / / 2014

### مصادقة عمادة كلية العلوم

أصادق على ماجاء في أقرار لجنة المناقشة أعلاه

التوقيع :

الاسم : د. احمد محمود عبد اللطيف

الرتبة العلمية : استاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / 2014

## الإهداء

الى مقدم السفراء وسيد الكائنات ..... نبينا محمد (ص)  
اليك ايها العلم النور والغائب المستور..... الأمام (المهدي) (عج)  
الى النور الذي ينير لي درب النجاح ..... والدي الحبيب  
الى منبع الحنان الدافي ونعمة ربي الغالية ... والدي الحبيبة  
الى من أطعمني من ثمار علمه ..... أستاذي الفاضل  
الى سندي وعوني وشريك حياتي ..... زوجي العزيز  
الى نور عيني وملء جفوني ..... صغيري (ليث)  
الى كل من ساعدني وساندني اهدي هذا الغرس المبارك لكم جميعاً .

زينب

# الشكر والامتنان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد النبي وعلى آله الطيبين الطاهرين .

بعد أن منّ الله تعالى علي بانجاز رسالتي هذه لا يسعني إلا أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى من سعدت بالتلمذ على يديه الى أستاذي الدكتور : صالح مهدي حداوي الذي أشرف على هذه الرسالة ومنحني من فكره الرشيد ورأيه السديد وبذل من جهده الكثير مما كان له أكبر الأثر في اخراج هذه الرسالة الى حيز النور .

وأتقدم بخالص الشكر والامتنان إلى عمادة كلية العلوم و رئاسة قسم الكيمياء و أساتذتي الأفاضل الذين لم يخلوا علي بإرشاداتهم القيمة و اخص منهم بالذكر الدكتور زيد الاعرجي و الدكتورة لمى مجيد وفقهم الله جميعاً .

وأتقدم بفائق الشكر والامتنان إلى الدكتور عباس مطرود و عميد كلية طب الاسنان السابق الدكتور الفاضل اكرم و الدكتور الفاضل علاء فراك لما قدموه من عون ومساعدة وتوفير الأجهزة الضرورية لإكمال البحث جزاهم الله عني كل خير .

وأتقدم بالشكر و الامتنان الى الاستاذ الدكتور احمد شهاب والاستاذ الدكتور ابراهيم صالح لما قدموه من عون ومساعدة في توفير المصادر.

وأتقدم بالشكر إلى جميع زملائي و زميلاتي طلبة الدراسات العليا وكل من ساندني و علمني .

وفي الختام ما كان لهذا البحث أن يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولاً و آخراً .

زينب



## الخلاصة

يُعدُّ تلوث التربة بمنظمات النمو أو غيرها من الملوثات ومن ثم تسربها إلى المياه الجوفية من الأسباب المهمة التي تؤثر على صحة الإنسان ، وللد من هذه الظاهرة تم تحضير مركبات نانوية هجينة من خلال إقحام منظم النمو اندول حامض البيوترك داخل طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باستخدام طريقة التبادل الأيوني المباشر ومن ثم السيطرة على سرعة تحرر هذه الأيونات السالبة إلى الأوساط المختلفة مثل الكربونات و الفوسفات و الكبريتات عن طريق التبادل الأيوني المباشر، وذلك لما تتمتع به هذه الطبقات من القدرة العالية للتبادل الأيوني السالب و احتجاز هذه الأيونات السالبة بين طبقاتها ومن ثم السيطرة على سرعة تحررها إلى أوساط معينة.

تم تشخيص هذه المركبات من خلال تقنيات عدة منها تحليل حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction) وذلك باستخدام قانون براك لإيجاد قيمة سمك الطبقة قبل عملية الإقحام وبعدها، ودرست أطياف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لكل من منظم النمو والطبقات ثنائية الهيدروكسيد والمركبات النانوية الهجينة والمقارنة بينها للتأكد من حصول عملية الإقحام وتكوين المركبات النانوية الهجينة العضوية – اللاعضوية ، وقد درس (SEM) لاثبات ان المركب نانوي و تمت دراسة حركية تحرر الانيون ( $IBA^-$ ) بالاستعانة بمعادلات Lagregran خلال أوساط مختلفة ( $Na_2CO_3$  و  $Na_3PO_4$  و  $Na_2SO_4$ ) وبتراكيز مختلفة M ( 0.600 و 0.060 و 0.006) وقد بينت هذه الدراسة أن حركية التحرر تخضع للرتبة الثانية الكاذبة.

تمت دراسة النسبة المئوية لتحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد وكانت النتائج كما يلي :-

أن أعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر باختلاف الأوساط تتبع التسلسل الآتي :-



أن أعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر تزداد بزيادة التراكيز الابتدائية للوسط .

أظهرت النتائج أن حركية تحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي تكون أسرع مقارنة بحركية تحرر الانيون من بين طبقات المركب

النانوي الهجين المحضر في وسط مائي؛ إذ لوحظ أن هذا المركب يعاني إعاقة أعلى من المركب المحضر في وسط أيثانولي وأن زمن التحرر للانيون في المركب المحضر في وسط مائي يكون أعلى مقارنة بالمركب المحضر في وسط أيثانولي .

## المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>الفصل الأول:- المقدمة</b>		
1	نبذة تاريخية	1-1
1	ظاهرة التبادل الأيوني	2-1-1
2	مواد التبادل الأيوني	3-1-1
4	تطبيقات عملية التبادل الأيوني	4-1-1
5	حركيات التفاعل	5-1-1
9	الطبقات ثنائية الهيدروكسيد	2-1
11	تطبيقات الطبقات الثنائية الهيدروكسيد	1-2-1
12	تاريخ النانو	3-1
13	تقنية النانو	4-1
13	تصنيف المواد النانوية وتطبيقاتها	5-1
14	منظمات النمو النباتية	6-1
15	منظم النمو اندول حامض البيوترك	7-1
17	الدراسات والبحوث السابقة	8-1
23	الهدف من البحث	9-1

## المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>الفصل الثاني :- الجزء المملئ</b>		
24	الأجهزة	1-2
25	المواد الكيميائية	2-2
23	تحضير المركبات النانوية الهجينة	3-2
26	تحضير مزيج النسب المولية من الملح [ZnCl <sub>2</sub> ]/[ AlCl <sub>3</sub> ] في وسطين الأول كحولي والثاني مائي	1-3-2
27	تحضير مزيج النسبة المولية من NaNO <sub>3</sub> / NaOH	2-3-2
27	تحضير محلول اندول حامض البيوتريك (IBA)	3-3-2
27	طرق تحضير المركبات النانوية الهجينة	4-2
33	تحضير المحاليل القياسية	5-2
34	تعيين الطول الموجي الاعظم و منحني المعايرة	6-2
36	دراسة تحرر منظم النمو IBA	7-2
36	دراسة النسبة المثوية لتحرر IBA من بين الطبقات	8-2

## المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>الفصل الثالث :- النتاج والخصائص</b>		
37	تشخيص المركبات	1-3
37	طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	1-1-3
37	طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء لمنظم النمو اندول حامض البيوترك (IBA)	1-1-1-3
38	طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/ ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-CI-LDH)	2-1-1-3
40	طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء للمركب (IBA-Zn/Al-LDH)	3-1-1-3
41	طيف حيود الأشعة السينية	2-1-3
45	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	3-1-3
47	دراسة النسبة المئوية لتحرر منظم النمو IBA من بين طبقات المركب Zn/Al- IBA-LDH <sub>s</sub>	2- 3
59	حركات التبادل الأيوني	3-3
81	تأثير سرعة التنافذ في عملية التبادل الأيوني	4-3

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>الفصل الرابع :- الاستنتاجات والتوصيات</b>		
93	الاستنتاجات	1-4
94	التوصيات	2-4
95	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
25	المركبات الكيميائية المستعملة	1-2
32	قيم X و (1-X) في الطبقات ثنائية الهيدروكسيد	2-2
37	الحزم المميزة ومواقعها ل IBA	1-3
39	الحزم المميزة ومواقعها ل (Zn/Al-Cl-LDH)	2-3
40	الحزم المميزة للمركب (Zn/Al- IBA-LDH)	3-3
42	XRD قبل عملية الأحماد داخل الطبقة لمنظم النمو (IBA) وبعدها	4-3
56	الزمن والنسبة المئوية لتحرر الأنيون (IBA <sup>-</sup> ) من بين الطبقات النانوية الهجينة في وسط مائي	5-3
57	الزمن والنسبة المئوية لتحرر الأنيون (IBA <sup>-</sup> ) من بين الطبقات النانوية الهجينة في وسط ايثانولي	6-3
68	قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_1$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط المائي	7-3
69	قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_1$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط الايثانولي	8-3
79	قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_2$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط المائي	9-3
80	قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_2$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط الايثانولي	10-3
90	قيم ثابت سرعة التنافذ ( $k_d$ ) و ( $R^2$ ) للانيون المتحرر في الوسط المائي	11-3
91	قيم ثابت سرعة التنافذ ( $k_d$ ) و ( $R^2$ ) للانيون المتحرر في الوسط الايثانولي	12-3

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
11	الطبقات ثنائية الهيدروكسيد برنامج ( chem. Office )	1-1
34	طيف الأشعة فوق البنفسجية لمنظم النمو IAB	3-2
35	منحني المعايرة لمطول الانيون ( $IBA^-$ )	4-2
38	( FT-IR ) لمنظم النمو ( $IBA^-$ )	1 – 3
39	( FT-IR ) لطبقات الخارصين/ أل منيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-Cl-LD H)	2 -3
41	( FT-IR ) للمركب ( Zn / Al – IBA – LDH )	3-3
43	طيف حيود الأشعة السينية (XRD) (A) للمركب Zn-Al- Cl- LDH (B) للمركب Zn-Al- IBA-LDH	4-3
46	طيف المجهر الالكتروني الماسح (SEM) (A) للمركب Zn-Al- IBA-LDH (B) للمركب Zn-Al- Cl- LDH	5-3
48	النسب المئوية لتحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=2 للوسط المائي	6-3
49	النسب المئوية لتحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=2 للوسط الايثانولي	7-3
50	النسب المئوية لتحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=3 للوسط المائي	8-3
51	النسب المئوية لتحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=3 للوسط الايثانولي	9-3
52	النسب المئوية لتحرر الانيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية	10-3

	الهجينة عند النسبة المولية $R=4$ للوسط المائي	
53	النسب المئوية لتحرر الاينيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية $R=4$ للوسط الايثانولي	11-3
54	النسب المئوية لتحرر الاينيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية $R=5$ للوسط المائي	12-3
55	النسب المئوية لتحرر الاينيون ( $IBA^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية $R=5$ للوسط الايثانولي	13-3
60	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=2$ للوسط المائي	14-3
61	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=2$ للوسط الايثانولي	15-3
62	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=3$ للوسط المائي	16-3
63	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=3$ للوسط الايثانولي	17-3
64	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=4$ للوسط المائي	18-3
65	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=4$ للوسط الايثانولي	19-3
66	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=5$ للوسط المائي	20-3
67	معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=5$ للوسط الايثانولي	21-3
71	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=2$ للوسط المائي	22-3
72	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=2$ للوسط الايثانولي	23-3
73	معادلة الرتبة الثانية للوسط المائي عند $R=3$ للانيون ( $IBA^-$ )	24-3
74	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=3$ للوسط الايثانولي	25-3
75	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=4$ للوسط المائي	26-3
76	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=4$ للوسط الايثانولي	27-3
77	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=5$ للوسط المائي	28-3
78	معادلة الرتبة الثانية للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=5$ للوسط الايثانولي	29-3
82	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=2$ للوسط المائي	30-3
83	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=2$ للوسط الايثانولي	31-3
84	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=3$ للوسط المائي	32-3
85	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=3$ للوسط الايثانولي	33-3
86	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=4$ للوسط المائي	34-3
87	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=4$ للوسط الايثانولي	35-3
88	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=5$ للوسط المائي	36-3
89	سرعة التنافذ للانيون ( $IBA^-$ ) عند $R=5$ للوسط الايثانولي	37-3



## قائمة المخططات

الصفحة	عنوان المخطط	رقم المخطط
28	تحضير المركبات ثنائية الهيدروكسيد Zn-Al - Cl - LDH	1 - 1A
29	تحضير المركبات ثنائية الهيدروكسيد Zn -Al - Cl - LDH	1 - 1B
30	تحضير المركبات النانوية الهجينة IBA - LDH <sub>s</sub> بطريقة التبادل الأيوني	2-1
32	تحضير المركبات النانوية الهجينة IBA - LDH <sub>s</sub> بطريقة التبادل الأيوني الغير مباشر	3-1
44	اقحام الانيون (IBA <sup>-</sup> ) داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد باستخدام برنامج ( chem. Office )	1-3

## قائمة الرموز

الرمز	التعريف
$A^{n-}$	الايونات الحاملة للشحنة السالبة داخل الطبقات
B	منتصف اعلى القمة
$C_0$	التركيز المتحرر الابتدائي
$(C_f - C_t)$	التركيز المتبقي من المتحرر عند كل زمن
$C_t$	التركيز المتحرر عند كل زمن
$C_f$	التركيز المتحرر عند الأتزان
$C_T$	التركيز المتحرر الكلي
d	سمك الطبقة
hkl	أدلة مايلير
IBA	منظم النمو اندول حامض البيوترك
IAA	منظم النمو الطبيعي اندول حامض الخليك
$k_0$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الصفرية
$k_1$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الأولى الكاذبة
$k_2$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة
$k_2$	ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة
$k_d$	ثابت سرعة التنافذ
K	ثابت شرر
L	حجم البلورة
$M^{2+}$	الايون الموجب ثنائي التكافؤ
$M^{3+}$	الايون الموجب ثلاثي التكافؤ
m	عدد جزيئات الماء
n	مرتبة التفاعل
$n^-$	تمثل رقم الشحنة للأيونات داخل الطبقة
$n^*$	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود
ppm	جزء بالمليون جزء
R	النسبة المولية

معامل الارتباط	$R^2$
المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
زمن التفاعل	t
اهتزاز المط	v
الكسر المولي	X
الطول الموجي الأعظم للامتصاص	$\lambda_{\max}$
الطول الموجي للأشعة السينية	$\lambda$
زاوية التبعثر	$\theta$
امتصاص الأنحاء	$\delta$

الفصل الأول

المقدمة

**Introduction**

# الفصل الثاني

## الجزء العملي

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

الفصل الرابع

الاستنتاجات

و

التوصيات

# المصادر



## المقدمة Introduction

### 1-1- تاريخ التبادل الايوني Ion Exchange History

تعد ظاهرة التبادل الايوني من الظواهر المعروفة منذ سنين عدة . واول من اكتشف هذه الظاهرة هما العالمان (Thompson and Way) عام 1850 حيث قام هذان العالمان بوضع القواعد الاساسية لفكرة التبادل الايوني من خلال اجراء تجارب عدة .

في حين لاحظ آخرون أنّ المواد التي تستجيب لهذه الظاهره هي الزيولايت (Zeolite) وهي عبارة عن مواد طبيعية غير عضوية تركيبها الكيميائي بشكل رئيسي هو سيليكات الالمنيوم (Aluminum silicates) وقد استخدمت هذه المواد في تحلية المياه إلا أن استعمالات الزيولايت تكون محدودة لأنها غير ثابتة مع تغير الدالة الحامضية<sup>(3)</sup>. وفي عام 1935 قام كل من Smit و Liebknecht<sup>(4,5)</sup> بسلفنة نوع من الفحم لإنتاج راتينج كاتيوني مستقر كيميائياً و ميكانيكياً . وفي العام نفسه حدث تطوراً مدهش حيث قام العالمان الأنكليزيان Holmes و Adams<sup>(6)</sup> بتحضير مبادلات أيونية عضوية لأول مرة ، اذ تم تكثيف الفينول المسلفن مع الفورمالديهايد لإنتاج راتنجات تمتلك خصائصاً كاتيونية .

وفي عام 1950 قام العالمان juda and Macrae<sup>(7)</sup> بصناعة اغشية تستخدم للتبادل الايوني. بينما قام الغرب في عام 1955 بصناعة اغشية بروتينية تعتمد على ظاهرة التبادل الايوني. وفي عام<sup>(8)</sup> 1979 قام العالمان Shamrock and Dupont باستخدام اغشية التبادل الايوني لصناعة الماس .

### 2-1-1 - ظاهرة التبادل الايوني Ion Exchange

تعد تفاعلات التبادل الأيوني واحدة من أهم التفاعلات في الطبيعة وتعرف هذه الظاهرة على انها تفاعل كيميائي يتم خلاله تبادل ايون حر في محلول مائي مع عنصر مرتبط مع مادة صلبة لها القدرة على القيام بهذا التبادل<sup>(1)</sup> .

ومن التعريف يمكن التعرف على اطراف هذا التفاعل الكيميائي :-

الطرف الاول هو المادة الصلبة التي تمتلك في تركيبها الكيميائي مواقع قابلة للتححرر الى المحلول المائي مقابل ايونات حرة اخرى في ذلك المحلول تقوم باحتلال مواقعها في تلك المادة الصلبة  
والطرف الثاني ايونات حرة ذائبة في الماء وليست معلقة تمتلك القدرة الكيميائية على طرد ذرات مرتبطة بالمادة الصلبة وتحويلها الى ايونات واحتلال مواقعها.  
ولضمان عملية التبادل هذه يجب أن تكون المحاليل المائية قادرة على اذابة الايونات كما يجب ان تكون المادة الصلبة ذائبة في الماء وعدم وجود عوالق او اطياف في الماء و ذات خواص تمكنها من القيام بعملية التبادل الايوني مثل احتوائها على ذرات سهلة التححرر خلال عملية التبادل وتسمى هذه المواد الصلبة بالمبادلات الايونية (Ion exchangers) (2).

### 3-1-1- مواد التبادل الأيوني Ion exchanger

المبادلات الأيونية هي عبارة عن راتنجات صلبة تحوي على مجاميع كاتيونية Cationic groups أو أنيونية Anionic groups لها القدرة على الاستبدال العكسي مع الكتيونات أو الانيونات المختلفة في المحلول الملامس للمبادل الأيوني .  
وعلى هذا الأساس يمكن تصنيف مواد التبادل الأيوني طبقاً لنوع الايونات التي تشارك في عملية المبادلة على قسمين (9)

#### 1 – المبادلات الأيونية الموجبة Cationic exchangers

وتسمى ايضا بالمبادلات الحامضية ففي هذا النوع يستبدل ايون موجب ذائب في المحلول المائي مع ذرة موجبة في المادة الصلبة . وتنقسم على نوعين:-

#### أ- المبادلات اللاعضوية Inorganic Resins

من أمثلتها ( كالسيوم ، مغنسيوم، حديد، منغنيز، صوديوم، هيدروجين ) .

## ب - المبادلات العضوية Organic Resins

من أمثلتها اللكثيت lignite والفحم السلفوني Sulfonated Coal والفينول فورمالديهايد وسلفوننتيد فينول فورمالديهايد .

## 2- المبادلات الأيونية السالبة Anionic exchangers

وتسمى بالمبادلات القاعدية وفيها يتم استبدال ايون سالب ذائب في المحلول مع ذرة سالبة في المادة الصلبة . و تنقسم على نوعين :-

## أ - المبادلات اللاعضوية Inorganic Resins

ومن أمثلتها (كاربونات، كبريتات، نترات، كلوريد، فلوريد، هيدروكسيد وخالات) .

## ب - المبادلات العضوية Organic Resins

ومن أمثلتها الصوف Wool والإسفلت المعامل بالقاعدة Alkali-Treated Asphalt و راتنجات الأمين فورمالديهايد والبولي ستايرين الحاوي على مجاميع أمين مختلفة .

ومما تقدم يمكن توضيح المواصفات الأساسية للمبادلات الأيونية النموذجية التي تتلخص بما يأتي (10-12) :-

- 1- سرعة الحركة.
- 2- ذات كثافة أعلى من كثافة الماء.
- 3- تركيبها محب للماء Hydrophilic.
- 4- قدرتها على التبادل الايوني فعال ودائم .
- 5- مساحتها السطحية فعالة.

## 1-1-4- تطبيقات عملية التبادل الأيوني

### Application of ion exchange process

لعملية التبادل الأيوني العديد من التطبيقات في مجالات مختلفة منها الصناعة والطب وتنقية المواد و إزالة الملوثات وغيرها ، وفيما يأتي مجمل من النقاط التي توضح تطبيقات التبادل الأيوني في مجالات عديدة من العلوم (13) .

- 1- إزالة عسرة المياه تستخدم راتنجات التبادل الأيوني لمعالجة عسر الماء من خلال استبدال أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم الموجودة في الماء العسر مع أيونات الصوديوم
- 2- تنقية المياه في هذه العملية، تستخدم راتنجات التبادل الأيوني لإزالة أيونات المعادن السامة (النحاس مثلاً) وأيونات المعادن الثقيلة (مثل الرصاص والكاديوم) من المحلول، والاستعاضة عنها بأيونات أكثر أماناً، مثل الصوديوم والبوتاسيوم. أما راتنجات التبادل الأيوني التي تستخدم لإزالة الكلورايد أو الملوثات العضوية من المياه فهي قليلة جداً، لكن العملية تتم عادة عن طريق استخدام مرشحات الفحم المنشط مخلوطة مع الراتنج.
- 3- التحفيز (Catalysis) راتنجات التبادل الأيوني معروفة جداً في مجالات الكيمياء لتحفيز التفاعلات العضوية.
- 4- تنقية العصائر تستخدم راتنجات التبادل الأيوني في صناعة عصائر الفواكه مثل عصير البرتقال، حيث يتم استخدامها لإزالة النكهة المرة وبل تحسين النكهة أيضاً. وهذا يسمح لاستخدام الفواكه التي تفتقر للنكهة لإنتاج العصير.
- 5- تصنيع السكر وتستخدم راتنجات التبادل الأيوني في تصنيع السكر من مصادر مختلفة. يتم استخدامها للمساعدة في تحويل السكر من نوع إلى نوع آخر، ويزيل اللون وينقي شراب السكر .
- 6- الصناعة الصيدلانية وتستخدم راتنجات التبادل الأيوني في تصنيع المستحضرات الصيدلانية، فتستخدم في تحفيز التفاعلات الكيميائية وكذلك تستعمل من أجل عزل وتنقية المكونات الصيدلانية الفعالة. حيث يتم استخدام ثلاث راتنجات تبادل أيوني كمكونات فعالة، هي بوليستيرين سلفونات صوديوم (sulfonate Sodium polystyrene)

والكوليسترامين. بوليستيرين سلفونات صوديوم هي مادة حامضية قوية تستخدم لعلاج فرط بوتاسيوم الدم. كوليستيبول هي قاعدة ضعيفة تستخدم لعلاج ارتفاع الكوليسترول.

## Release Kinetics

### 5-1-1- حركات التفاعل

لدراسة حركية التبادل الايوني تم تطبيق معادلات الرتبة الصفرية والاولى والثانية وذلك بتطبيق معادلات Mckay, HO<sup>(14)</sup> المطورة من معادلات Lagergran<sup>(15)</sup> الموضحة لكل رتبة على التوالي

#### الرتبة الصفرية

$$\frac{dc_t}{dt} = k(c_f - c_t)^n \quad n=0$$

$$-\frac{dc_t}{dt} = k_0 \dots\dots\dots (1-1)$$

$$-dc_t = k_0 dt \dots\dots\dots (1-2)$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} dc_t = k_0 \int_{t_0}^t dt \dots\dots\dots (1-3)$$

$$-(C_t - C_0) = k_0 t \dots\dots\dots (1-4)$$

عندما  $t=0$  فان  $C_0 = 0$

$$- C_t = k_0 t \dots\dots\dots (1-5)$$

#### الرتبة الاولى

$$\frac{dc_t}{dt} = k(c_f - c_t)^n \quad n=1$$

$$\frac{dc_t}{dt} = k_1 (c_f - c_t) \dots\dots\dots (1-6)$$

$$\frac{dc_t}{c_f - c_t} = k_1 dt \dots\dots\dots (1-7)$$

بأخذ التكامل للطرفين تصبح

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc_t}{(c_f - c_t)} = k \int_{t_0}^t dt \dots\dots\dots (1-8)$$

$$- [ \ln (c_f - c_t) ]_{c_0}^{c_t} = k_1 t \dots\dots\dots (1-9)$$

$$- [ \ln c_f - c_t ] - \ln c_f ] = k_1 t \dots\dots\dots (1-10)$$

$$- \left[ \ln \frac{(c_f - c_t)}{c_f} \right] = k_1 t \dots\dots\dots (1-11)$$

$$- \ln \frac{c_f}{c_f} + \ln \frac{c_t}{c_f} = k_1 t \dots\dots\dots (1-12)$$

$$- \ln 1 + \ln \frac{c_t}{c_f} = k_1 t \dots\dots\dots (1-13)$$

$$- \ln \left[ 1 - \frac{c_t}{c_f} \right] = k_1 t \dots\dots\dots (1-14)$$

$- \log \left[ 1 - \frac{c_t}{c_f} \right] = \frac{k_1 t}{2.303} \dots\dots\dots (1-15)$
--

الرتبة الثانية

$$\frac{dC_t}{dt} = k_2 (C_f - C_t)^n \quad n = 2 \quad \text{عندما}$$

$$\frac{dC_t}{dt} = k_2 (C_f - C_t)^2 \dots\dots\dots (1-16)$$

$$\frac{dC_t}{(C_f - C_t)^2} = k_2 dt \dots\dots\dots (1-17)$$

بأخذ تكامل للطرفيين

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_t}{(C_f - C_t)^2} = k_2 \int_{t_0}^t dt \dots\dots\dots (1-18)$$

$$\left[ \frac{(C_f - C_t)}{-2+1} \right]_{C_0}^{C_t} = k_2 t \dots\dots\dots (1-19)$$

$$\left[ \frac{1}{(C_f - C_t)} \right]_{C_0}^{C_t} = k_2 t \dots\dots\dots (1-20)$$

$$\frac{1}{C_f - C_t} - \frac{1}{C_f} = k_2 t \dots\dots\dots (1-21)$$

$$\frac{C_f - (C_f - C_t)}{(C_f - C_t) C_f} = k_2 t \dots\dots\dots (1-22)$$

$$\frac{C_f - C_f + C_t}{(C_f - C_t) C_f} = k_2 t \dots\dots\dots (1-23)$$

$$\frac{C_t}{(C_f - C_t) C_f} = k_2 t \dots\dots\dots (1-24)$$

$$(C_f - C_t) C_f \cdot k_2 t = C_t \dots\dots\dots (1-25)$$

وبالقسمة على  $C_t$  نحصل على  $k_2 C_f^2 t - k_2 C_t C_f = C_t \dots\dots\dots (1-26)$

$$\frac{t}{C_t} - \frac{1}{C_f} = \frac{1}{k_2 C_f^2} \dots\dots\dots (1-27)$$

وبعد ترتيب المعادلة

$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 C_f^2} + \frac{t}{C_f} \dots\dots\dots (1-28)$
--

حيث  $C_t$  : التركيز عند كل زمن بوحدات ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_f$  : التركيز عند الاتزان بوحدات ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$k_0$  : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الصفرية بوحدات ( $\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

$k_1$  : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الأولى الكاذبة بوحدات ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$  : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة بوحدات ( $\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

$t$  : زمن التفاعل (min)

ومن معادلة Bhaskar<sup>(16)</sup> يمكن دراسة سرعة التنافذ الانيون العضوي (IBA) داخل المركب النانوي والتي يمكن اشتقاقها

$$\frac{dc_t}{dt} = k (C_f - C_t) \dots\dots\dots (1-29)$$

$$k = \frac{0.5 k}{t^{0.5}} \dots\dots\dots (1 - 30)$$

$$\frac{dc_t}{dt} = \frac{0.5 kd}{t^{0.5}} (c_f - c_t) \dots\dots\dots (1-31)$$

وبترتيب المعادلة وأخذ التكامل نحصل على

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{c_t}{c_f - c_t} = \frac{0.5 kd}{t^{0.5}} \int_{t_0}^t dt \dots\dots\dots (1 - 32)$$

$$-[\ln(cf - ct)]_{c_0}^{c_t} = kd t^{0.5} \dots\dots\dots(1-33)$$

$$-[\ln(cf - c_t) - \ln c_f] = kd t^{0.5} \dots\dots\dots (1-34)$$



$$-\left[\ln \frac{c_f - ct}{c_f}\right] = kd t^{0.5} \quad \dots (1-35)$$

$$-\ln \frac{c_f}{c_f} + \ln \frac{c_t}{c_f} = kd t^{0.5} \quad \dots (1-36)$$

$$-\ln 1 + \ln \frac{c_t}{c_f} = kd t^{0.5} \dots (1-37).$$

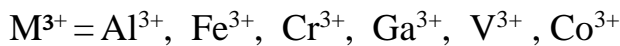
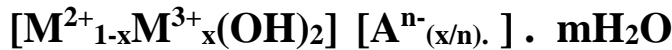
$$-\ln \left(1 - \frac{c_t}{c_f}\right) = kd t^{0.5} \quad \dots (1-38)$$

$$-\log\left(1 - \frac{c_t}{c_f}\right) = \frac{kd t^{0.5}}{2.303} \quad \dots (1 - 38)$$

حيث  $k_d$  : ثابت سرعة التنافذ بوحدة  $(\text{min}^{-0.5})$

## 2-1- الطبقات ثنائية الهيدروكسيد Layers Double Hydroxide(LDHs)

تعرف بأطيان الايونات السالبة anionic clays<sup>(17)</sup> أو مركبات شبيهة بـ hydrotalcite توجد في الطبيعة بالصيغة  $(\text{Mg}_6 \text{Al}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3 4\text{H}_2\text{O})$ <sup>(18)</sup> اكتشفت أول مرة في السويد عام 1842 و تمتاز هذه الأطيان بندرتها في الطبيعة مقارنة بأطيان الأيونات الموجبة cationic clays واول من حضرها العالم Feitknecht عام 1942. وهي صنف من مركبات طبقية تتألف من طبقات موجبة الشحنة خارجية وايونات سالبة داخلية قابلة للابديل تحقيقا للتوازن الشحني<sup>(19)</sup> ولها الصيغة الاتية<sup>(20)</sup>



حيث يمثل  $\text{M}^{2+}$  الايون الموجب ثنائي التكافؤ أما  $\text{M}^{3+}$  فإنه يمثل الايون الموجب ثلاثي التكافؤ<sup>(21,22)</sup>.

أما  $\text{A}^{n-}$  فإنها تمثل الايونات الحاملة للشحنة السالبة (عضوية أو لا عضوية)<sup>(23,24)</sup>

فالأيونات العضوية [ الادوية، الاحماض الامينية، منظمات النمو والمبيدات الحشرية ]

اما الايونات اللاعضوية (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>)

x تمثل قيمة الكسر المولي بالنسبة للأيون الموجب ثلاثي التكافؤ

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

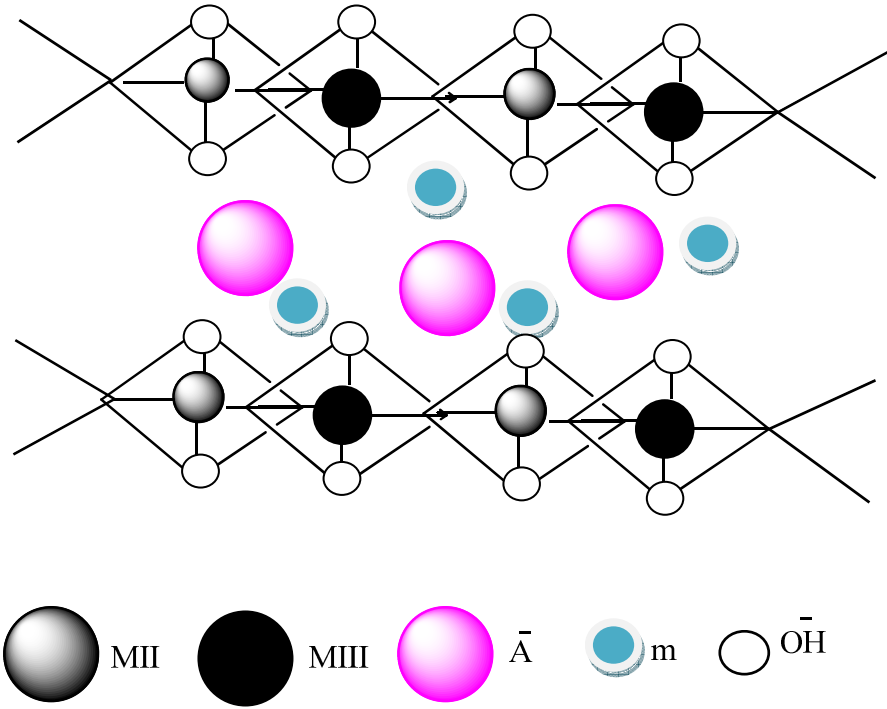
وقيمته بحدود 0.2 ≤ x ≤ 0.33 (25,26).

n<sup>-</sup> تمثل رقم الشحنة للأيونات داخل الطبقة

m تمثل عدد جزيئات الماء

حيث يترتب هيدروكسيد المعدن حول الايون الموجب سواء كان ثلاثياً او ثنائياً التكافؤ بشكل octahedral (27) شكل (1-1) لذا فهي تشبه مركبات (brucite) (28,29) الا أن الاختلاف الجوهري بينهما هو استبدال الأيون الموجب ثنائي التكافؤ بالأيون الموجب ثلاثي التكافؤ مما يؤدي الى أحاطت الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بالشحنة الموجبة ولها خصائص جيدة مثل الثبات الحراري وقابلية التبادل الايوني وزيادة المساحة السطحية لذا فهي تكتسب قابلية التبادل الايوني السالب (30). تحضر هذه الطبقات من خلال إقحام الأيونات السالبة (العضوية أو اللاعضوية) داخل الطبقات بواسطة طرق عدة من أشهرها عملية الترسيب المشترك (Co-Precipitation) من خلال ترسيب هيدروكسيد الأيون الثنائي التكافؤ و هيدروكسيد الأيون الثلاثي التكافؤ في الوقت نفسه عند pH معين (31) أو عن طريق التبادل الأيوني (Ion exchange). وتؤثر على عملية التحضير عوامل عدة هي [ الزمن ، درجة الحرارة، الدالة الحامضية وطريقة التحضير ].

و تعتمد الخصائص الكيميائية والفيزيائية لهذه الطبقات على الأيونين الموجبين الثنائي والثلاثي وطبيعة ونوع الأيونات السالبة داخل الطبقة وأن لقيمة الكسر المولي دوراً كبيراً و مهماً في تغيير الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للطبقات .



شكل (1-1) يوضح تركيب الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ( $LDH_S$ ) باستخدام برنامج (chem. Office)

### 1-2-1 – تطبيقات الطبقات الثنائية الهيدروكسيد

#### Applications of layered double hydroxides

نظرا للخصائص التي تمتلكها هذه الطبقات لتكوين تراكيب نانوية مبتكرة مع خصائص جديدة فقد تم استخدامها في العديد من التطبيقات الصناعية منها (32-34):-

- 1- عوامل مساعدة محفزة حيث تسرع التفاعل الكيميائي وهي ذات تأثير اكبر من العوامل المساعدة التقليدية والسبب هو ان العوامل المساعدة بالحجم النانوي تزداد مساحتها السطحية ومن ثم يزيد من فعاليتها .
- 2- في مجال الصيدلة يتم تصنيع ادوية بحجم نانوي تختلف عن الادوية التقليدية اذ تحضر بطريقة بحيث يتم السيطرة على كمية الدواء المتحرر وتحديد موقع تسليم الدواء و تقليل كبير في عدد الجرعات بالاضافة الى تقليل الاعراض الجانبية .
- 3- انتاج ملابس واقية من البلل واخرى مقاومة للحرائق .

- 4- قدرتها على التبادل الايوني السالب، لذا يُفاد منها في احتجاز المواد الملوثة العضوية و اللاعضوية والسيطرة على تحررها للحد من مشاكل التلوث البيئي .
- 5- في مجال الزراعة ، تستخدم الطبقات ثنائية الهيدروكسيد في احتجاز المواد الكيميائية الزراعية والسيطرة على تحررها لتفاد منها التربة من دون أن تتسرب الى المياه السطحية أو المياه الجوفية ومن ثم تمنع تلوثها وكذلك تسيطر على تحررها .

### 3-1- تاريخ النانو Nano History

ان اول من اشار الى فكرة تقنية النانو هو العالم الفيزيائي الامريكي ريتشارد فينمان Richard feynman في محاضراته التي القاها في مؤتمر اقامته الجمعية الامريكية للفيزياء عام 1959 حيث اعطى تصورا ينبىء عن امكانية تغير خواص أية مادة وذلك عن طريق اعادة ترتيب ذراتها والحصول على خواص جديدة تختلف تماما عن خواصها الاصلية قبل اعادة هيكلتها ولكن آراءه لم تلق في حينه الترحيب المنتظر حيث وصف منهجها بأنه مجرد خيال علمي يتفوق فيه الجانب النظري على الواقع العملي<sup>(39)</sup> .

وفي عام 1975<sup>(40)</sup> أعلن أحد العلماء في مؤتمر Asilomar عن توصله إلى طريقة تمكنه من التلاعب بجينات الحامض النووي للنباتات و الحيوان و نقلها من فصيلة إلى أخرى لتخليق كائنات جديدة تتمتع بتركيبه جينية متميزه و قد أثار إعلان هذه النتائج جدلاً كبيراً وانتقادات عنيفة مما أدى إلى النظر إلى تقنية النانو بعين الحذر .

وفي عام 1986 وضع عالم الرياضيات الأمريكي Drexler الفكرة الأساسية لهذا العلم في مقالته " محركات التكوين " <sup>(41)</sup>.

وفي عام 1991 تم اكتشاف ظاهرة فيزيائية جديدة لأول مرة ذات مقاومة أعلى من مقاومة الفولاذ تدعى ( أنابيب النانو) وهي عبارة عن أنابيب كاربونية أسطوانية الشكل دقيقة جدا لدرجة النانو تمتاز بخصائص الكترونية وميكانيكية وتركيبية وحرارية عالية مما يجعلها أخف من الألمنيوم وأقوى من الفولاذ بخمسة اضعاف . وفي عام 2000 تم اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السيلكون ذات قطر 1 نانومتر وتتكون من 29 ذرة سيلكون حيث أن لهذه الحبيبات خصائص مميزة عند تعرضها للضوء حيث تعطي ألواناً مختلفة تتراوح بين الأزرق والأخضر والأحمر . في حين تم معرفة إسرار هذه التقنية و التحكم بالمواد

النانوية في عام 2003 . أما في عام 2004 فقد بدأت مرحلة التطبيقات الصناعية لهذه التقنية حيث استخدمت المواد النانوية في صناعة المطاط المألزي وكانت النتائج مذهلة (42,43) .

## 4-1- تقنية النانو Nano Technology

من بين أحدث التقنيات هي تقنية النانو التي تهتم بإنتاج الجزيئات النانوية ودراسة خواصها الكيميائية والفيزيائية والنانو كلمة مشتقة من كلمة نانوس وتعني قرم Nanos والنانو هي وحدة قياس مترية ( $10^{-9}$  m) (35) ويستخدم النانو متر كوحدة لقياس الأشياء الصغيرة جدا التي لا ترى بالابواسة الميكروسكوب الاليكتروني والمواد النانوية تتراوح اقطارها بين (1-100) نانو متر وان كل ما هو اصغر من واحد واكبر من مئة يصنف خارج مقياس النانو. ولكن رغم هذا التحديد بالقياس يقابله بالجانب الاخر اتساع في طبيعة المواد النانوية المستخدمة والتقنية النانوية تمثل تطبيقا علميا يتولى استخدام طرق معينة لتحضير مواد كيميائية بالقياسات النانوية وهي ذات حجوم ومساحات سطحية وخصائص جديدة تختلف عن تلك المحضرة بالطرق التقليدية وفي الواقع استخدمها الانسان دون معرفة اسمها فاستخدمت في صناعات كثيرة مثل صناعة تلوين الزجاج بحبيبات الذهب النانوية حيث يتغير لونها بتغير لون السطوح واستخدمها العرب في صناعة الاسلحة التقليدية كالسيوف التي تمتاز بمتانتها وقوتها كما تسهم مركبات النانو في حل مشاكل تلوث المياه و التربة (36-38)

### 5-1- تصنيف المواد النانوية وتطبيقاتها (44,45)

#### 1- المواد النانوية احادية الابعاد

وهي المواد التي يقل مقياس احد ابعادها عن (100 nm) ومن امثلتها الرقائق والاغشية منها الافلام رقيقة السمك Thin films التي تستخدم في تغليف المنتجات الغذائية لحمايتها من التلف والتلوث .

## 2- المواد النانوية ثنائية الابعاد

وهي المواد التي يقل مقياس بعددين من ابعادها عن (100 nm) ومن امثلتها الانابيب او الاسطوانات النانوية (Nanotubes) التي تستخدم في صناعة انابيب الكربون النانوية

. Carbon nanotube

## 3- المواد النانوية ثلاثية الابعاد

وهي المواد التي يقل مقياس ابعادها على المحاور الثلاثة عن (100 nm) ومن امثلتها مساحيق الفلزات والمواد السيراميكية حيث تدخل اكاسيد الفلزات مثل اوكسيد السيليكون  $SiO_2$  واوكسيد الالمنيوم  $Al_2O_3$  في صناعة الالكترونيات و مواد البناء وطلاء البويا وصناعة الاجهزة الطبية.

## 1-6-1- منظمات النمو النباتية Plant Growth Regulators

مركبات كيميائية عضوية لا يكونها النبات إلا أنها ذات تأثيرات فسيولوجية مماثلة أو مشابهة للهرمونات التي تتكون بصورة طبيعية في النبات التي يطلق عليها بهرمونات النمو التركيبية Synthetic Growth Hormones وتستعمل مصطلحات عديدة للدلالة عليها مثل هرمونات النمو Growth Hormones، مواد النمو Growth Substances ومنظمات النمو Growth Regulators إذ إن الاصطلاح الاخير يشمل كل من محفزات النمو Growth Activators و مثبطات النمو Growth Inhibitors .

بدأ الاهتمام بمنظمات النمو منذ بداية القرن التاسع عشر وتمكن العلماء من دراسة العديد من منظمات النمو وما يهمنها في دراستنا هذه هي الاوكسينات ( Auxins ) والاكسين مشتق من الكلمة اللاتينية ( auxeu ) التي تعني النمو والاكسين هو هرمون نمو يعمل عمل (IAA) أندول حامض الخليك الموجود طبيعيا في النبات وللاوكسينات تأثيرات مهمة فهي تحفز تزهر كثير من النباتات، وتؤخر شيخوخة الاوراق ، تحفز أنقسام الخلية ، نشوء الجذور ، واتساع الخلية والذي يؤدي بدوره الى نمو الساق ولأجل ان تكون هذه المركبات فعالة يجب أن تمتلك بعض الصفات التركيبية الاساسية :

## 1-2-الأجهزة Instruments

### 1 - مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية نوع

Apple ( PD-303 u.v.) Spectrophotometer Germany in Kerbala University

### 2- جهاز قياس الدالة الحامضية .

pH-Meter –WTW-720-ionlab Germany

### 3- جهاز حمام مائي مزود بهزاز ومحكم بدرجة الحرارة

Themostated Shaker Bath , GFL (D-3006) Germany

### 4- جهاز الطرد المركزي.

Centrifuge , Megafuge 1.0 , Herouse Sepatech , Germany

### 5- ميزان كهربائي حساس ذو أربع مراتب عشرية

Electric Sensetive Balance, Sartorius medeian, Lab. BL 210 S ,Germany

### 6- مطياف حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction)

Shimadzu XRD-6000 powder diffractometer Japan in Technology University

### 7-مطياف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

Spectrophotometer Japan . Fourier transform infrared (FTIR) Perkin-Elmer 1725X using KBR pellet in the range of  $(400-4000)\text{cm}^{-1}$  in Kerbala University.

### 8-مسخن كهربائي مع محرك مغناطيسي

Hot plate with magnetic stirrer , LMS-100 , Korea

### 9-فرن كهربائي لتجفيف الادوات والمواد الكيميائية

Laboratory Oven, Memmort, w. Germany

### 10- الميكروسكوب الالكتروني الماسح (SEM)

Shimadzu SEM, Japan in Technology University

## Chemicals Materals 2-2-المواد الكيميائية

استعملت المواد الكيميائية المذكورة في الجدول (1-2) الذي يتضمن بعض خصائصها الفيزيائية

الجدول (1-2): المركبات الكيميائية المستعملة

<i>Substance</i>	<i>Chemical Formula</i>	<i>Molecular Weight g/mol</i>	<i>Purity %</i>	<i>Source</i>
<b>Indole Butyric Acid (IBA)</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>203.000</b>	<b>99</b>	<b>Across . USA</b>
<b>Zinc (II) Chloride</b>	<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>136.400</b>	<b>99</b>	<b>HI Media</b>
<b>Aluminum(III) Chloride</b>	<b>AlCl<sub>3</sub></b>	<b>133.500</b>	<b>89</b>	<b>BDH chemicals Ltd , Poole England</b>
<b>Sodium Carbonate</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>106.000</b>	<b>97</b>	<b>FLUCK- Garanite , Switzerland</b>
<b>Sodium Phosphate</b>	<b>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>163.944</b>	<b>99</b>	<b>BDH chemicals Ltd , Poole England</b>
<b>Hydrochloric acid</b>	<b>HCl</b>	<b>36.500</b>	<b>98</b>	<b>POCH</b>
<b>Sodium hydroxid</b>	<b>NaOH</b>	<b>40.000</b>	<b>99</b>	<b>BDH chemicals Ltd , Poole England</b>
<b>Sodium sulphate</b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>142.000</b>	<b>99</b>	<b>BDH chemicals Ltd , Poole England</b>
<b>Sodium Nitrate</b>	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	<b>85.000</b>	<b>98</b>	<b>BDH chemicals Ltd , Poole England</b>



## 2-3- تحضير المركبات النانوية الهجينة:-

2-3-1-- تحضير مزيج النسب المولية من الملح  $\frac{ZnCl_2}{AlCl_3}$  في وسطين الأول كحولي والثاني مائي.

### 1- تحضير محلول كلوريدالخاصين $ZnCl_2$

تم تحضير محلول كلوريد الخاصين من إذابة 1.4 g من الملح في وسطين الأول في 50 mL من الماء اللايوني والثاني في 40% أيثانولي. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.2M مع ملاحظة أن تركيز ملح كلوريد الخاصين يبقى ثابتا باختلاف النسب المولية .

### 2- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 2

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  من إذابة 0.7 g من الملح في وسطين الأول في 50 mL من الماء اللايوني والثاني في 40% أيثانولي. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.1 M .

### 3- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 3

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  من إذابة 0.5 g من الملح في وسطين الأول في 50 mL من الماء اللايوني والثاني في 40% أيثانولي . وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.07 M .

### 4- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 4

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  من إذابة 0.3 g من الملح في وسطين الأول في 50 mL من الماء اللايوني والثاني في 40% أيثانولي . وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.05 M .

### 5- تحضير محلول كلوريد الألمنيوم عندما يكون مزيج النسبة المولية للملحين = 5

تم تحضير محلول كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  من إذابة 0.26 g من الملح في وسطين الأول في 50 mL من الماء اللايوني والثاني في 40% أيثانولي . وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.04 M .

### 2-3-2- تحضير مزيج النسبه المولية من $\text{NaNO}_3/\text{NaOH}$

1- تم تحضير محلول  $\text{NaNO}_3$  من اذابة g (0.850) من الملح في 50 mL من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.2 M

2- تم تحضير محلول  $\text{NaOH}$  من اذابة g 0.8 من الملح في 50 mL من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.4 M

### 2-3-3- تحضير محلول اندول حامض البيوتريك (IBA)

تم تحضير هذا المحلول من اذابه g 0.02 في 100 mL من الايثانول وذلك لتحضير محلول بتركيز (200 ppm)

### 2-4- طرق تحضير المركبات النانوية الهجينة

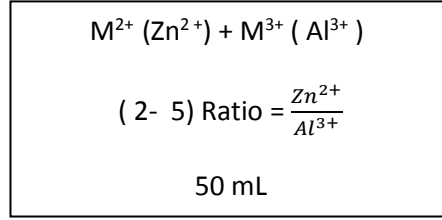
هناك طريقتان للتحضير

#### 1- طريقة التبادل الايوني المباشر Direct Ion-exchange methode :-

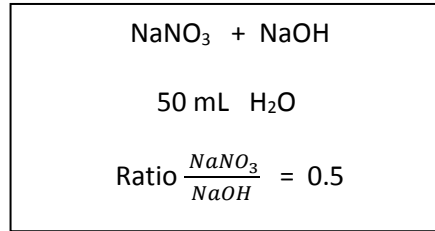
في هذه الطريقة تم تحضير طبقات الخارصين- المنيوم ثنائية الهيدروكسيد ( Zn- Al-Cl- ) بواسطة طريقة الترسيب المشترك (CO- Precipitation ) ثم اقحام منظم النمو داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بطريقة التبادل الايوني Ion - exchange كما في المخطط (1 – 1A) وبطريقتين:-

(A) وذلك بإضافة 50 mL من الملح  $\text{ZnCl}_2$  ,  $\text{AlCl}_3$  ( في وسط مائي مره وفي وسط ايثانولي مره أخرى ) حيث يكون تركيز ملح كلوريد الخارصين ثابتاً 0.2 M باختلاف النسب المولية للملحين ( R = 5,4,3,2 ) الى 50 mL من محلول (75)  $\text{NaOH}$  ,  $\text{NaNO}_3$  كوسط للتفاعل وبالنسبه المولية R = 0.5 حيث يتم الترسيب

(B) عند  $pH = 9.3^{(76)}$  (الدالة الحامضية الفضلى للترسيب) وذلك باضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$  (2 M) ثم يعمر، أي: يترك لمدة 24 ساعة لتتم عملية الهضم وأكتمال الترسيب بعد ذلك يفصل بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم يغسل بالماء اللايوني (4-5) مرات ويجفف في درجة حرارة الغرفة ويحفظ ويطحن للاستعمالات اللاحقة .



↓ يضاف على هيئة قطرات  
ولمدة ساعة



↓ مع اضافة قطرات من  $NaOH$  (2 M)  $pH = 9.3$

يعمر المزيج لمدة 24 ساعة

↓

فصل بواسطة جهاز الطرد المركزي  
ثم غسل (4-5) مرات بالماء اللايوني

↓

مركب LDH<sub>s</sub>

↓

جفف بالهواء ثم طحن وخرن

↓

شخص بواسطة FT-IR , X-Ray , SEM

**مخطط (1 – 1A) تحضير المركبات ثنائية الهيدروكسيد Zn-Al – Cl - LDH**

(B) حيث يضاف NaOH ( 2 M) الى محلول الملحين (في وسط مائي مرة وايتانولي مرة اخرى) على هيئة قطرات وببط ولمدة ساعة حيث يتم الترسيب عند  $pH = 9.3$

NaOH ( 2 M)

↓ اضافة قطرات منه ولمدة ( 5 ) ساعة الى

$M^{2+} (Zn^{2+}) + M^{3+} (Al^{3+})$   
 ( 2- 5 ) Ratio =  $\frac{Zn^{2+}}{Al^{3+}}$   
 50 mL

↓  $pH = 9.3$

يعمر المزيج لمدة 24 ساعة

↓

فصل بواسطة جهاز الطرد المركزي  
ثم غسل (4-5) مرات بالماء اللابوني

↓

مركب  $LDH_s$

↓

جفف بالهواء ثم طحن وخرن

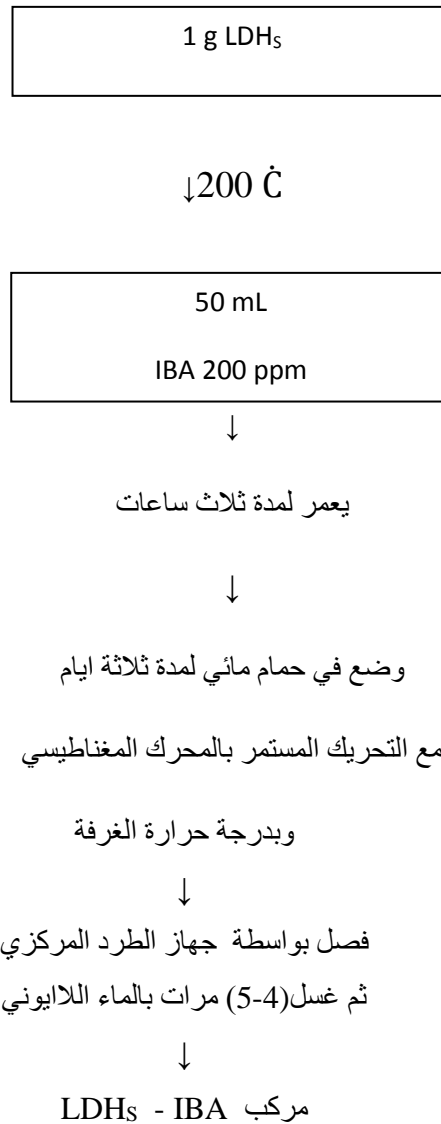
↓

شخص بواسطة FT-IR , X-Ray , SEM

**مخطط ( 1B – 1 ) تحضير المركبات ثنائية الهيدروكسيد Zn -Al – Cl - LDH**

وكان الفرق بين الطريقتين هو كمية الناتج بالطريقة ( A ) اكثر وبلوراته كبيرة  
وبيضاء وساطعة

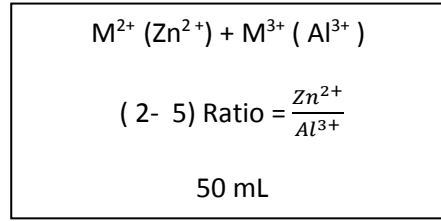
ثم تم تحضير IBA-LDH<sub>s</sub> وذلك بأخذ 1g من LDH<sub>s</sub> المحضرة في وسط ايثانولي مرة وفي وسط مائي مرة اخرى وباختلاف النسب المولية وبعد تجفيفه في درجة 200 C لمدة ساعتين ثم أضيف الى (50 mL) من محلول منظم النمو IBA المحضر بتركيز (200 ppm) ثم عمر المحلول لمدة ثلاث ساعات ثم وضع بحمام مائي مع التحريك بواسطة المحرك المغناطيسي لمدة ثلاثة ايام ثم فصل بواسطة جهاز الطرد المركزي وغسل بالماء وجفف ثم خزن كما بالمخطط (2-1).



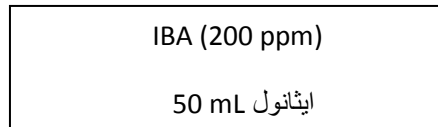
مخطط ( 2-1 ) تحضير المركبات النانوية الهجينة IBA -LDH<sub>s</sub> بطريقة التبادل الايوني

## 2- الترسيب المشترك (CO- Precipitation) (57) :-

تم تحضير المركبات النانوية الهجينة وذلك بأضافة 50 mL من مزيج كلوريد الخارصين والالمنيوم المحضر ( في وسط مائي مرة وأيثانولي مرة أخرى ) حيث يكون تركيز  $ZnCl_2$  ثابتا 0.2 M باختلاف النسب المولية للملحين ( R= 5,4,3,2 ) على هيئة قطرات الى 50 mL من IAB تركيزه 200 ppm في وسط أيثانولي حيث يتم الترسيب عند  $pH = 9.3$  وذلك باضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم (2 M) ثم ترك المزيج لمدة ثلاث ساعات ثم وضعه في حمام مائي مع التحريك المستمر بواسطة المحرك المغناطيسي ولمدة ثلاثة أيام ثم فصله وغسله بالماء اللايوني 4-5 وبعدها جفف في درجة حرارة الغرفة وطحن وخرن .



↓ يضاف على هيئة قطرات  
ولمدة ساعة الى



↓

اضافة قطرات من محلول NaOH (2 M)

$pH = 9.3$

↓

عمر المزيج لمدة ثلاث ساعات

ثم حمام مائي هزاز

↓

فصل بواسطة جهاز الطرد المركزي

ثم غسل (4-5) مرات بالماء اللايوني

↓

مركب LDH<sub>s</sub> - IBA

↓

جفف بالهواء ثم طحن وخرن

↓

شخص بواسطة FT-IR , X-Ray , SEM

مخطط ( 3-1 ) تحضير المركبات النانوية الهجينة LDH<sub>s</sub> -IBA بطريقة التبادل الايوني غير المباشر

والمركب الذي استخدم في القياسات هو المحضر بطريقة التبادل الايوني المباشر لانها كانت الطريقة الفضلى وذلك من خلال قياسات الراشح وكمية IBA التي تم دخولها بين الطبقات .

جدول (2-2) : يوضح قيم x و (1-x) في الطبقات ثنائية الهيدروكسيد .

R	x	1-x	$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2] [A^{n-}_{(x/n)}] \cdot mH_2O$
2	0.33	0.67	$[ Zn^{2+}_{0.67} Al^{3+}_{0.33} ] [ IBA ] M H_2O$
3	0.25	0.75	$[ Zn^{2+}_{0.75} Al^{3+}_{0.25} ] [ IBA ] M H_2O$
4	0.20	0.80	$[ Zn^{2+}_{0.80} Al^{3+}_{0.20} ] [ IBA ] M H_2O$
5	0.16	0.84	$[ Zn^{2+}_{0.84} Al^{3+}_{0.16} ] [ IBA ] M H_2O$

## 5-2-تحضير المحاليل القياسية Preparation of Standard Solutions

### 1- تحضير محلول كربونات الصوديوم $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

تم تحضير المحلول القياسي لكربونات الصوديوم بإذابة 3.2 g من ملح  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في 50 mL من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.600 M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز 0.060 M و 0.006 M بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف الى 50 mL من الماء اللايوني .

### 2- تحضير محلول فوسفات الصوديوم $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :

تم تحضير المحلول القياسي لفوسفات الصوديوم بإذابة 4.9 g من ملح  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  في 50 mL من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.600 M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز 0.060 M و 0.006 M بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف الى 50 mL من الماء اللايوني .

### 3- تحضير محلول كبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

تم تحضير المحلول القياسي لمحلول كبريتات الصوديوم 4.3 g من ملح  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  في 50 mL من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.600 M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز 0.060 M و 0.006 M بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف الى 50 mL من الماء اللايوني .

### 4- تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم $\text{NaOH}$ :

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم بإذابة 4 g من  $\text{NaOH}$  في 50 mL من الماء اللايوني وذلك لتحضير محلول بتركيز 2 M .

### 5- تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك $\text{HCl}$ :

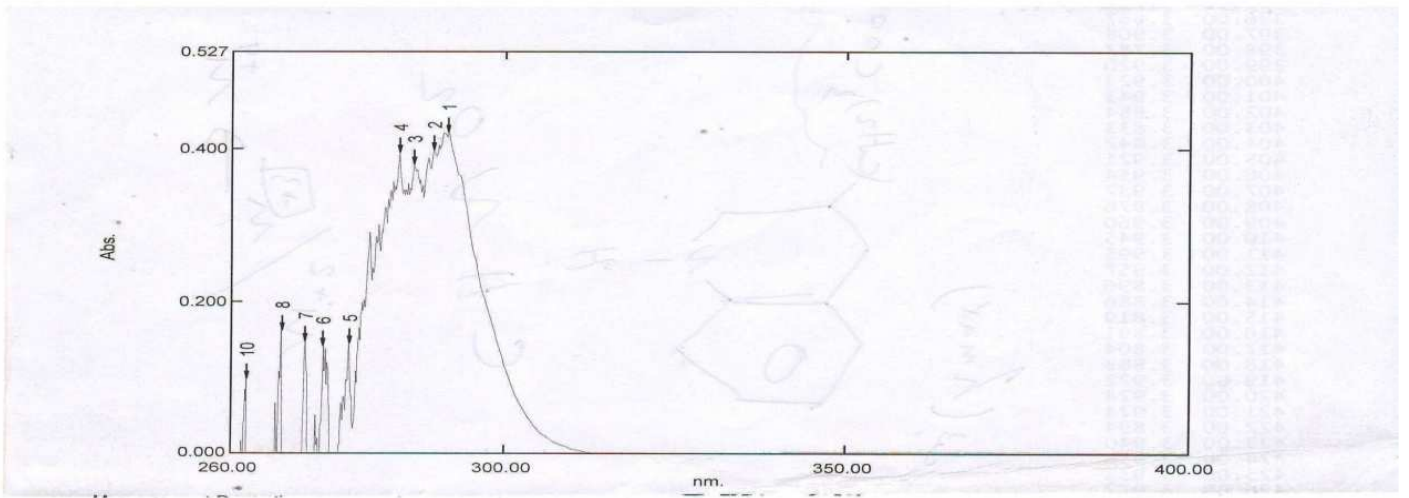
تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 M بأخذ 4.2 mL من حامض الهيدروكلوريك المركز 11.9 M تم إكمال الحجم إلى 25 mL من الماء المقطر .



## 6-2- تعيين الطول الموجي الاعظم و منحني المعايرة

### Determination of $\lambda_{max}$ and calibration curve

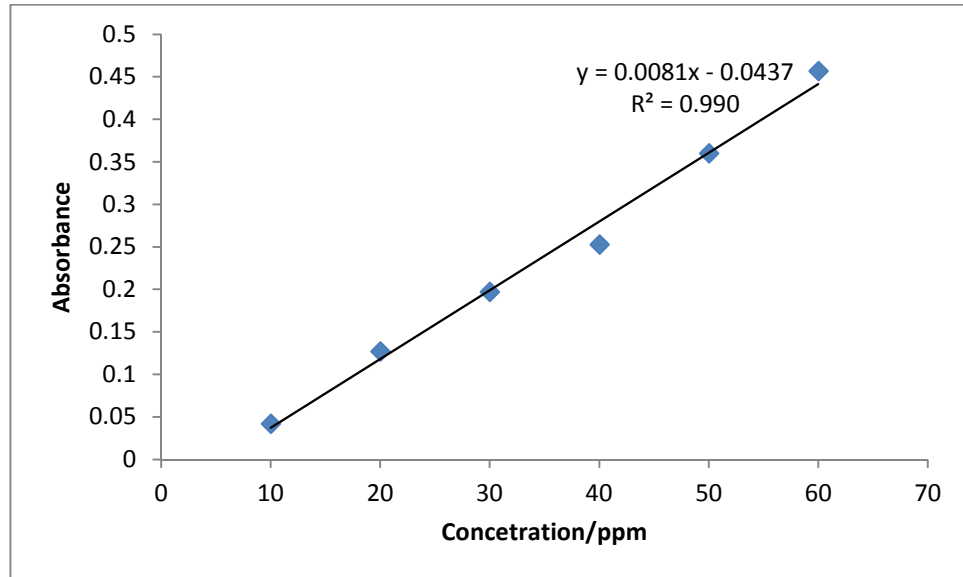
لتعيين الطول الموجي الاعظم الذي يحدث عنده اعلى امتصاص  $\lambda_{max}$  تم اخذ طيف الامتصاص لمنظم النمو IBA باستعمال مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية ضمن المدى (200-800) نانومتر باستعمال خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي cm (1) وكان الطول الموجي الاعظم 291 nm شكل (3-2).



شكل (3-2) يوضح الطول الموجي الاعظم لمنظم النمو IBA

كما تم تعيين منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز عن طريق تحضير ستة تراكيز متتابعة ضمن المدى (10-60) ppm من محلول اندول حامض البيوتريك (IBA) المستخدم في الدراسة وتم قياس الامتصاص لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) وبعدها تم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص و التركيز كما مبين في الشكل (2-4)

ومن معادلة الخط المستقيم  $Y = mx + b$  ثم أيجاد قيم التركيز مع مرور الزمن .



شكل (2-4) يوضح منحنى المعايرة لمحلول الانيون ( $IBA^-$ )

## 7-2- دراسة تحرر منظم النمو IBA

تم دراسة تحرر منظم النمو من بين طبقات السطوح المحضرة IBA-LDH<sub>S</sub> عند النسب المولية المختلفة والمحضرة في وسط مائي مرة وإيثانولي مرة أخرى إلى محاليل مختلفة التراكيز (0.006 , 0.060 , 0.600 mol/L) من (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> , Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) عند الطول الموجي الأعظم (291 nm) وذلك بأخذ بيكرات ذات حجم (10 mL) وضع في كل منها (5 mL) من المحاليل المشار إليها وأضيف لكل بيكر (0.002 g) من السطوح المحضرة مع الأخذ بنظر الاعتبار بقاء النسبة بين الوزن إلى الحجم ثابتة لكل تركيز. ثم وضعت هذه الدوارق في حمام مائي هزاز وبدرجة حرارة الغرفة بعدها سحب أحد الدوارق كدالة للوقت وتم قياس مقدار الامتصاص وهكذا تم قياس شدة الامتصاص في أزمان متعاقبة عند الطول الموجي الأعظم وتم تحديد نسبة التحرر عند  $c_t$  باختلاف الأوساط والتراكيز وكذلك دراسة حركات التحرر باستعمال معادلة Bhaskar و Lagergran المشار إليها سابقاً .

## 8-2- دراسة النسبة المئوية لتحرر IBA من بين طبقات

تم تتبع دراسة النسبة المئوية للتحرر بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية للأيون وذلك بأخذ 5 mL من محلول HCl بتركيز 2 M ومن ثم إضافة 0.002 g من المركب النانوي الهجينى و بعد ذلك تم قياس مقدار الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم للأيون لمعرفة التركيز الكلي للأيون السالب داخل الطبقة ( $C_T$ ) ، وبقسمة التركيز عند كل زمن ( $C_t$ ) المستخرج على التركيز الكلي وحسب المعادلة الآتية يتم حساب النسبة المئوية للتحرر .

$$\text{Release\%} = \frac{C_t}{C_T} \times 100$$

### 3-1-1-3 تشخيص التركيب Identification Composition

#### 3-1-1-3 طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

استخدمت تقنية قياس الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المركبات المحضرة ، إذ تم تشخيص منظم النمو (IBA) و طبقات الخارصين/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-CI-LDH) وكذلك المركب (IBA-Zn/Al-LDH)

#### 3-1-1-3 طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء لمنظم النمو اندول حامض البوتريك (IBA)

أظهر منظم النمو العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة ، فقد ظهرت اهتزازات المط لمجموعة

(C-H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>) الأروماتية عند 3047 cm<sup>-1</sup> أما مجموعة (C-H) التابعة لمجموعة

(CH<sub>2</sub>) الألفاتية تظهر حزمة اهتزاز مط عند 2947 cm<sup>-1</sup> في (IBA) ، أما الحزمة المميزة الظاهرة عند

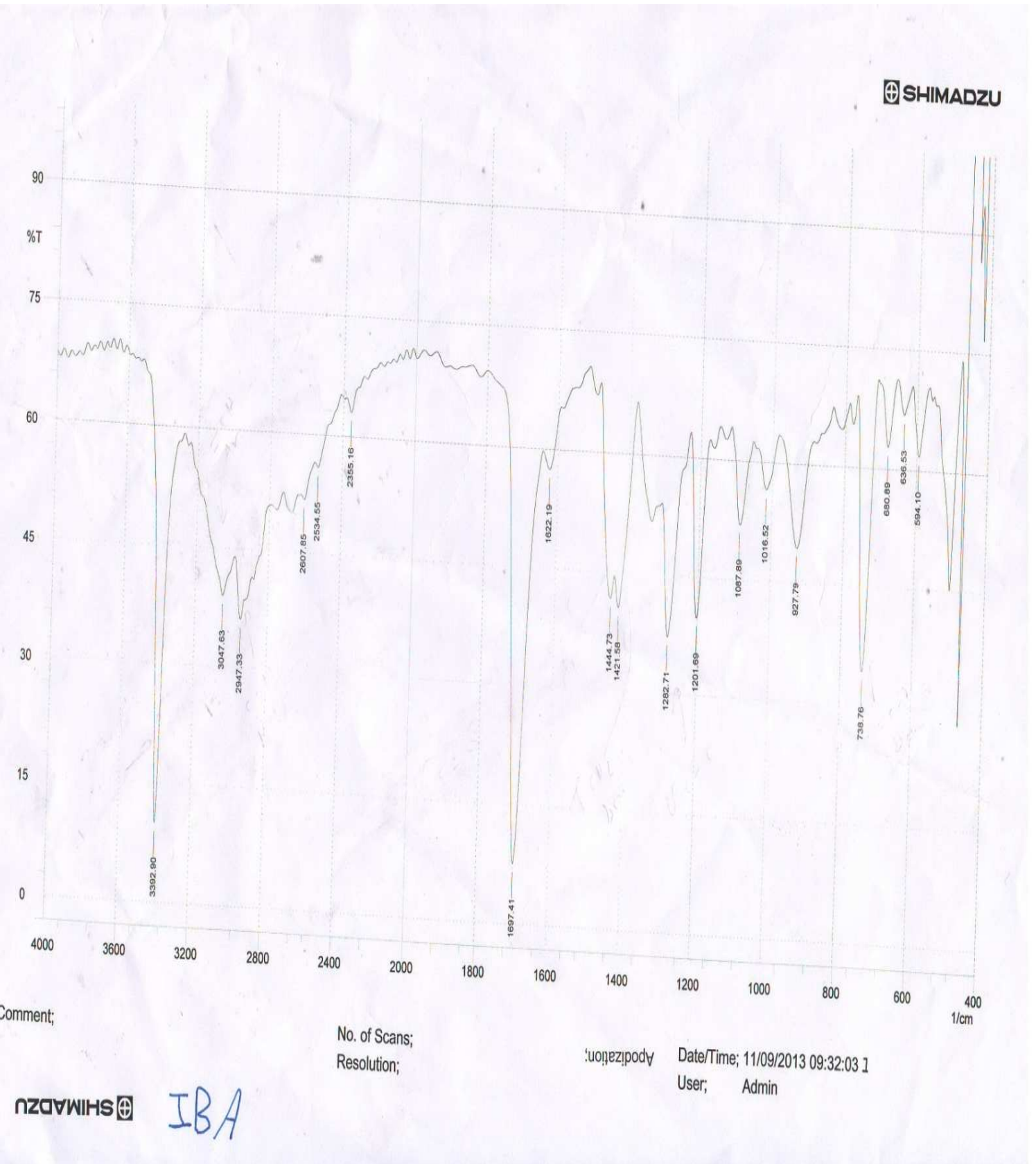
1697 cm<sup>-1</sup> فإنها تعود الى مجموعة (C=O) الحامضية . أما بالنسبة لمجموعة (C=C) الاروماتية تظهر

حزمة مميزة عند 1444 cm<sup>-1</sup> . ، أما امتصاص الانحناء لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>)

الاروماتية تظهر عند ( 738 cm<sup>-1</sup> ) (77) كما هو موضح في الجدول (1-3) وشكل (1-3)

جدول (1-3) : الحزم المميزة ومواقعها ل IBA بوحدات cm<sup>-1</sup>

Herbicides	$\nu$ C-H Aromatic	$\nu$ C-H Aliphatic	$\nu$ C=O Acid	$\nu$ C=C Aromatic	$\delta$ C-H Aromatic
IBA	3047	2947	1697	1444	738



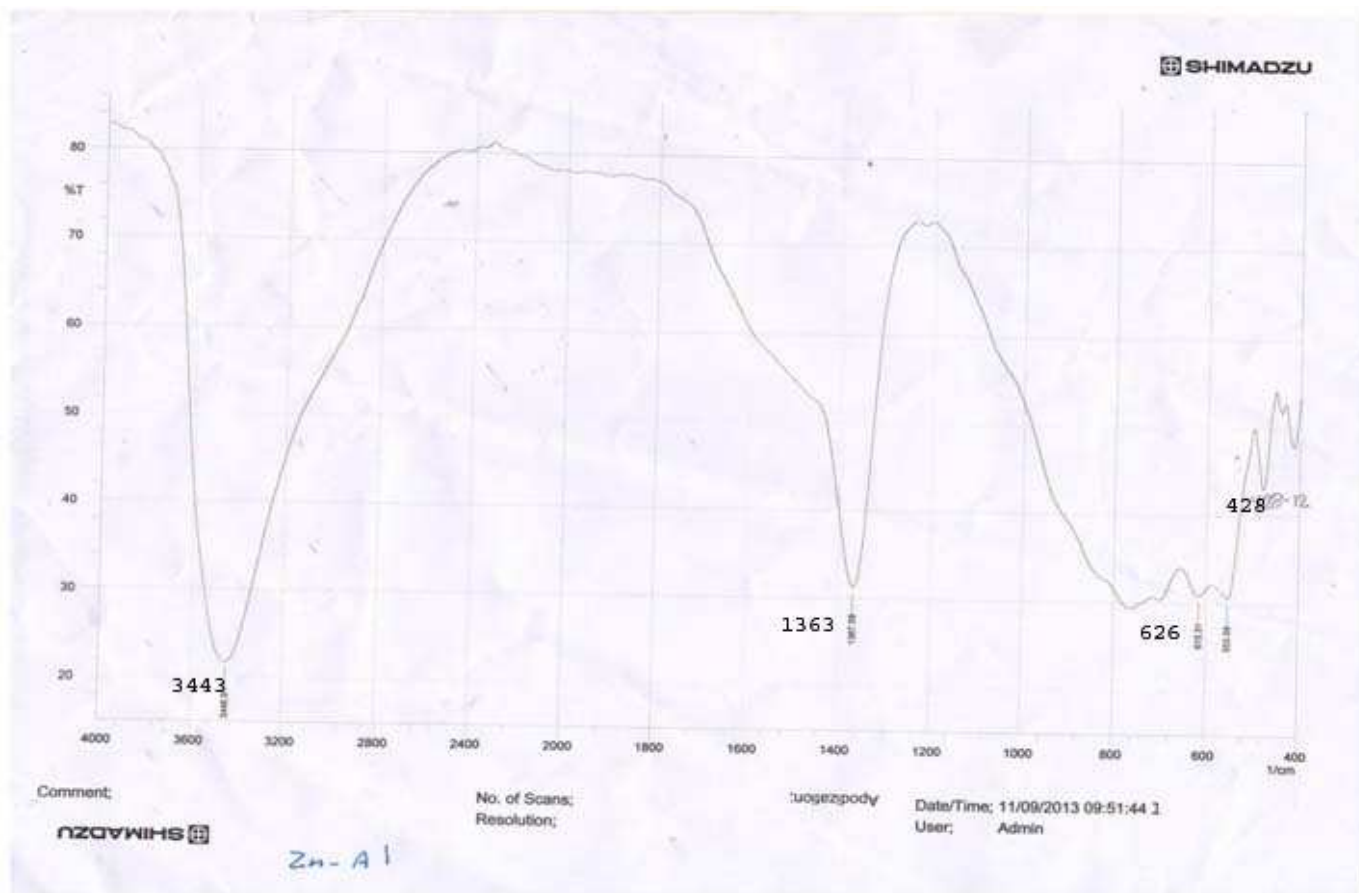
شكل ( 3 - 1 ) يوضح ( FT-IR ) لمنظم النمو ( IBA )

### 2-1-1-3- طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/ ألنسيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-Cl-LDH)

أظهرت طبقات الخارصين/ ألنسيوم ثنائية الهيدروكسيد العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة ، حيث ظهرت حزمة اهتزاز المط لمجموعة (O-H) عند  $3443 \text{ cm}^{-1}$  . أما الحزمة المميزة الظاهرة عند  $1363 \text{ cm}^{-1}$  فأنها تعود الى مجموعة (Cl<sup>-</sup>) الموجودة بين الطبقات ، كما تشير الحزمتان  $615 \text{ cm}^{-1}$  و  $428 \text{ cm}^{-1}$  الى اهتزازات الأصرة (Al- O) و (Zn-O) <sup>(78)</sup> على التوالي في الطبقة الخارصين/ألنسيوم ثنائية الهيدروكسيد. كما هو موضح في الجدول (2-3) و شكل (2-3) .

جدول (2-3) الحزم المميزة ومواقعها ل (Zn/Al-Cl-LDH) بوحدات  $\text{cm}^{-1}$

Herbicides	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{Cl}^-$	$\nu \text{ (Al-O)}$	$\nu \text{ (Zn-O)}$
Zn/Al-Cl-LDH	3443	1363	615	428



شكل ( 2 -3 ) يوضح ( FT-IR ) لطبقات الخارصين/ ألنسيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-Cl-LD H)

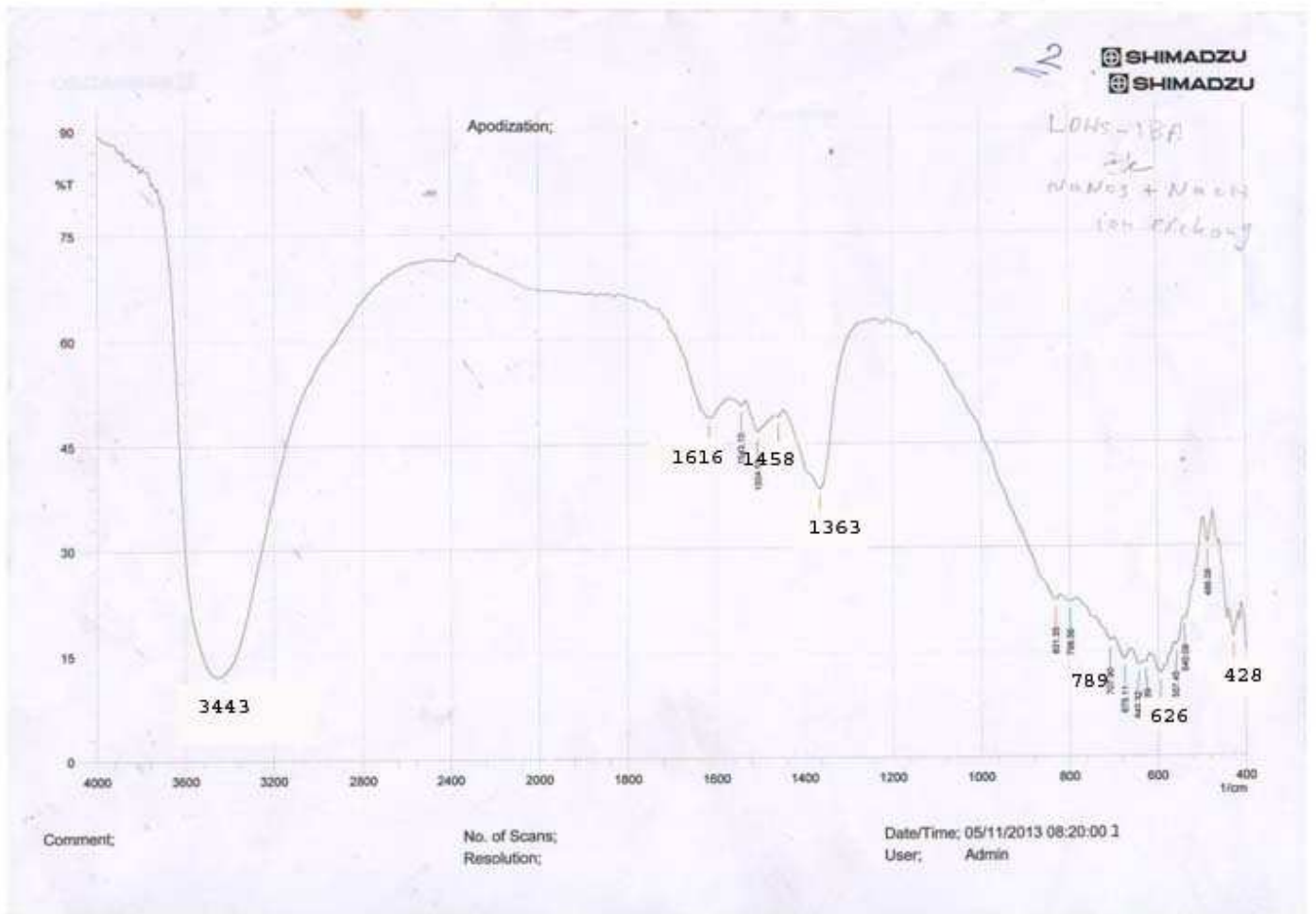
### 3-1-1-3. طيف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء للمركب (Zn/Al- IBA-LDH)

أظهر المركب (Zn/Al- IBA-LDH) العديد من الحزم المميزة الجديدة تدل على نجاح عملية إقحام الأنيون العضوي (IBA<sup>-</sup>) بين طبقات الخارصين/ألنسيوم ثنائية الهيدروكسيد مقارنةً بالحزم المميزة للطبقات ثنائية الهيدروكسيد حيث لوحظ أن جميع الحزم في المركبات النانوية الهجينة باختلاف النسب المولية (R = 2 و 3 و 4 و 5) المحضرة منها تكون ثابتة تقريباً ، حيث تشير القمة العريضة عند  $3443 \text{ cm}^{-1}$  إلى اهتزاز المط لمجموعة (O-H) باختلاف النسب المولية . أما الحزمة المميزة الظاهرة عند التردد  $1616 \text{ cm}^{-1}$  فأنها تعود إلى مجموعة (C=O) الحامضية . كما تشير الحزمة عند  $1458 \text{ cm}^{-1}$  إلى مجموعة (C=C) الأروماتية أما ظهور الحزمة المميزة عند  $1363 \text{ cm}^{-1}$  فإنه يشير إلى وجود مجموعة (Cl<sup>-</sup>) بين طبقات المركبات النانوية الهجينة . امتصاص الانحناء لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH<sub>2</sub>) الأروماتية تظهر عند  $798 \text{ cm}^{-1}$  كما تشير الحزمتان  $626 \text{ cm}^{-1}$  و  $428 \text{ cm}^{-1}$  إلى اهتزازات الأصرة (AL-O) و (Zn-O) على التوالي (77,78) . كما هو موضح في الجدول (3-3) و الشكل (3-3)

(Zn/Al- IBA-LDH)

جدول (3-3) يوضح الخزم المميزة للمركب

Herbicides	$\nu$ O-H	$\nu$ (C=O) Acid	$\nu$ (C=C) Aromatic	$\nu$ Cl <sup>-</sup>	$\delta$ (C-H) Aromatic	$\nu$ (Al-O)	$\nu$ (Zn-O)
IBA-Zn/Al-LDH	3443	1616	1458	1363	798	626	428



الشكل (3-3) يوضح ( FT-IR ) للمركب ( Zn / Al – IBA – LDH )



### 3-1-2- طيف حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction

تم قياس طيف حيود الأشعة السينية للمركبات المحضرة وللنسب المولية المختلفة قبل عملية الأرقام للانبيون العضوي (IBA<sup>-</sup>) للمستويات البلورية (hkl) وبعدها التي توضح المستويات (110,009,006,003) والجدول (2-3) يوضح حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction ومن خلال الاختلاف في قيم سمك الطبقة (d) قبل عملية الأرقام داخل الطبقة وبعدها وذلك باستخدام معادلة براغ ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) حيث إن ( $n=1$ ) و  $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$  و  $\theta$  زاوية التبعثر وان الاختلاف في سمك الطبقة يرجع الى حجم الانبيون العضوي وكيفية توجيهه في الطبقة ثنائية الهيدروكسيد حيث (d) للمستوي البلوري 003 عند الزاوية 5.75 قبل عملية الأرقام تساوي  $7.60 \text{ \AA}$  وبعد عملية أرقام منظم النمو (IBA) للمستوي البلوري نفسه عند الزاوية 3 أصبحت d تساوي  $14.8 \text{ \AA}$  ويعتمد سمك الطبقة في المستوي البلوري 003 على الانبيون الداخل بين الطبقات ان هذا التغير الكبير في قيمة d بعد عملية الأرقام يوضح إن منظم النمو قد دخل ما بين الطبقات وبصورة عمودية وذلك للفرق الكبير في قيمة d في المستوي 003. اما قيمة العامل a فتمثل المسافة الكائنة بين كاتيون- كاتيون في الطبقة ثنائية الهيدروكسيد وقيمه تساوي  $a=2d_{110}$  (79) كما في المخطط (1-3). وتم حساب حجم البلورة (crystallite size (L)) وكان حجمها (17.1 nm) وذلك باستخدام معادلة شرر

(80) (Scherrer's equation )

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

L: حجم البلورة بوحدة النانو متر .

K: ثابت شرر يساوي (0.90) حسب شكل البلورة .

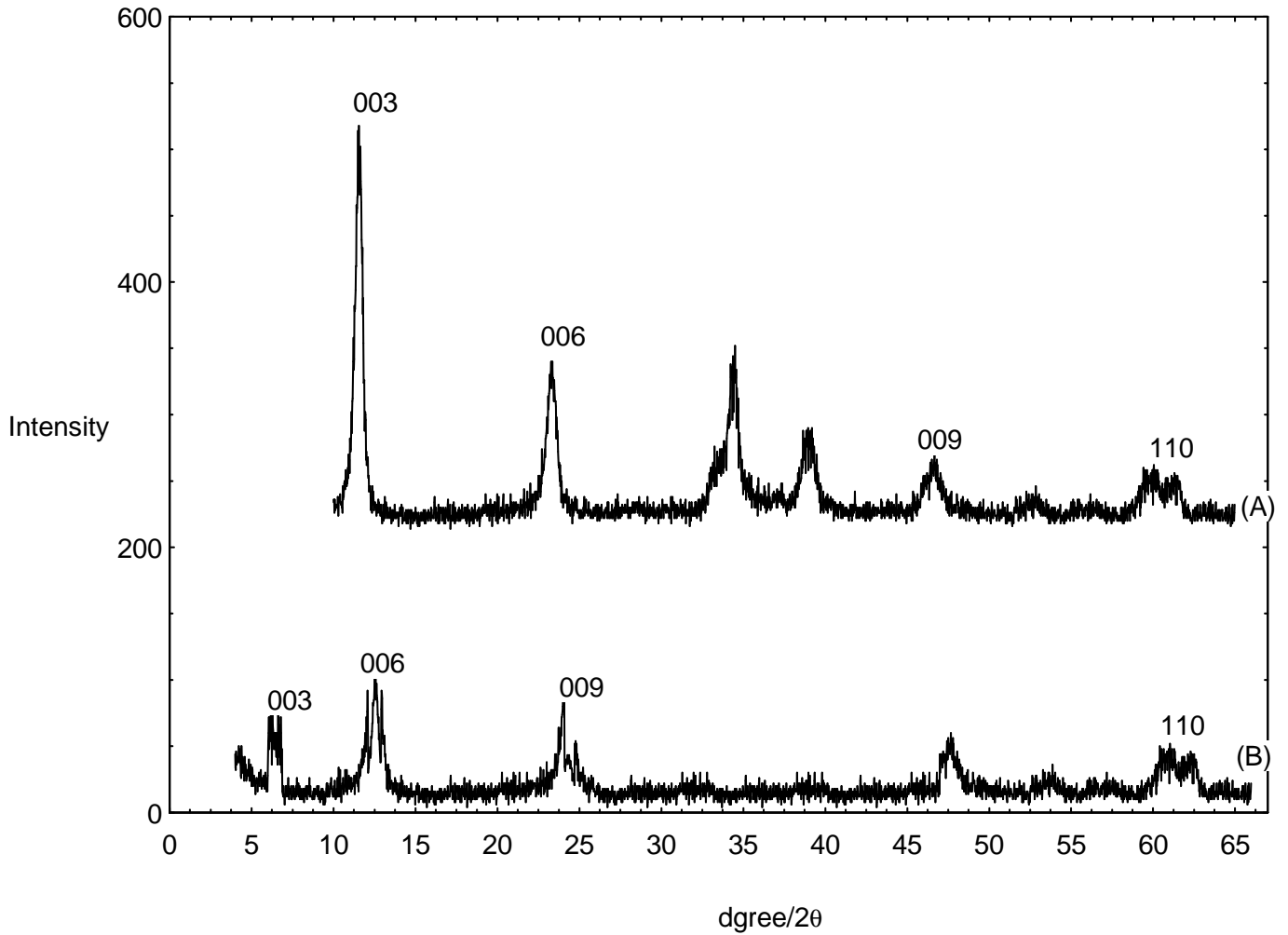
$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية يساوي (0.154 nm).

$\beta$ : منتصف اعلى قمة.

$\theta$ : زاوية التبعثر.

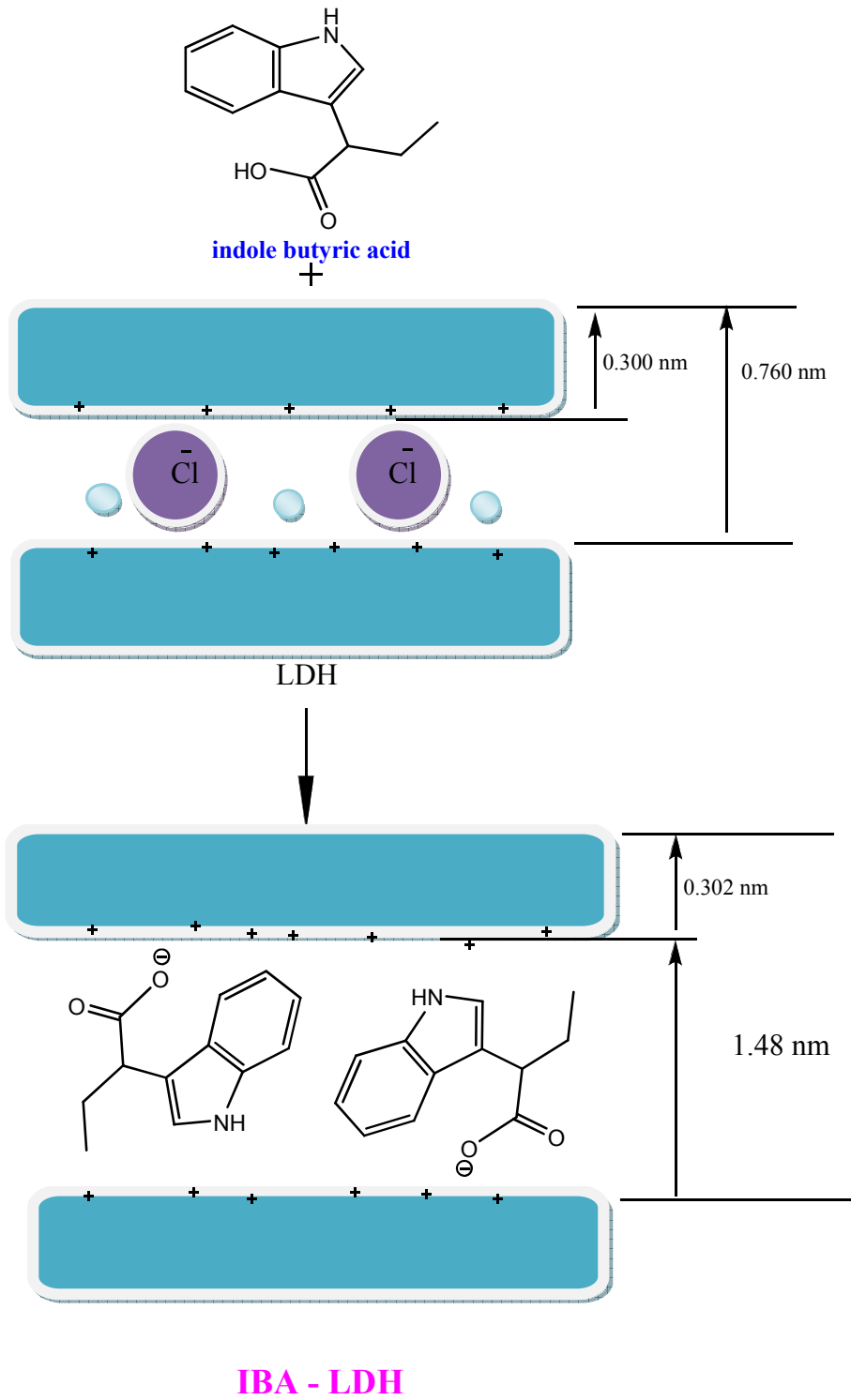
Sample	$d_{003}, \text{\AA}$	$d_{006}, \text{\AA}$	$d_{009}, \text{\AA}$	$d_{110}, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$
Zn <sub>2</sub> Al - LDH	7.72	3.89	1.93	1.50	3.00
Zn <sub>3</sub> Al - LDH	7.60	3.80	1.90	1.50	3.00
Zn <sub>4</sub> Al - LDH	7.64	3.80	1.92	1.51	3.02
Zn <sub>5</sub> Al - LDH	7.76	3.89	1.94	1.51	3.02
Zn <sub>3</sub> Al - LDH-IBA	14.8	7.4	3.7	1.51	3.02

(3-4) جدول يوضح XRD قبل عملية اقحام طبقة منظم النمو (IBA) وبعدها



الشكل (4-3) يوضح طيف حيود الاشعة السينية (XRD) (A) للمركب Zn-Al- Cl- LDH

(B) للمركب Zn-Al- IBA-LDH

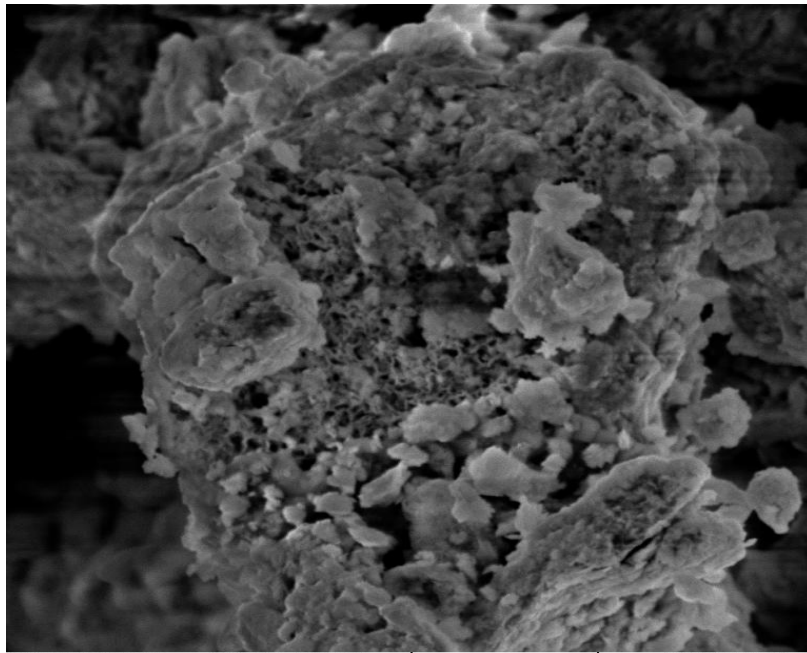


مخطط (1-3) يوضح اقحام الانيون (IBA<sup>-</sup>) داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد

باستخدام برنامج ( Chem. Office )

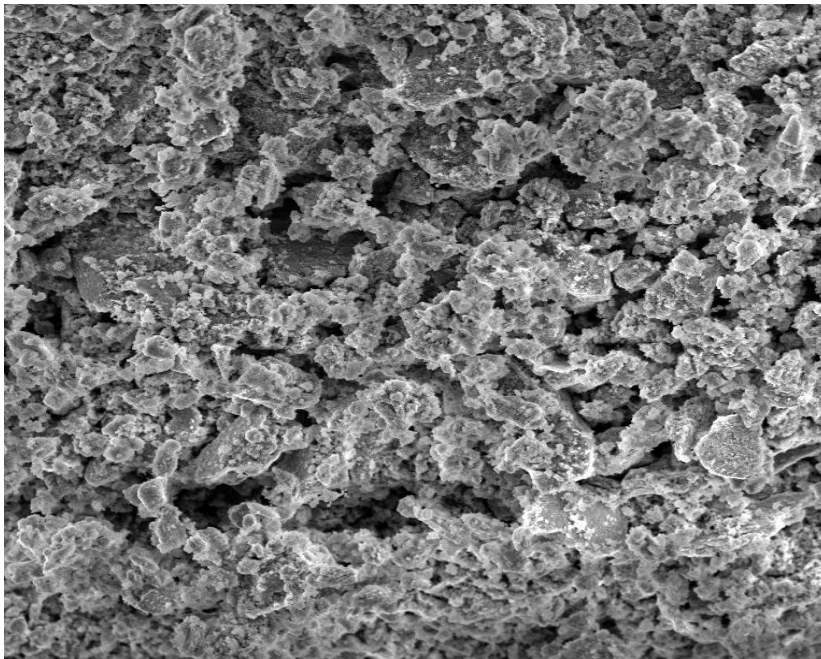
### 3-1-3- المجهر الالكتروني الماسح (SEM) Scanning electron microscope

تمت دراسة السطح الخارجي للطبقات ثنائية الهيدروكسيد Zn/ Al- LDHs وللمركبات النانوية المحضرة عند النسب المولية المختلفة (2, 3, 4, 5) وذلك باستخدام المجهر الالكتروني SEM يوضح الشكل (3-5) صور المجهر الالكتروني . لطبقات ثنائية الهيدروكسيد التي تظهر فيها وريقات متراكبة فوق بعضها وذات احجام غير منتظمة ونلاحظ ان الاشكال المشار اليها تتحول الى تجمعات اكثر انتظاما عند تكون المركب النانوي Zn/ Al-IBA- LDHs اي بعد إقحام المركب العضوي IBA مما يدل على اقحام الانيون العضوي وهذا يدعم النتائج الذي تم الحصول عليها بطيف حيود الاشعة السينية وكذلك FT-IR. ومن ملاحظة صور المجهر الالكتروني لطبقات ثنائية الهيدروكسيد قبل عملية الاقحام وجود تراكيب شبيه بالصفائح وقليلة المسامية واشكالها واحجامها غير منتظمة في حين بينت صور المجهر الالكتروني للمركب النانوي الهجين وجود تراكيب ذات مسامية عالية بين الطبقات نتيجة التجاذب الحاصل بين منظم النمو IBA<sup>-</sup> وسطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد وهذا ما بينته الدراسات السابقة (74) بأن اقحام المركب داخل الطبقات الثنائية الهيدروكسيد يؤدي الى تغير الشكل من غير منتظم الى تراكيب نانوية صفيحية .



SEM MAG: 5.00 kx SEM HV: 10.00 kV VEGA\\ TESCAN  
Name: 1-3 WD: 13.31 mm 10 µm  
Date(m/d/y): 01/28/14 Performance in nanospace

(A)



SEM MAG: 1.00 kx SEM HV: 10.00 kV VEGA\\ TESCAN  
Name: 2-1 WD: 12.92 mm 50 µm  
Date(m/d/y): 01/28/14 Performance in nanospace

(B)

شكل (5-3) يوضح طيف المجهر الالكتروني الماسح (SEM) (A) للمركب Zn-Al-Cl-LDH

(B) للمركب Zn-Al-IBA-LDH

### 3 - 2 دراسة النسبة المئوية لتحرر منظم النمو IBA من بين طبقات المركب Zn/Al IBA--LDHs

تمت دراسة النسبة المئوية لتحرر منظم النمو IBA من بين طبقات المركبات المحضرة في وسط مائي مرة واثنانولي مرة اخرى وبنسب مولية مختلفة (2,3,4,5) R= بطريقة التبادل الايوني Ion- Exchange ومن خلال أوساط مختلفة (  $Na_2CO_3$  و  $Na_3PO_4$  و  $Na_2SO_4$  ) وبتراكيز مختلفة لكل منها ( 0.600 و 0.060 و 0.006 )

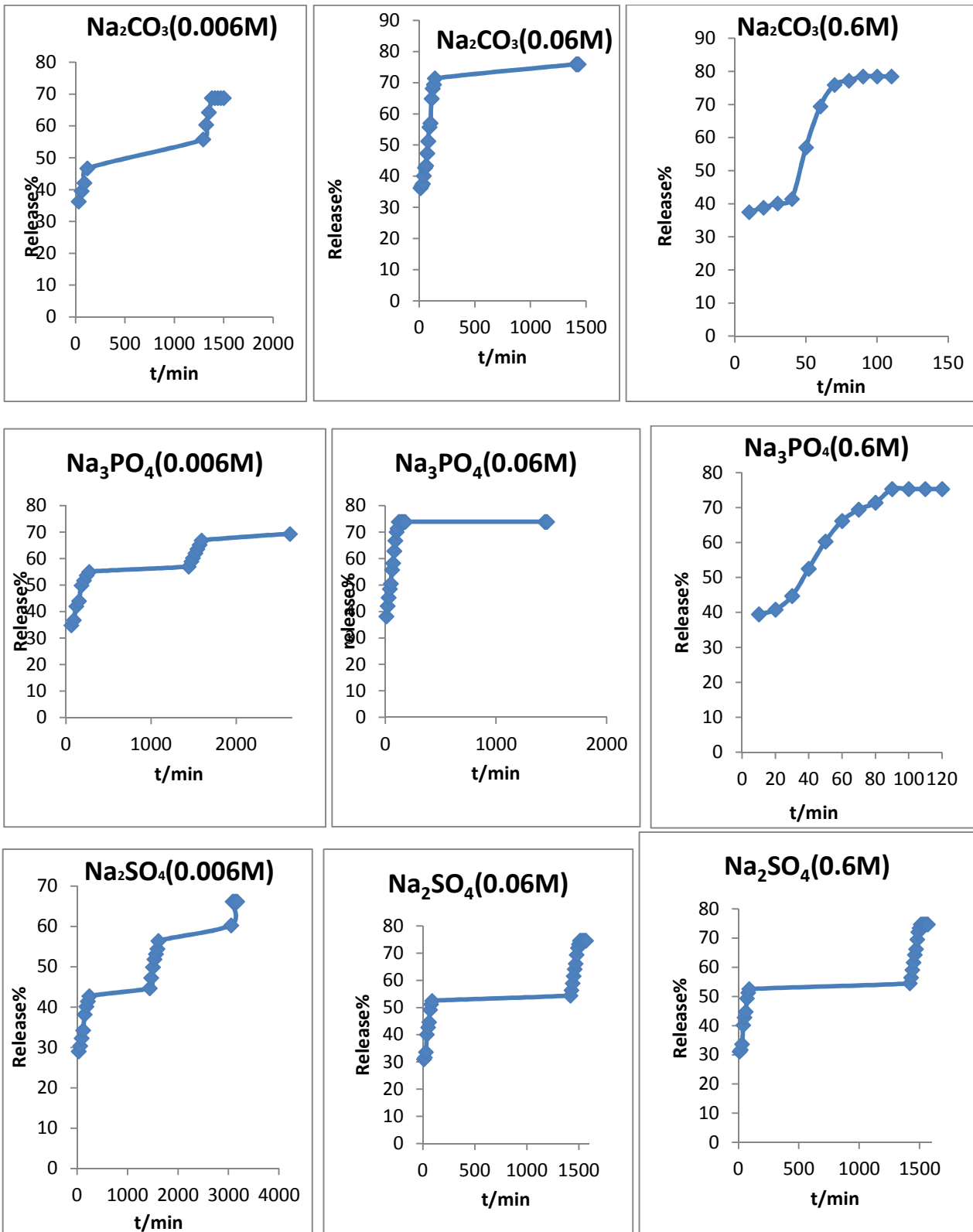
باستخدام المعادلة الخطية الآتية :

$$\text{Release\%} = \frac{C_t}{C_T} \times 100$$

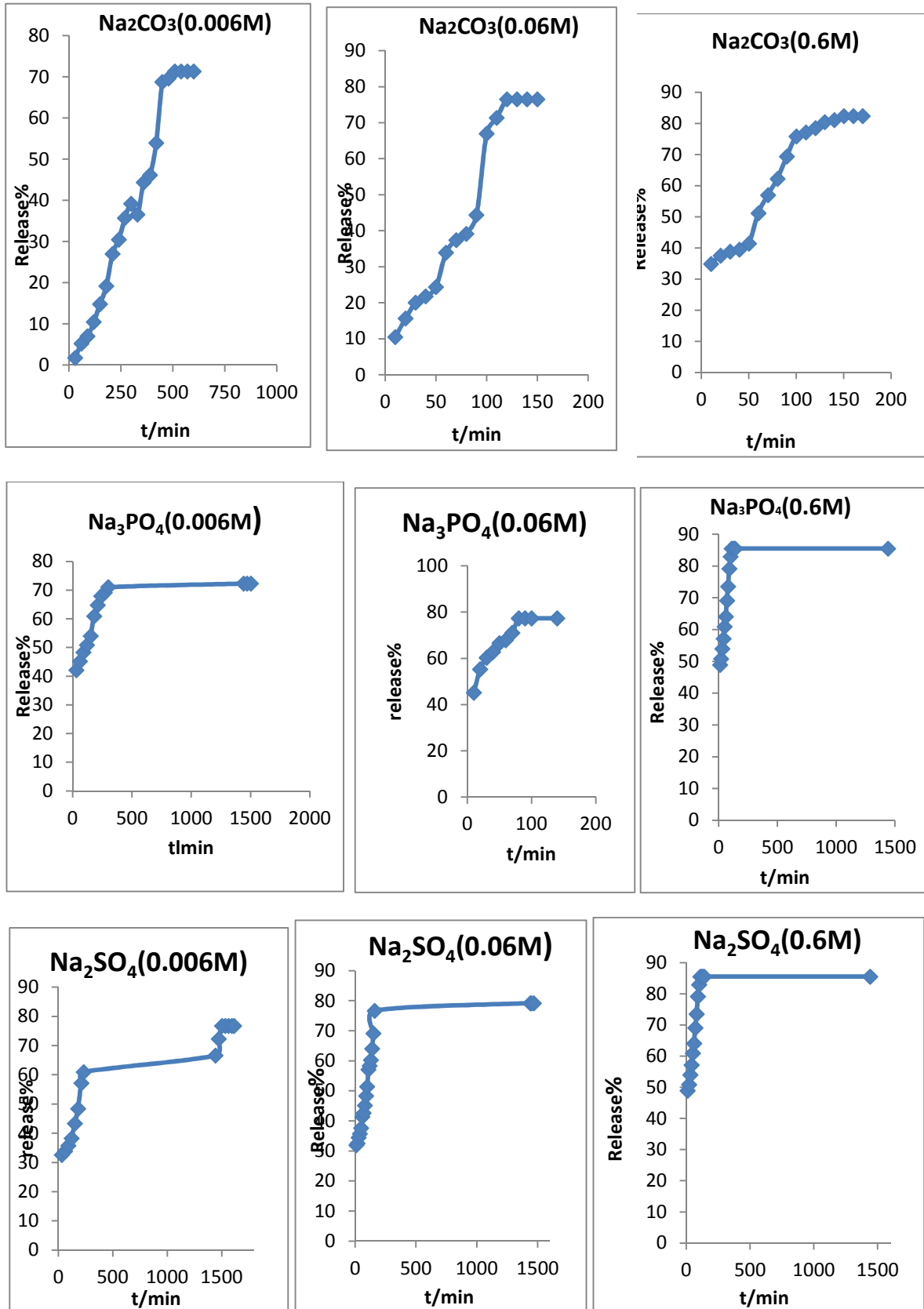
و عن طريق رسم قيم  $100 \times \frac{C_t}{C_T}$  على المحور الصادي مقابل الزمن (t) على المحور السيني كما في

الأشكال (3-6) و (3-7) و (3-8) و (3-9) و (3-10) و (3-11) و (3-12) و (3-13)

واستخرجت قيم النسبة المئوية لتحرر  $IBA^-$  وزمن التحرر و المدرجة في الجدولين (3-5) و (3-6) .

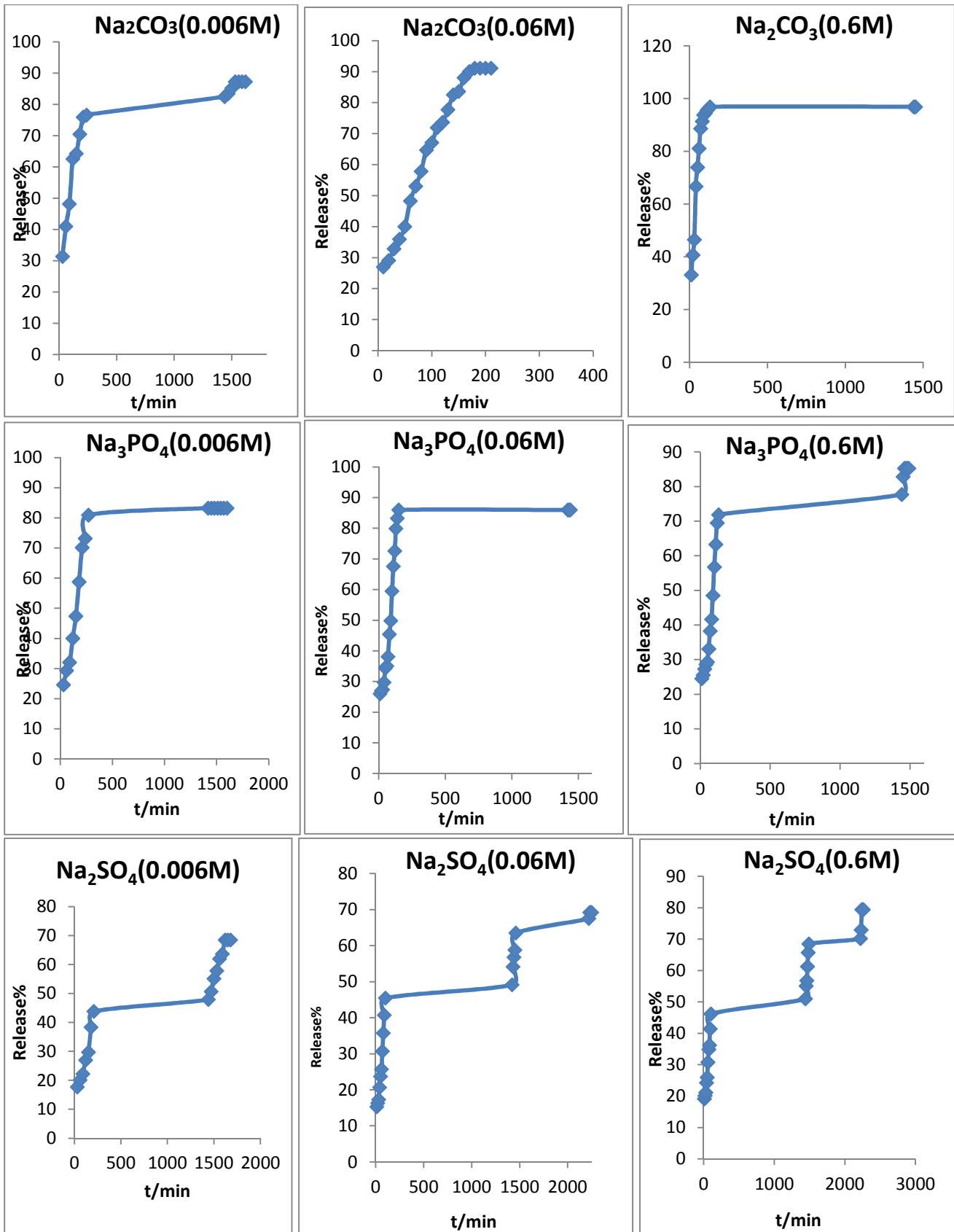


شكل(3-6) يوضح النسب المئوية لتحرر الاينيون (IBA-) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=2 للوسط المائي.

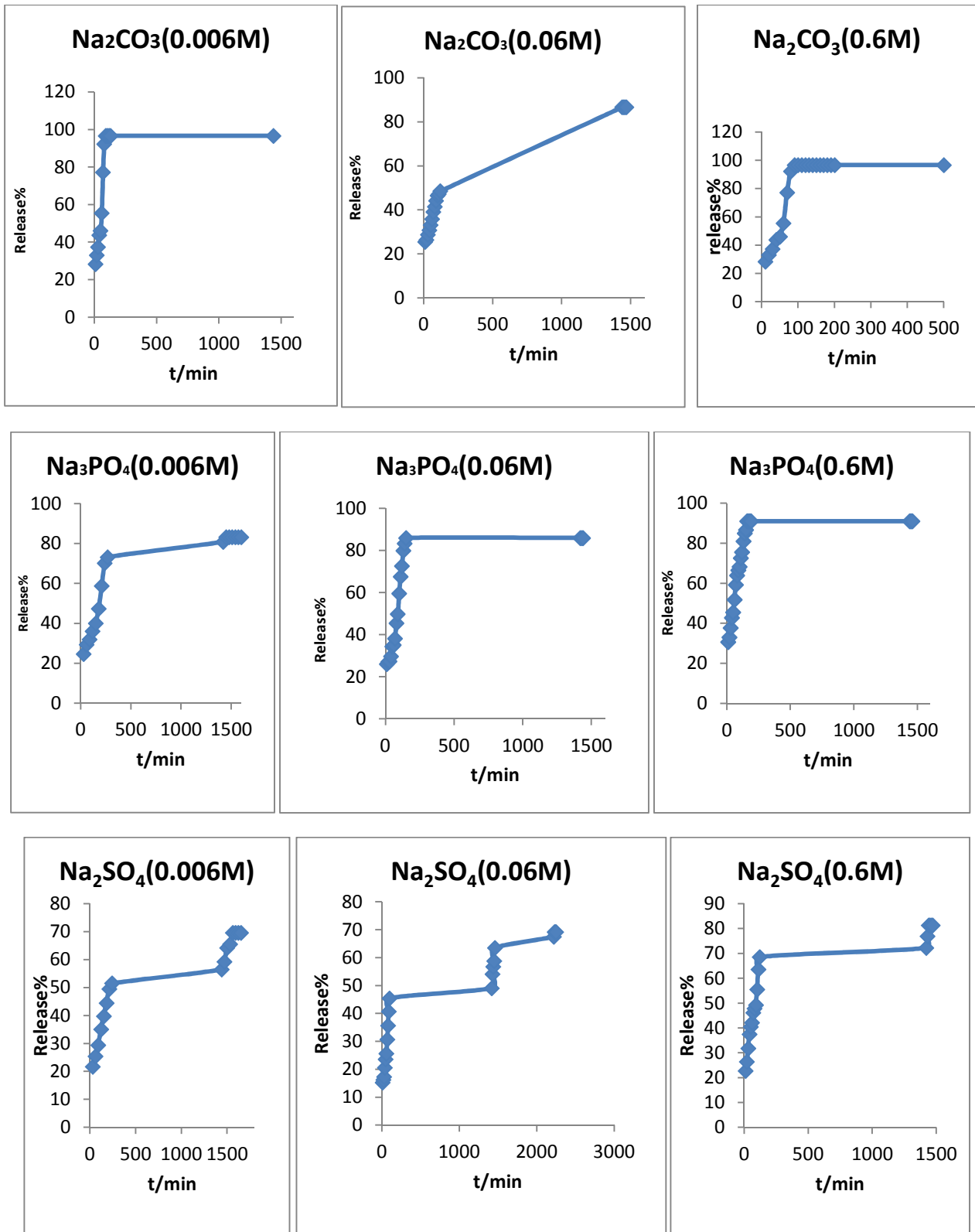


شكل (7-3) يوضح النسب المئوية لتحرر الايون (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=2 للوسط الايثانولي.

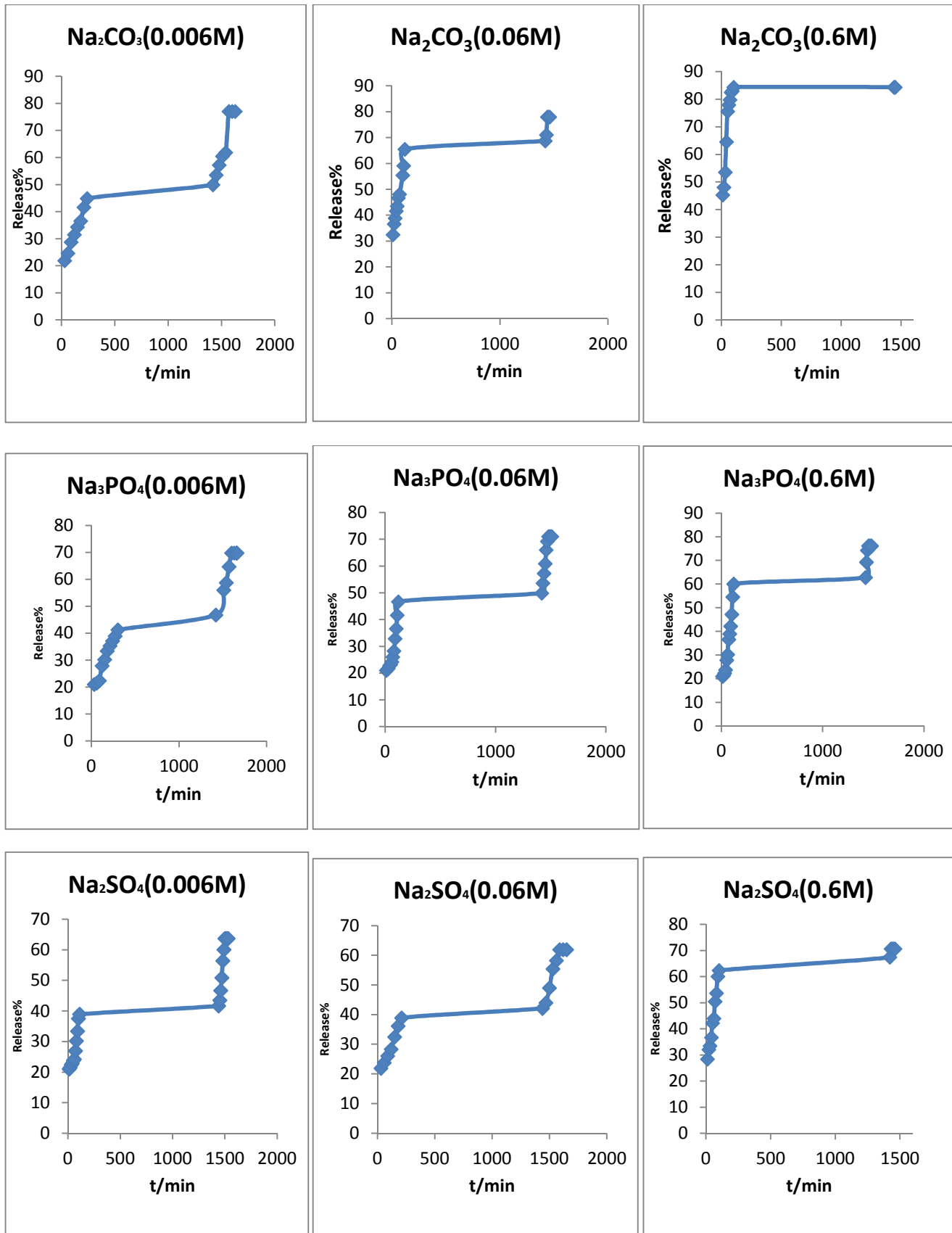




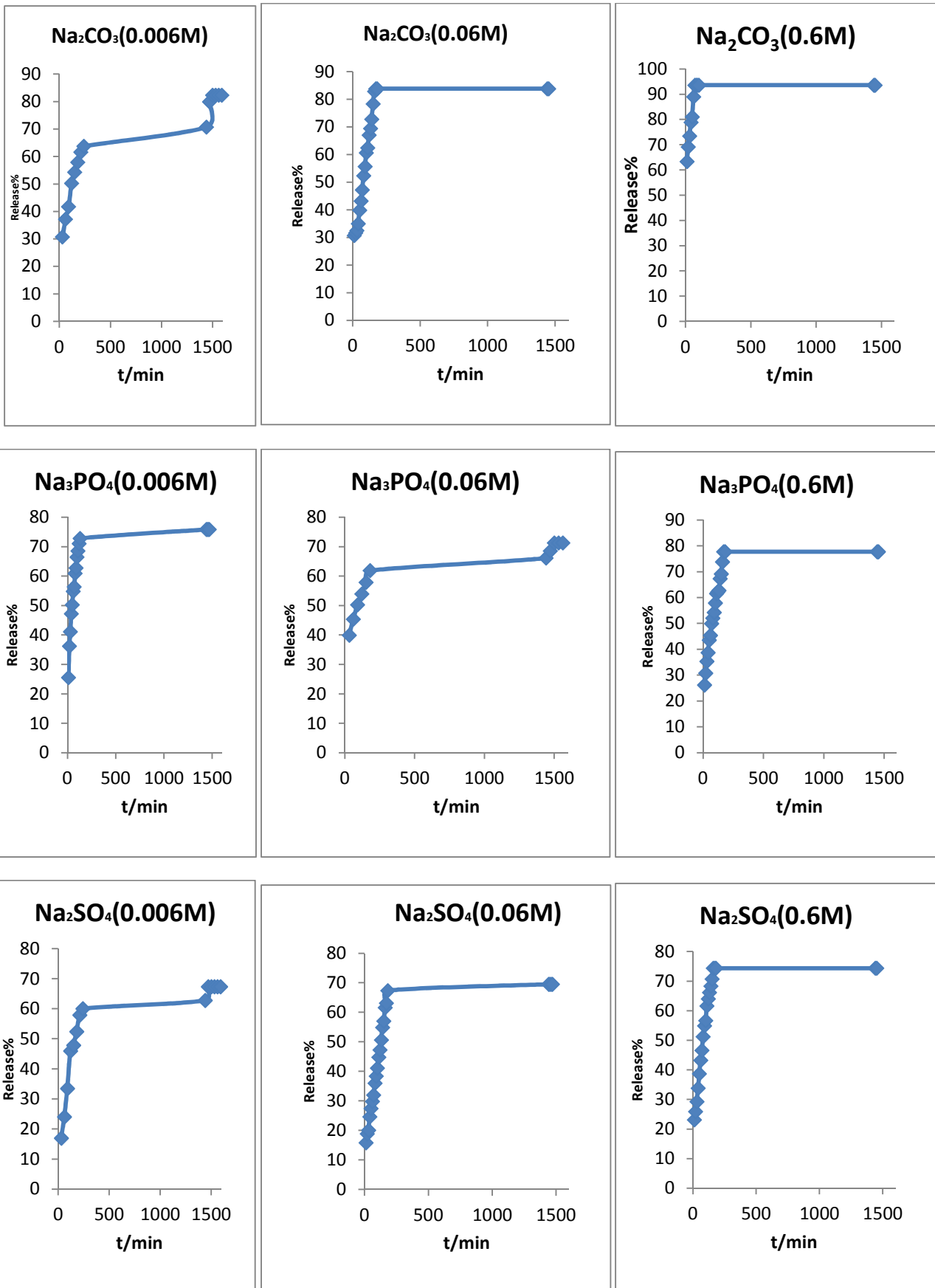
شكل (8-3) يوضح النسب المئوية لتحرر الايون (IBA-) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=3 للوسط المائي



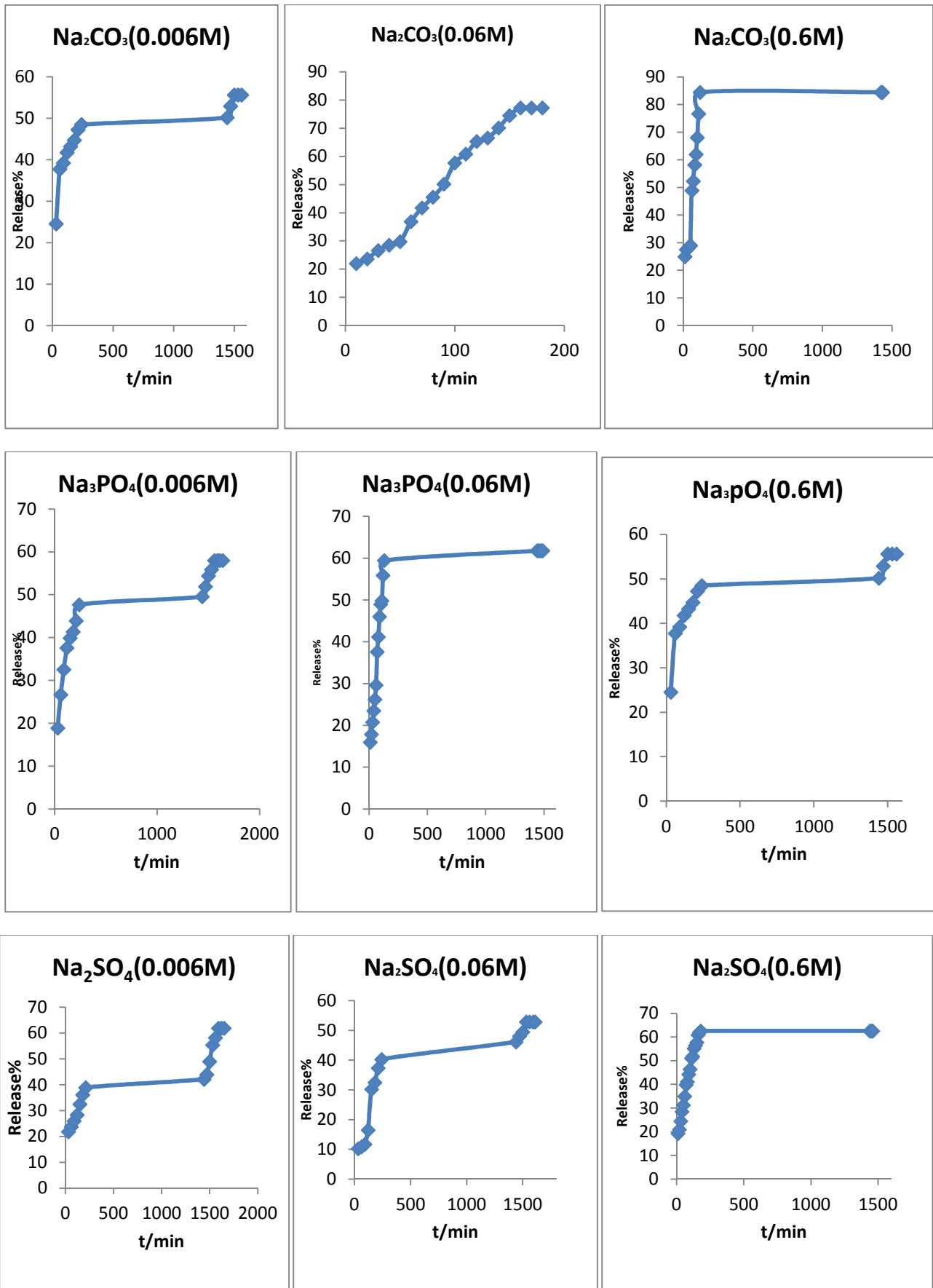
شكل (9-3) يوضح النسب المئوية المنوية لتحرر الايتيون (IBA-) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=3 للوسط الايتانولي



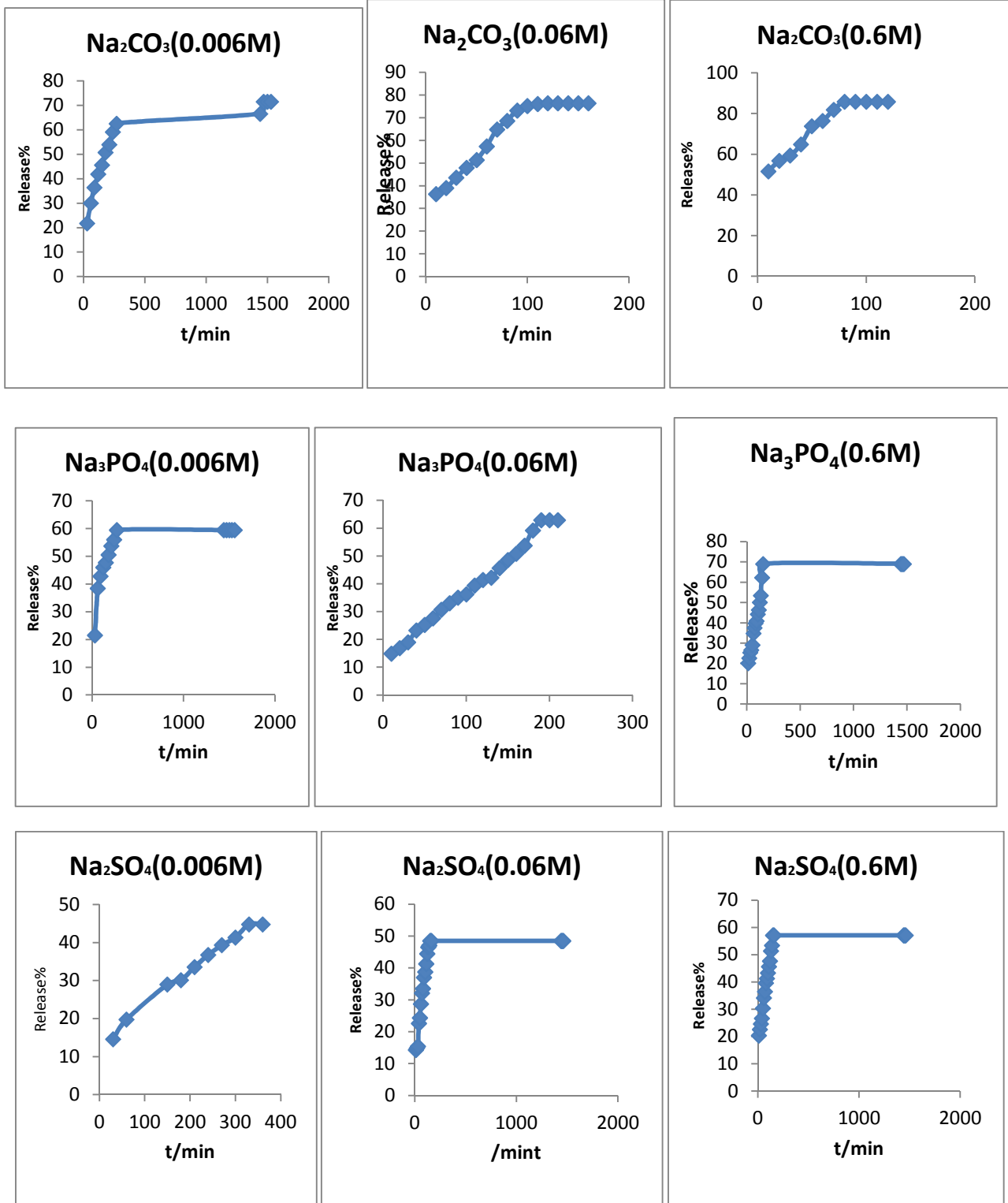
شكل (10-3) يوضح النسب المئوية المنوية لتحرر الاينيون (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=4 للوسط المائي



شكل (11-3) يوضح النسب المئوية لتحرر الايون (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية R=4 للوسط الايثانولي



شكل (12-3) يوضح النسب المئوية المنوية لتحرر الايون ( $\text{IBA}^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية  $R=5$  للوسط المائي



شكل(3-13) يوضح النسب المئوية المنوية لتحرر الايبون ( $\text{IBA}^-$ ) من بين الطبقات النانوية الهجينة عند النسبة المولية  $R=5$  للوسط الايثانولي

R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	IBA <sup>-</sup> %	t / (min)
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	82	150
		0.060	75	1480
		0.006	68	1380
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	75	90
		0.060	73	120
		0.006	66	2630
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	74	1510
		0.060	70	1530
		0.006	66	3080
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	96	1440
		0.060	91	180
		0.006	87	1530
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	85	1460
		0.060	82	1470
		0.006	77	1540
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	79	2240
		0.060	70	2230
		0.006	69	1560
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	84	100
		0.060	77	1440
		0.006	77	1570
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	76	1450
		0.060	71	1480
		0.006	69	1600
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	70	1430
		0.060	63	1500
		0.006	61	1590
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	84	120
		0.060	77	160
		0.006	55	1500
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	69	1470
		0.060	61	1440
		0.006	57	1560
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	62	180
		0.060	35	1470
		0.006	52	1470

جدول (5-3) يوضح الزمن والنسبة المئوية المنوية لتحرر الاينيون (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات النانوية الهجينة في وسط مائي

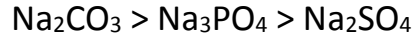
R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	IBA-%	t / (min)
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	93	100
		0.060	82	110
		0.006	79	480
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	85	110
		0.060	77	80
		0.006	72	1440
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	82	160
		0.060	79	1440
		0.006	76	1500
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	96	90
		0.060	86	1440
		0.006	80	1470
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	90	160
		0.060	85	150
		0.006	83	1450
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	81	1440
		0.060	69	2230
		0.006	69	1470
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	93	70
		0.060	83	170
		0.006	82	1500
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	77	170
		0.060	75	1440
		0.006	71	1500
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	74	160
		0.060	69	1440
		0.006	67	1440
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	85	80
		0.060	76	110
		0.006	71	1470
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	70	110
		0.060	62	190
		0.006	59	270
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	57	150
		0.060	48	150
		0.006	44	380

جدول (6-3) يوضح الزمن والنسبة المئوية المنوية لتحرر الايونون (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات النانوية الهجينة في وسط ايثانولي



من خلال قيم النسب المئوية لتحرر الاينيون العضوي IBA<sup>-</sup> والمستحصل عليها من الرسم والمدرجه في الجدوال (5-3) و (6-3) يلاحظ ماياتي

1- إن قيمة النسبة المئوية لتحرر الاينيون العضوي (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات ( Zn-Al- IBA-LDH<sub>5</sub> ) المحضرة باختلاف النسب المولية والاوساط المشار اليها تتبع التسلسل الآتي



والسبب يعود لعدة عوامل منها حجم الايون السالب ، الالفة الالكترونية ، السالبية الكهربائية ، الشكل الفراغي والاعاقة الفراغية ونظرا لصغر حجم ايون الكربونات مقارنة بالفوسفات والكبريتات اضافة الى السالبية الكهربائية وتأثير الالفة الالكترونية وشكلها الفراغي (مثلث مستوي) يجعلها اقوى من الفوسفات والكبريتات تجاه الطبقات ثنائية الهيدروكسيد لذا تكون النسبة المئوية للتحرر اعلى .

2- زمن التحرر يكون اعلى في حالة الطبقات المحضرة في وسط مائي مقارنة بالطبقات المحضرة في وسط ايثانولي وهذا يدل على أنّ المركبات المحضرة في وسط مائي فعاليتها في التبادل الايوني اقل من نظيرتها المحضرة في وسط ايثانولي .

3- إنّ أعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر الاينيون العضوي من بين طبقات المركبات المحضرة تزداد غالبا بزيادة تراكيز المحاليل المائية المشار اليها فنلاحظ ان قيمة النسبة المئوية للتحرر في المحلول المائي لكل الاوساط تزداد بزيادة تركيز المحلول . حيث تتبع التسلسل

$$0.600 > 0.060 > 0.006$$

ويعود السبب الى أنه كلما زاد تركيز الايونات الداخلة ( كربونات أو فوسفات أو كبريتات) يزداد التنافس بينهما وبين الاينيون العضوي للمركب (IBA<sup>-</sup>) الموجود داخل الطبقات مما يؤثر ايجابا على سرعة تحرر الاينيون المرتبط بالطبقة .

4- النسبة المئوية لتحرر الاينيون العضوي (IBA<sup>-</sup>) من بين الطبقات المحضرة (Zn-Al- IBA- LDH<sub>5</sub>) في وسط ايثانولي هي اعلى من تحرر الاينيون العضوي في وسط مائي .

5- إنّ النسبة المئوية للتحرر في كلا الوسيطين ( المائي والايثانولي) وباختلاف النسب المولية للمركبات المحضرة تتبع التسلسل :-

$$R= 3 > 2 > 4 > 5$$

### 3-3- حركيات التبادل الأيوني Ion Exchange Kinetics

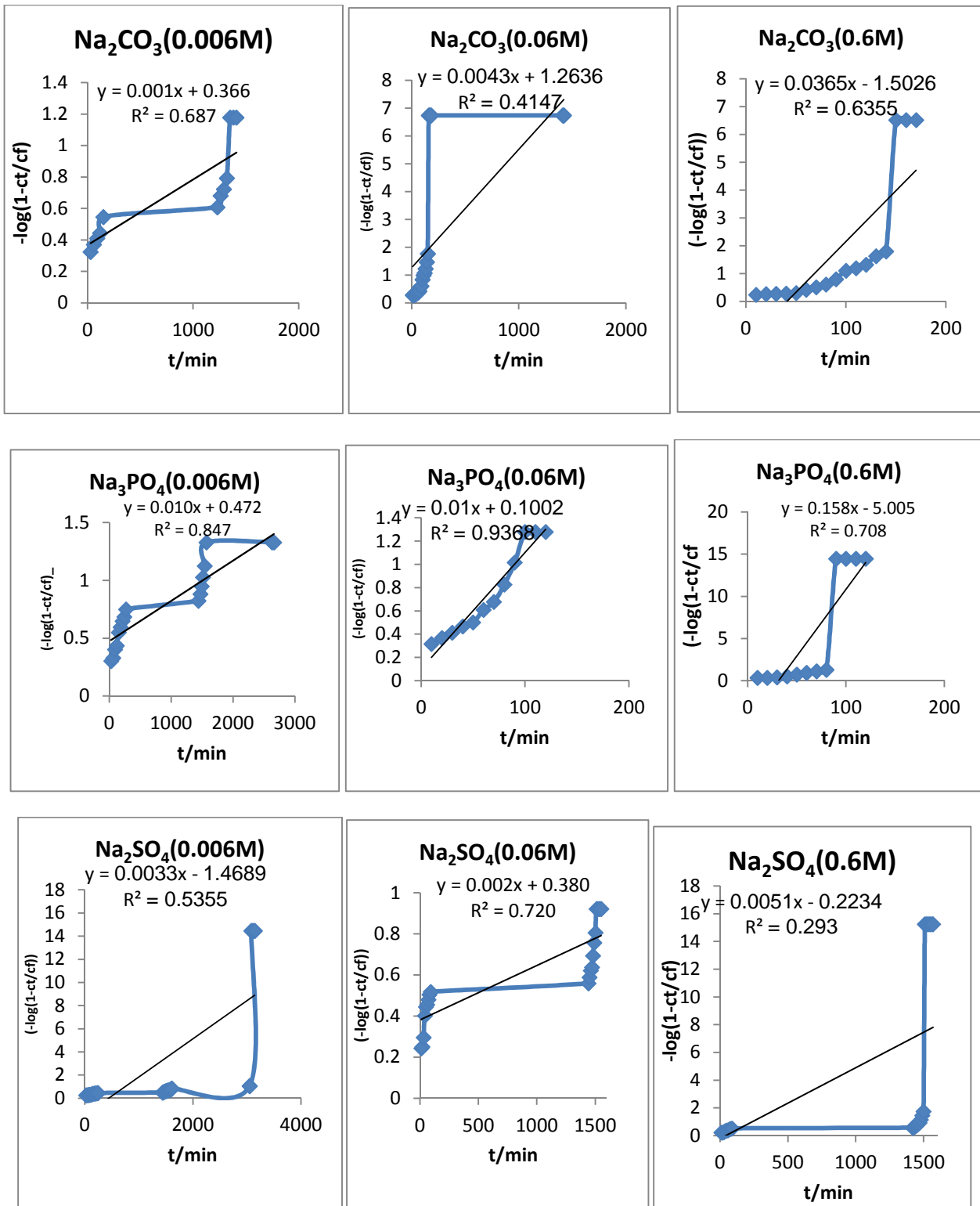
لدراسة حركية التبادل الأيوني تم افتراض أن عملية التبادل الأيوني تخضع لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة ومعادلتها الخطية هي :-

$$-\log \left( 1 - \frac{Ct}{Cf} \right) = \frac{k_1 t}{2.303} \dots\dots\dots(2)$$

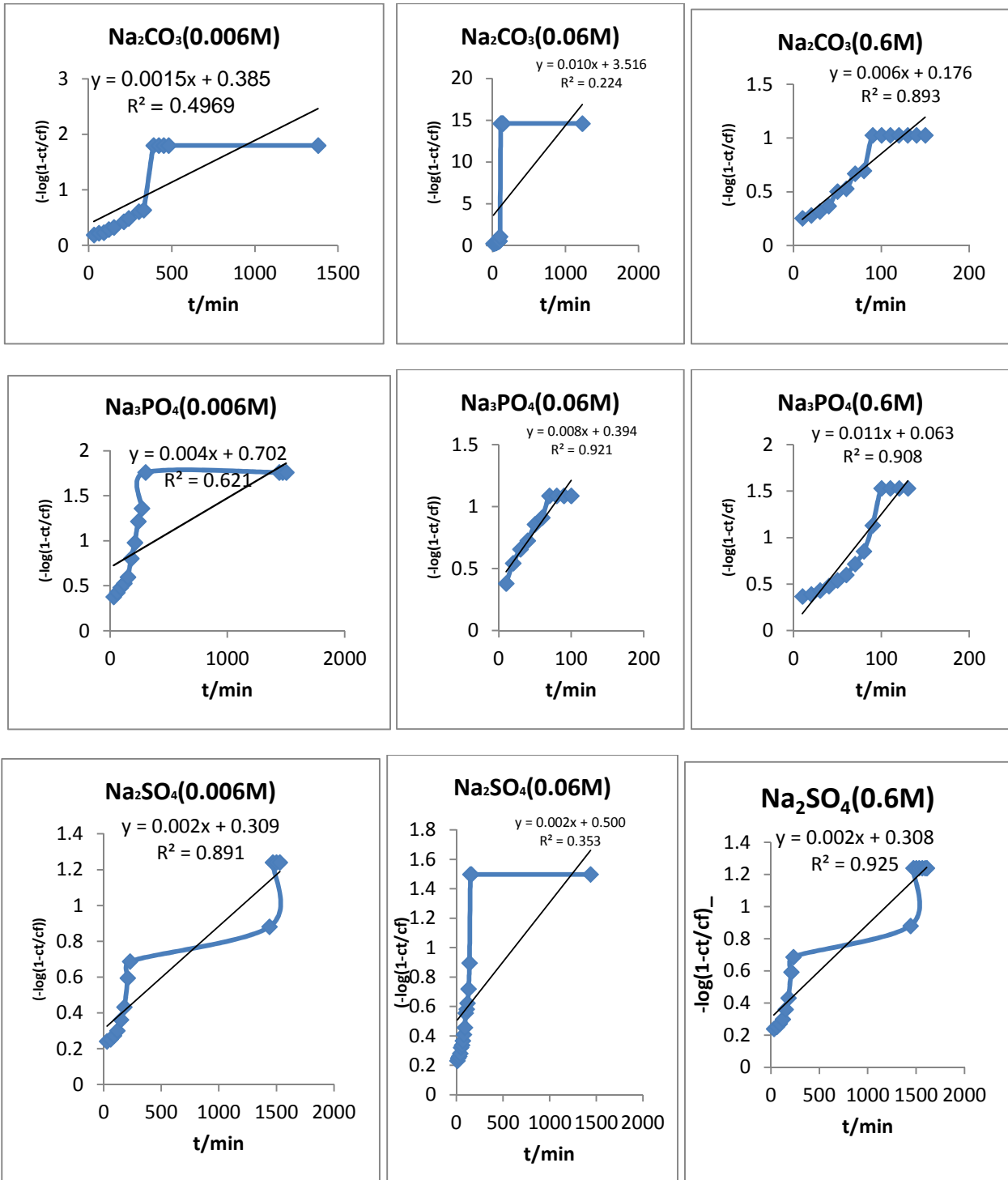
من خلال رسم قيم  $(-\log(1 - \frac{Ct}{Cf}))$  على المحور الصادي مقابل الزمن (t) على المحور السيني كما في

الأشكال (14-3) و (15-3) و (16-3) و (17-3) و (18-3) و (19-3) و (20-3) و (21-3) ومنها

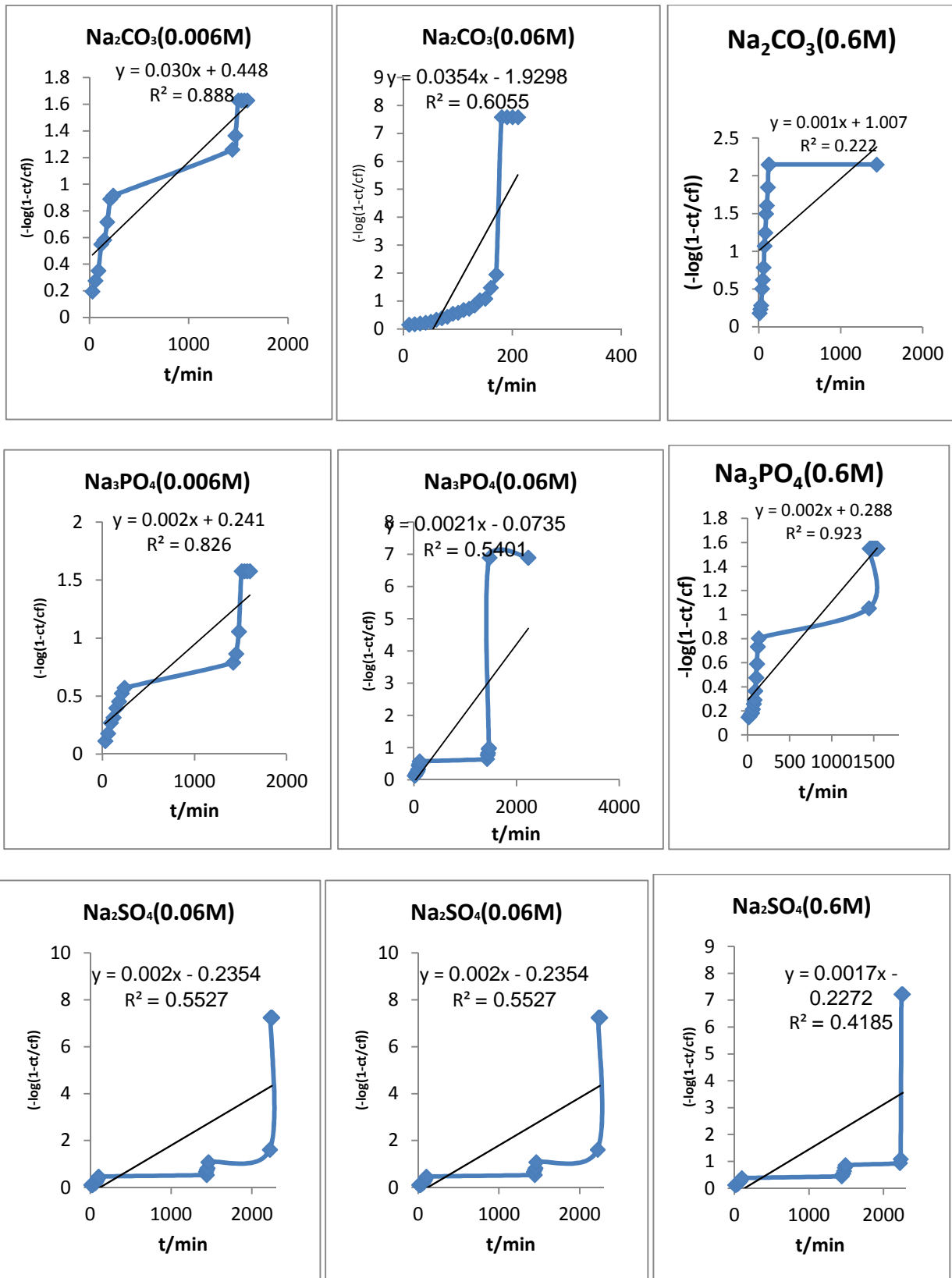
تم استخراج قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_1$ ) وقيم ( $R^2$ ) المدرجة في الجدولين الجدولين (7-3) و (8-3).



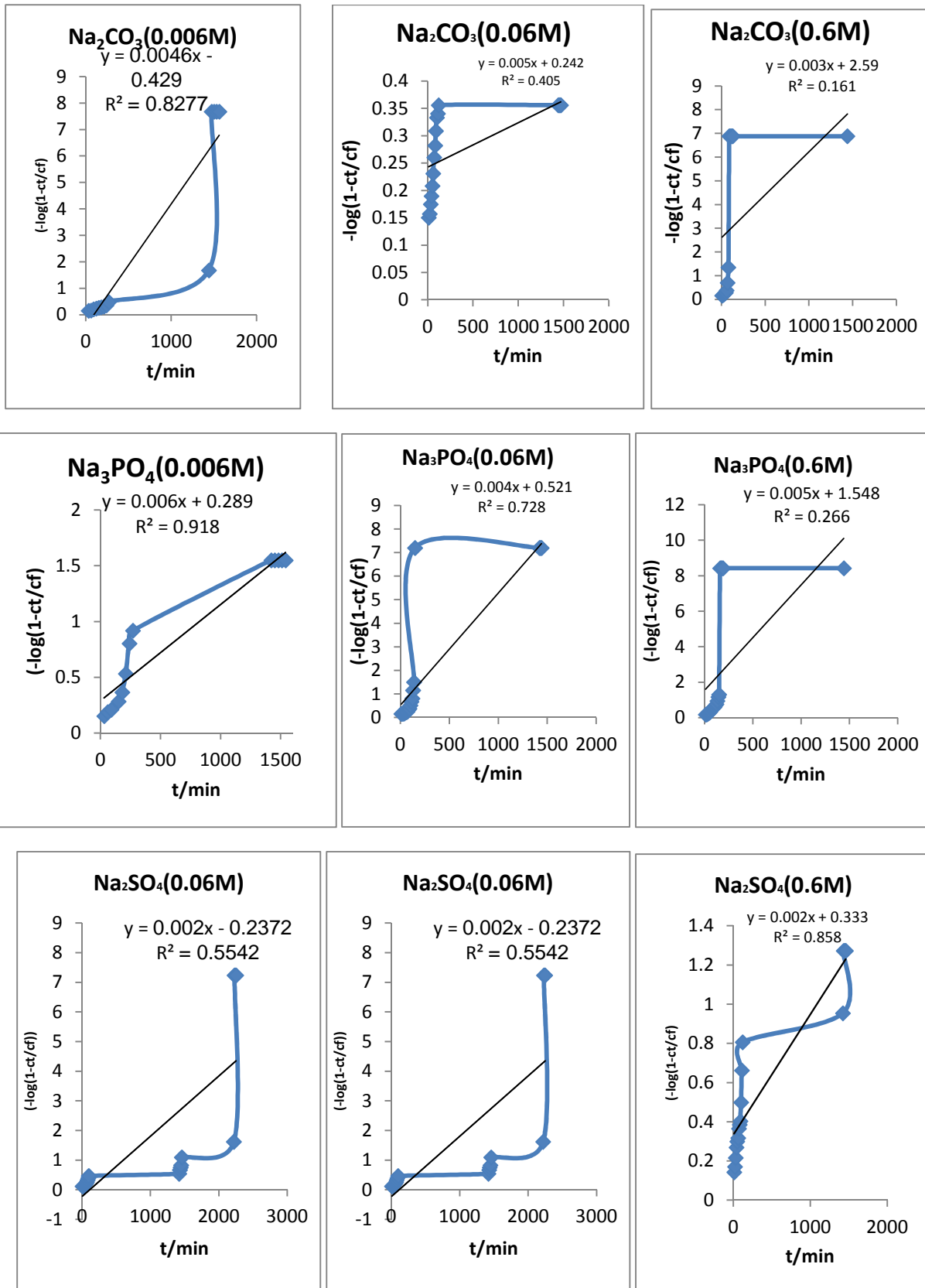
شكل (14-3) يوضح معادلة الرتبة الاولى لانيون  $(IBA^-)$  عند  $R=2$  للوسط المائي



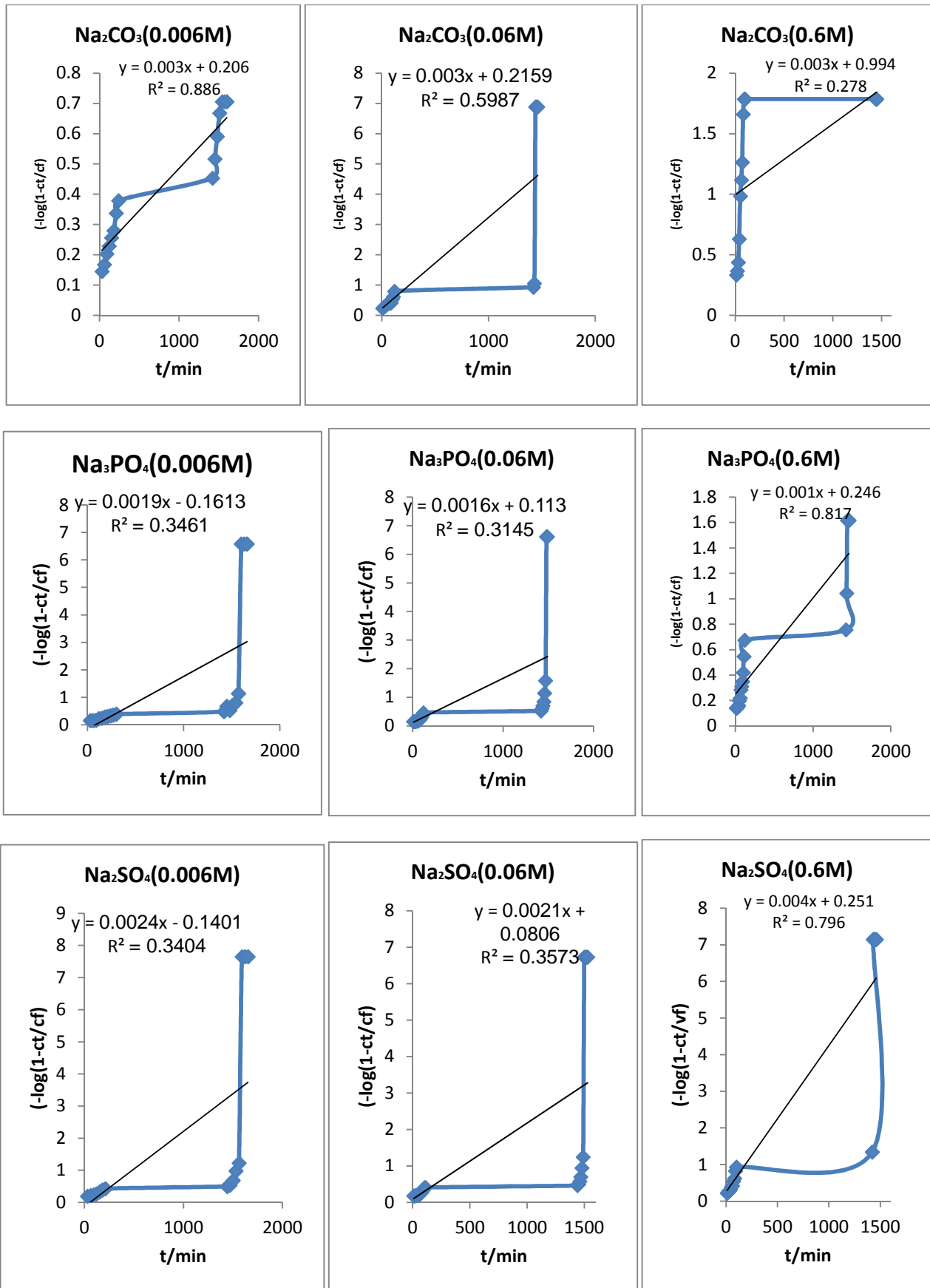
شكل (3-15) يوضح معادلة الرتبة الاولى للانيون  $(IBA^-)$  عند  $R=2$  للوسط الايثانولي



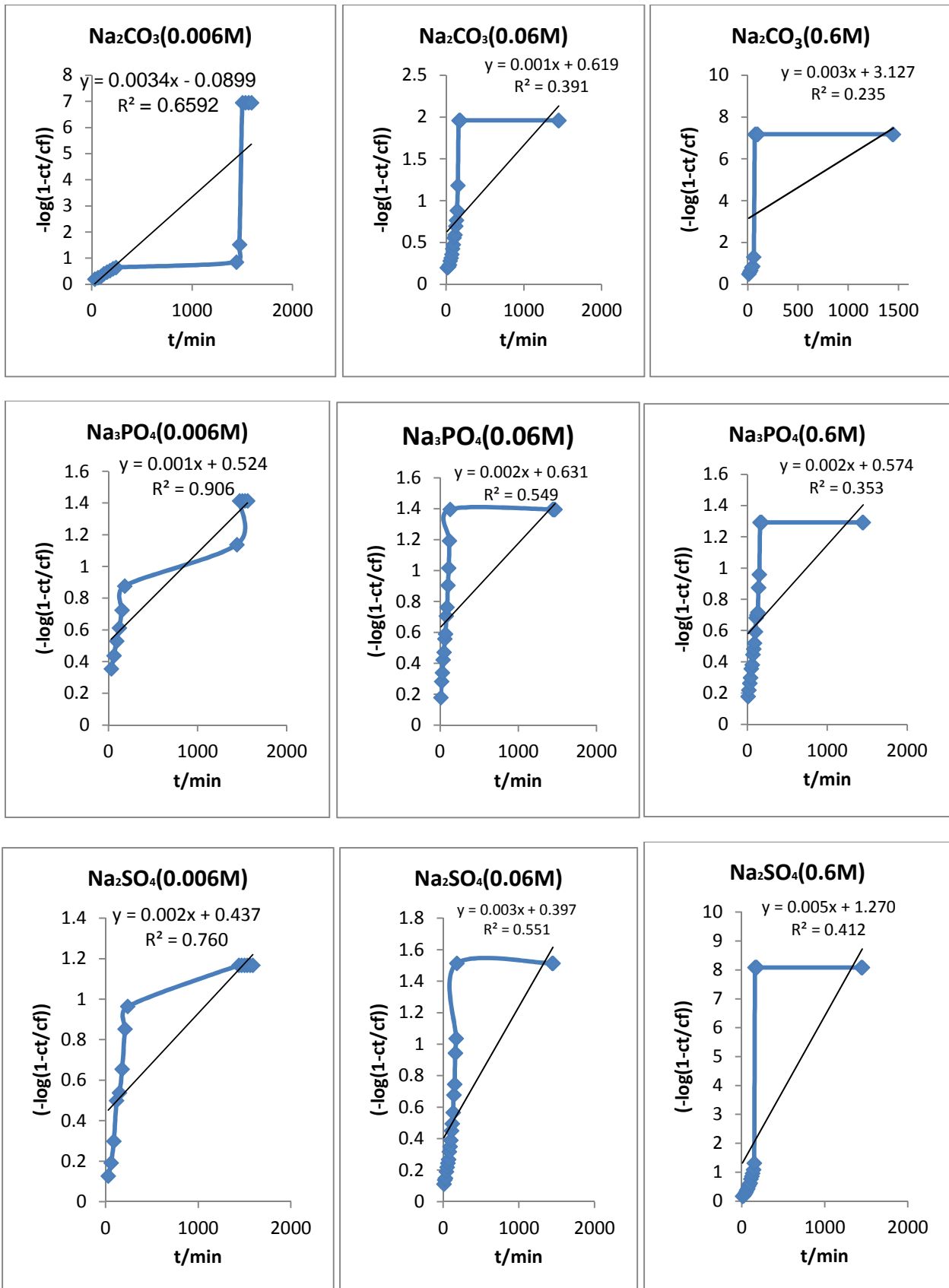
شكل (16-3) معادلة الرتبة الاولى عند النسبة المولية R=3 للوسط المائي



شكل (17-3) يوضح معادلة الرتبة الاولى للانيون (IBA-) عند R=3 للوسط الايثانولي

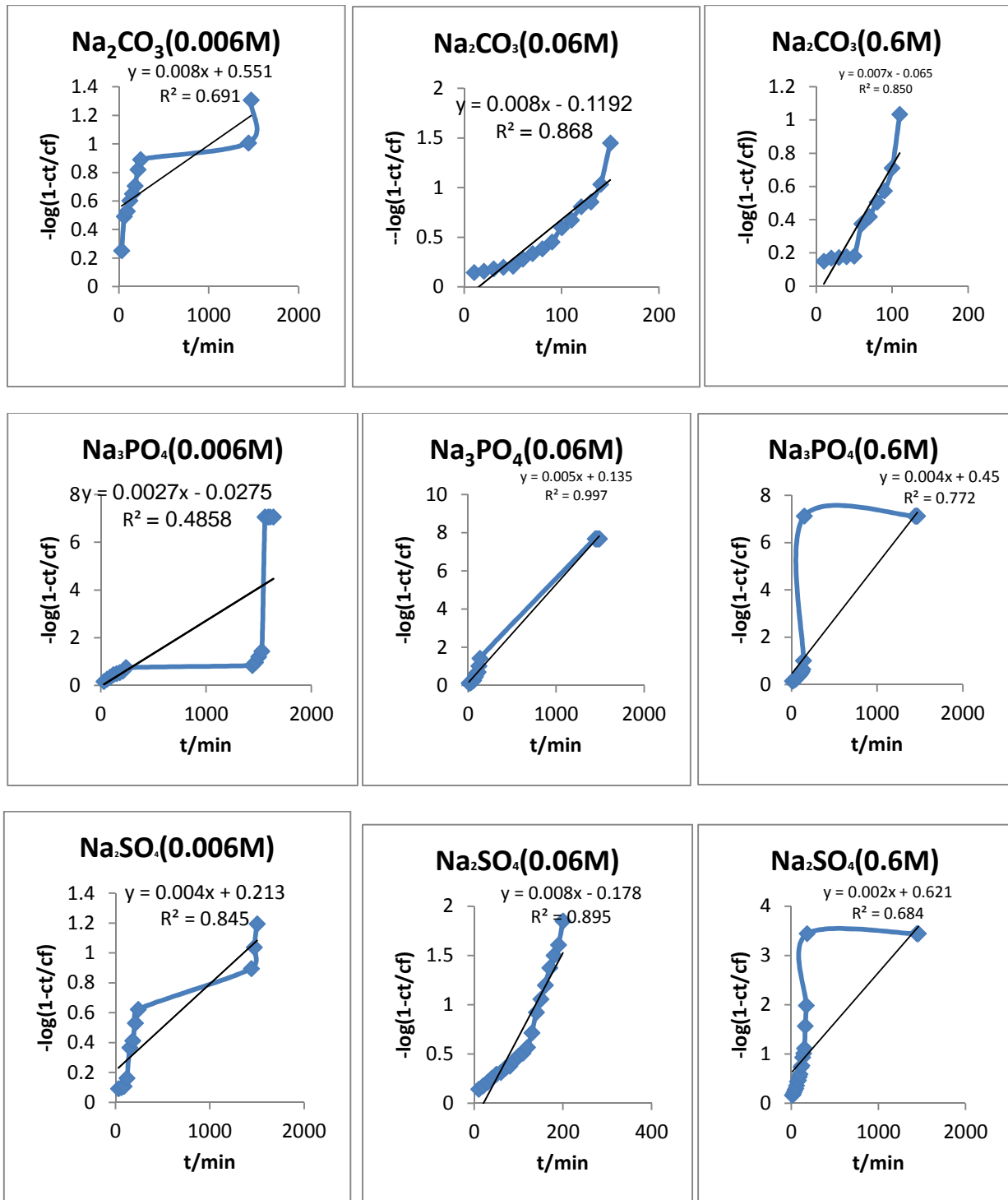


شكل (18-3) يوضح معادلة الرتبة الاولى للانيون (IBA-) عند  $R=4$  للوسط المائي

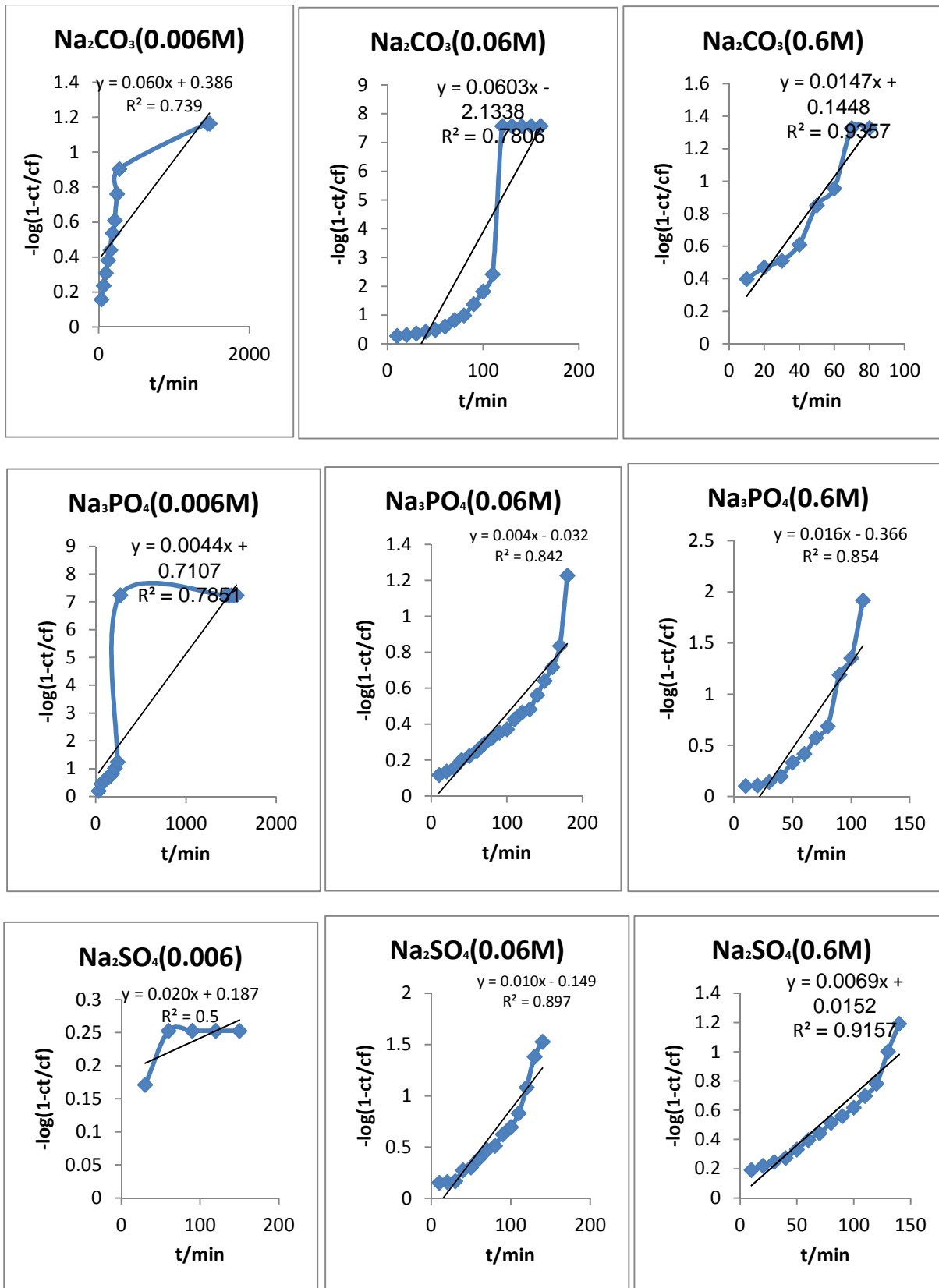


شكل (19-3) يوضح معادلة الرتبة الاولى للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=4 للوسط الايثانولي





شكل (20-3) يوضح معادلة الرتبة الاولى للانيون  $(IBA^-)$  عند  $R=5$  للوسط المائي



شكل (21-3) يوضح معادلة الرتبة الاولى للانيون ( $IBA^-$ ) عند  $R=5$  للوسط الايثانولي

R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) (IBA <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (IBA <sup>-1</sup> )
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.082908	0.635
		0.060	0.009212	0.414
		0.006	0.002303	0.687
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.363874	0.708
		0.060	0.02303	0.936
		0.006	0.02303	0.847
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.011515	0.293
		0.060	0.004606	0.720
		0.006	0.006909	0.535
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.002303	0.222
		0.060	0.080605	0.605
		0.006	0.06909	0.888
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.004606	0.923
		0.060	0.004606	0.540
		0.006	0.004606	0.826
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.002303	0.418
		0.060	0.004606	0.552
		0.006	0.006909	0.811
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.006909	0.278
		0.060	0.006909	0.598
		0.006	0.006909	0.886
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.002303	0.817
		0.060	0.002303	0.314
		0.006	0.002303	0.346
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.009212	0.796
		0.060	0.004606	0.357
		0.006	0.004606	0.340
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.016121	0.850
		0.060	0.018424	0.868
		0.006	0.018424	0.691
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.009212	0.772
		0.060	0.011515	0.997
		0.006	0.004606	0.485
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.004606	0.684
		0.060	0.018424	0.895
		0.006	0.009212	0.845

جدول (7-3) يوضح قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_1$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط المائي

R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) (IBA <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (IBA <sup>-1</sup> )
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.013818	0.893
		0.060	0.002303	0.224
		0.006	0.002303	0.496
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.025333	0.908
		0.060	0.018424	0.921
		0.006	0.009212	0.621
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.004606	0.925
		0.060	0.004606	0.353
		0.006	0.004606	0.891
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.006909	0.161
		0.060	0.011515	0.405
		0.006	0.009212	0.827
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.011515	0.266
		0.060	0.009212	0.728
		0.006	0.013818	0.918
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.004606	0.858
		0.060	0.004606	0.554
		0.006	0.004606	0.485
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.006909	0.235
		0.060	0.002303	0.391
		0.006	0.006909	0.659
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.004606	0.353
		0.060	0.004606	0.549
		0.006	0.002303	0.906
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.011515	0.412
		0.060	0.006909	0.551
		0.006	0.004606	0.760
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.032242	0.935
		0.060	0.13818	0.780
		0.006	0.13818	0.739
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.036848	0.854
		0.060	0.009212	0.842
		0.006	0.009212	0.785
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.013818	0.915
		0.060	0.023030	0.897
		0.006	0.046060	0.500

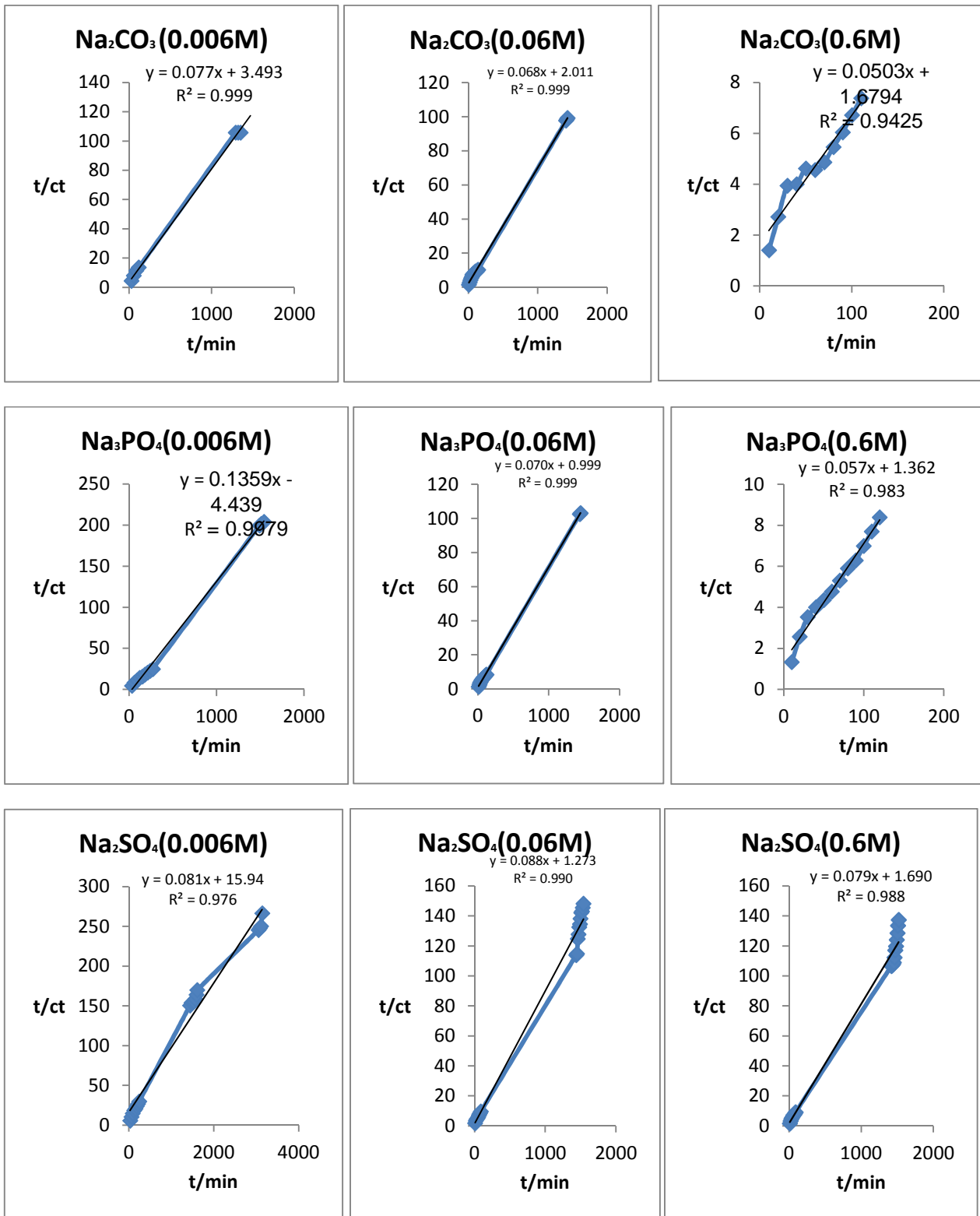
جدول (8-3) يوضح قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة ( $k_1$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط الايثانولي .

ومن خلال رسوم الرتبة الاولى الكاذبة نلاحظ انحراف القيم عن الخط المستقيم مما يدل على عدم

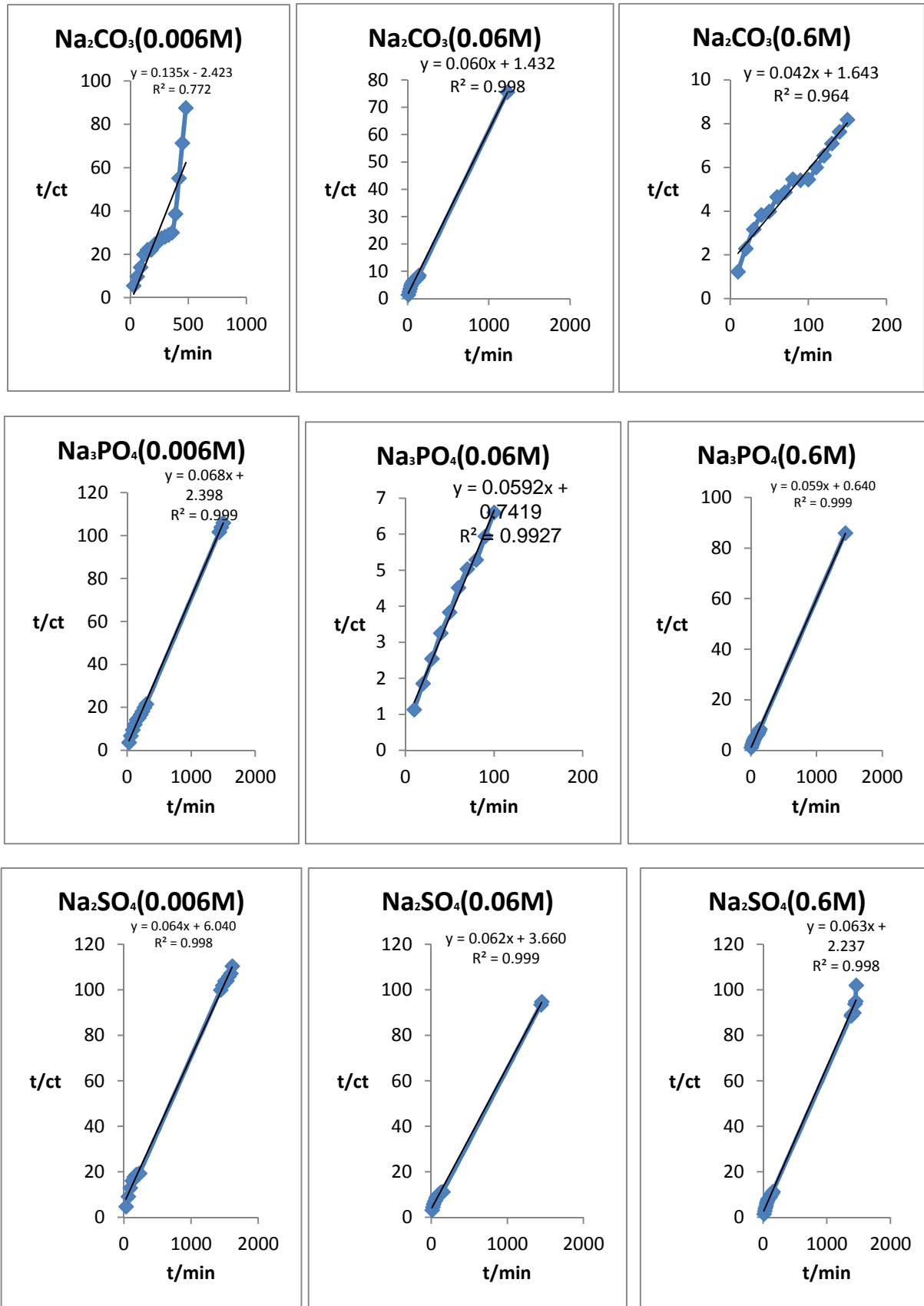
مطابرة هذه العملية للرتبة الاولى الكاذبة لذا لابد من تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة ومعادلتها الخطية :

$$\frac{t}{ct} = \frac{1}{k_2 Cf^2} + \frac{t}{Cf} \dots\dots\dots(3)$$

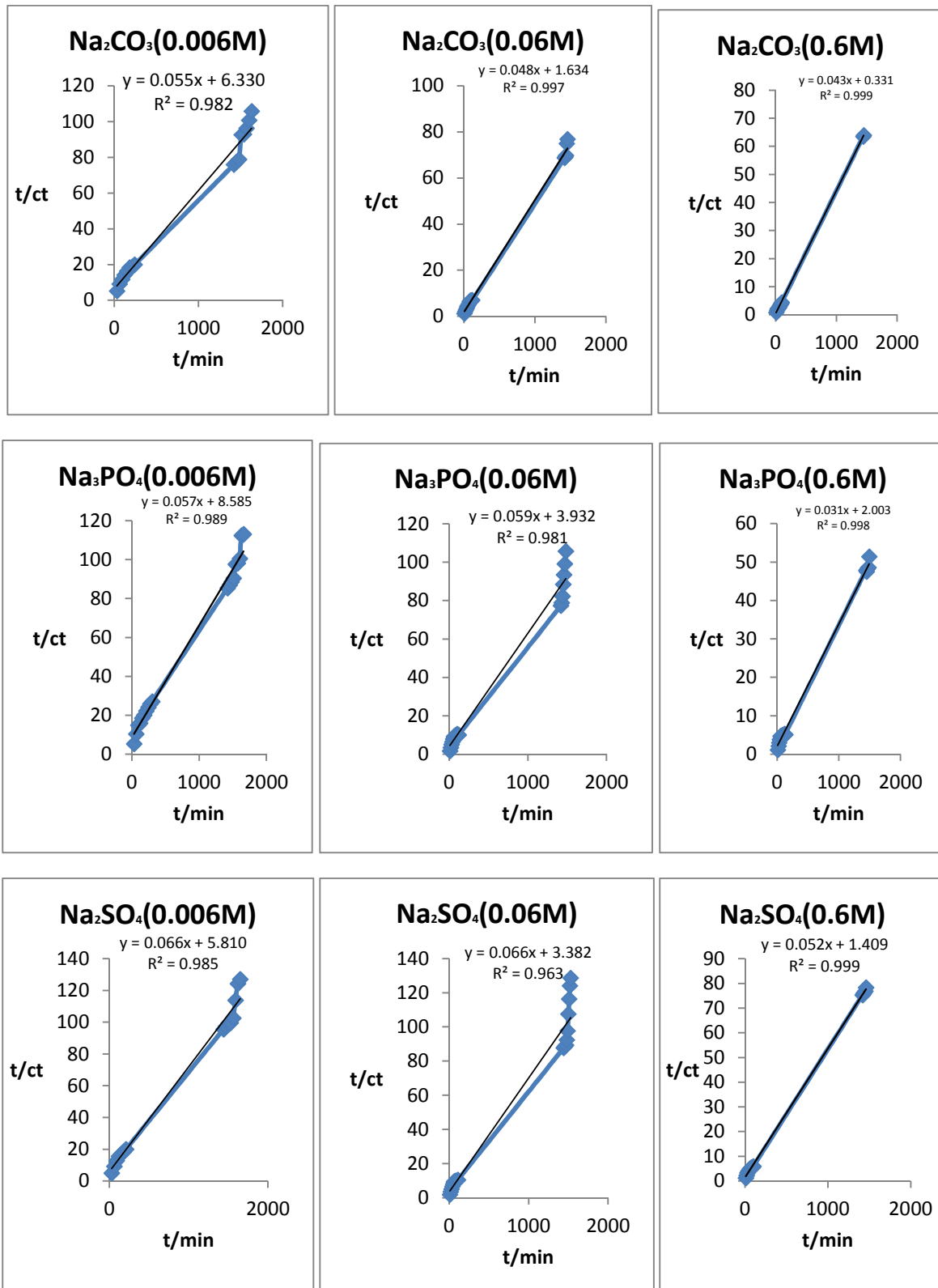
وبعد رسم قيم  $\frac{t}{ct}$  مقابل الزمن (t) كما في الأشكال (22-3) و (23-3) و (24-3) و (25-3) و (26-3) و (27-3) و (28-3) و (29-3)، ومنها، تم الحصول على الخط المستقيم ومن معادلة الخط المستقيم تمكنا من حساب قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة ( $k_2$ ) من خلال قطع الخط المستقيم الذي يساوي  $\frac{1}{k_2 Cf^2}$  وكذلك قيم ( $R^2$ ) المدرجة في الجدولين (9-3) و (10-3) .



شكل (22-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للانيون (IBA-) عند  $R=2$  للوسط المائي

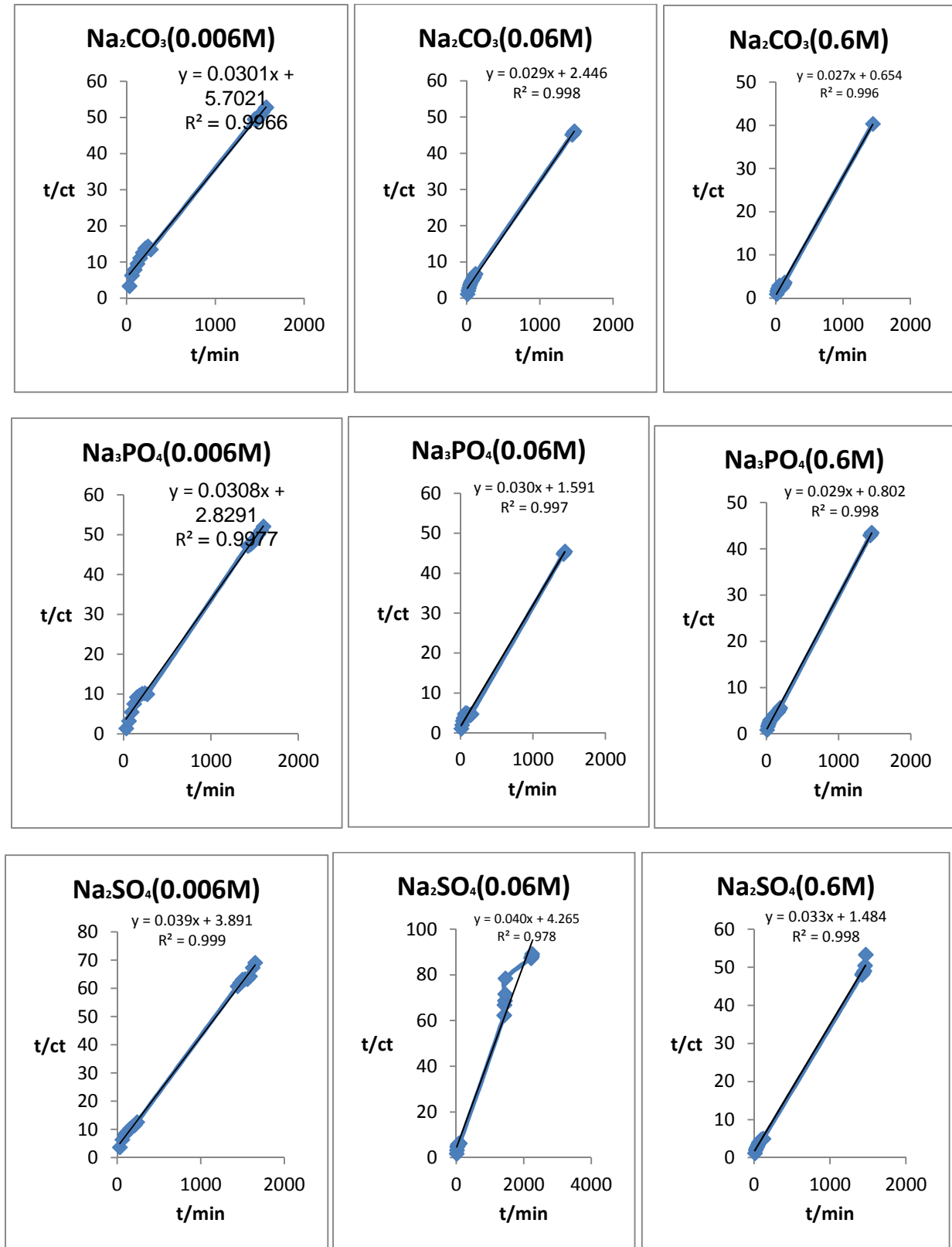


شكل (23-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للأيون  $(IBA^-)$  عند  $R=2$  للوسط الايثانولي

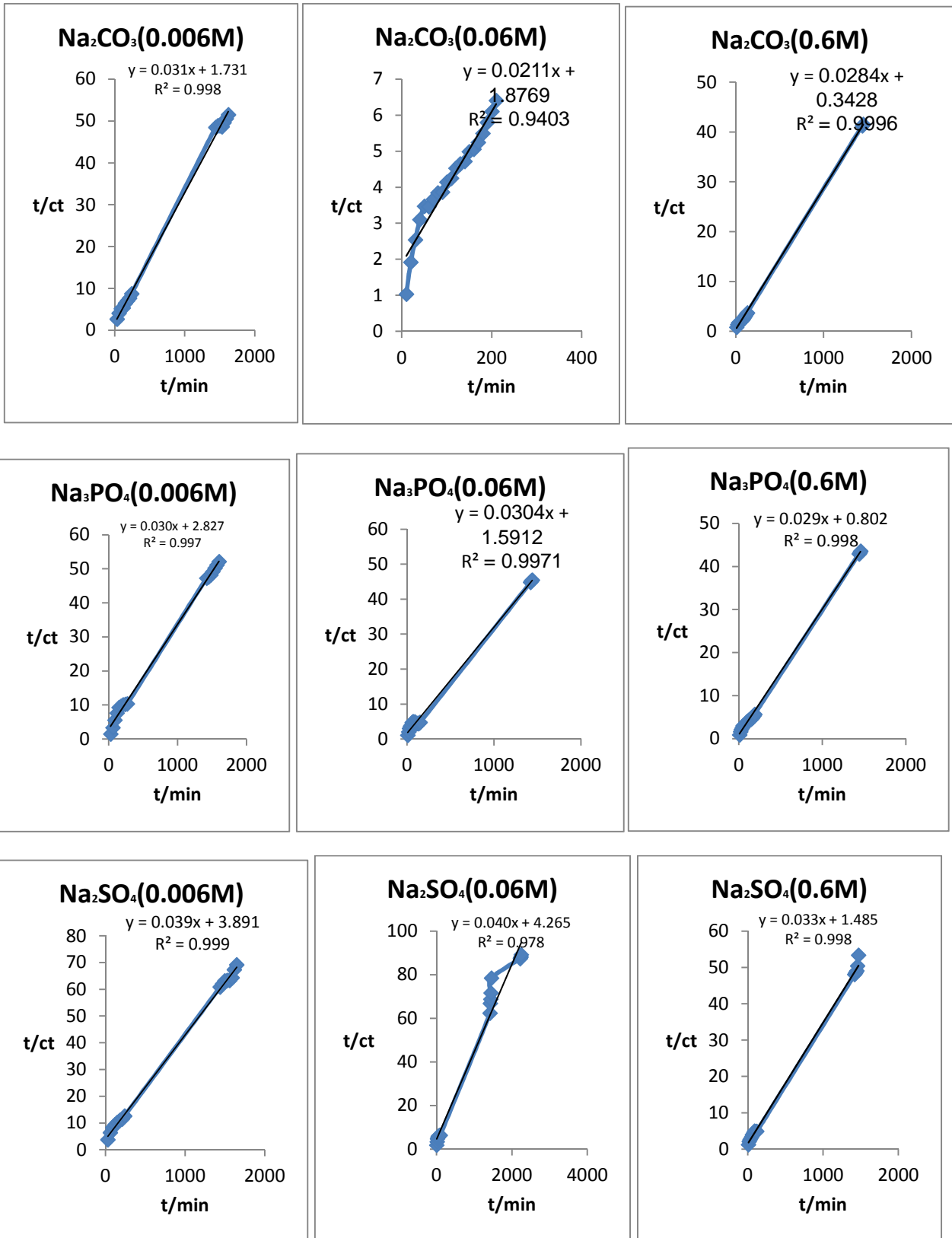


شكل (24-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R = 3 للوسط المائي

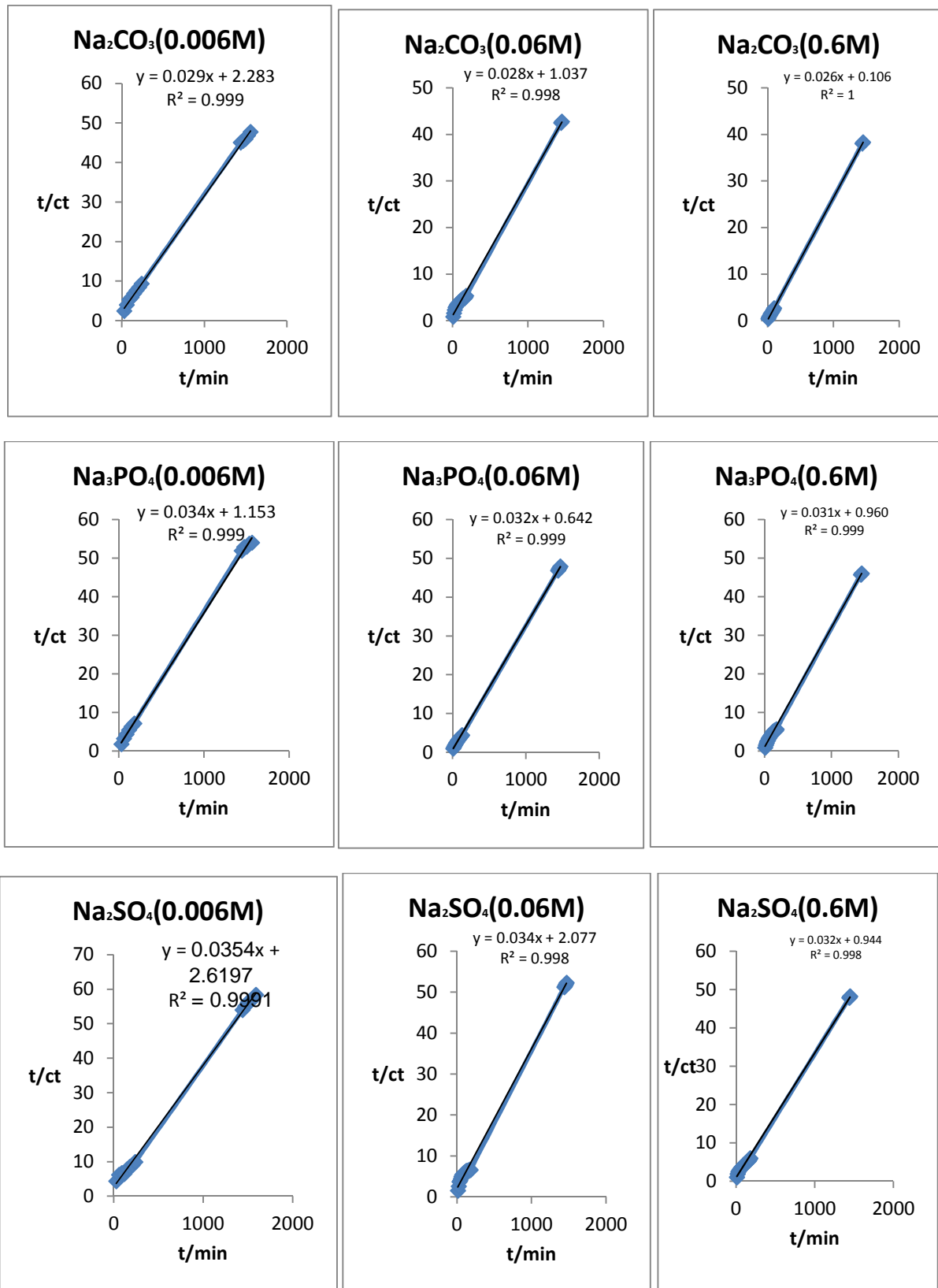




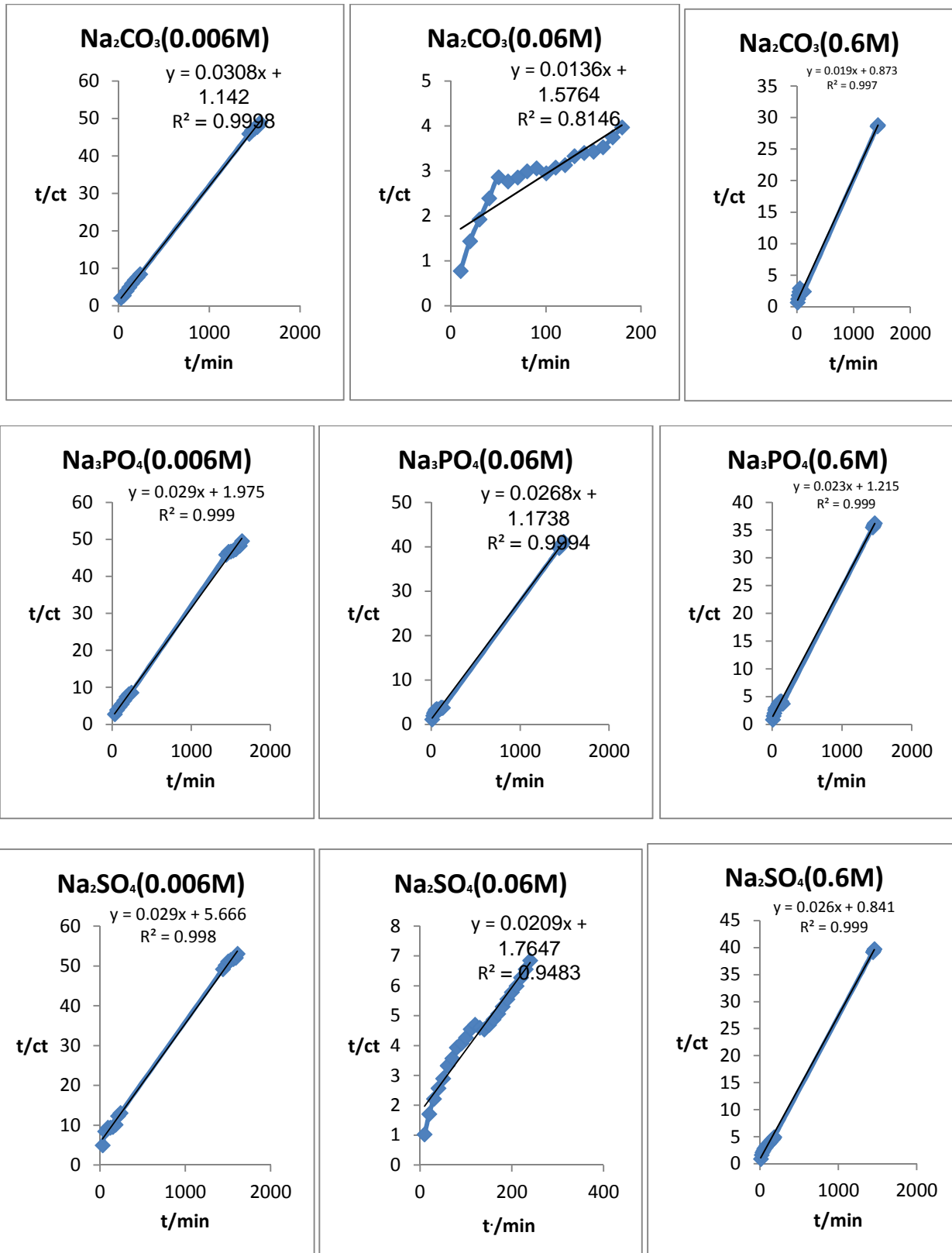
شكل (25-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للأيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=3 للوسط الايثانولي



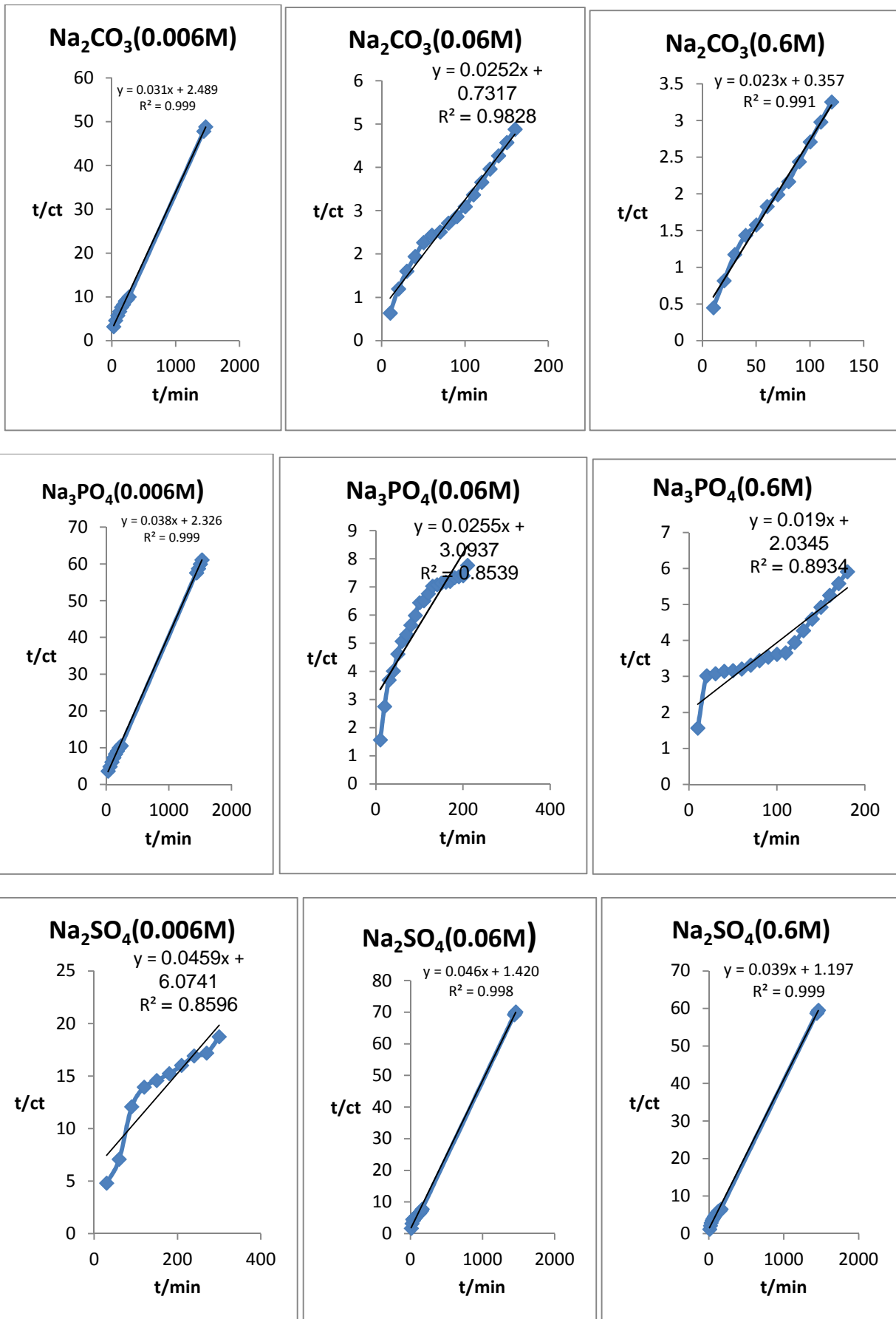
شكل (26-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=4 للوسط المائي



شكل (27-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=4 للوسط الايثانولي



شكل (28-3) يوضح معادلة الرتبة الثانية للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=5 للوسط المائي



شكل (3-29) يوضح معادلة الرتبة الثانية للانيون  $(IBA^-)$  عند  $R=5$  للوسط الايثانولي

R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> x10 <sup>-4</sup> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (IBA <sup>-</sup> )	R <sup>2</sup> (IBA <sup>-</sup> )
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	25.537	0.942
		0.060	23.956	0.999
		0.006	16.812	0.999
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	5.080	0.983
		0.060	3.598	0.999
		0.006	1.298	0.997
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	4.361	0.998
		0.060	2.950	0.990
		0.006	2.939	0.976
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	24.802	0.999
		0.060	5.687	0.997
		0.006	1.597	0.982
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	6.873	0.998
		0.060	5.295	0.981
		0.006	1.487	0.989
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	5.673	0.999
		0.060	4.54	0.963
		0.006	2.831	0.985
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	56.849	0.999
		0.060	13.477	0.940
		0.006	12.144	0.998
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	29.795	0.998
		0.060	17.231	0.997
		0.006	10.084	0.997
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	18.702	0.998
		0.060	7.996	0.978
		0.006	4.288	0.999
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	8.199	0.997
		0.060	4.657	0.814
		0.006	3.079	0.999
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	7.558	0.999
		0.060	6.484	0.999
		0.006	4.997	0.999
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	6.949	0.999
		0.060	6.093	0.948
		0.00	1.827	0.998

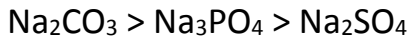
جدول (9-3) يوضح قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة ( $k_2$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط المائي .

R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^{-4}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (IBA <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (IBA <sup>-1</sup> )
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	26.415	0.964
		0.060	18.059	0.998
		0.006	17.137	0.772
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	18.811	0.999
		0.060	15.671	0.992
		0.006	15.474	0.999
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	16.909	0.998
		0.060	11.345	0.999
		0.006	7.334	0.998
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	12.036	0.996
		0.060	4.007	0.998
		0.006	1.986	0.996
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	11.081	0.998
		0.060	6.258	0.997
		0.006	3.749	0.997
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	7.505	0.998
		0.060	3.600	0.978
		0.006	3.408	0.999
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	87.51	1
		0.060	65.801	0.998
		0.006	3.95	0.999
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	16.522	0.999
		0.060	10.535	0.999
		0.006	10.418	0.999
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	11.702	0.998
		0.060	6.092	0.998
		0.006	5.143	0.999
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	20.598	0.991
		0.060	14.511	0.982
		0.006	12.713	0.999
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	6.602	0.893
		0.060	5.300	0.853
		0.006	4.434	0.999
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	8.163	0.999
		0.060	7.453	0.998
		0.006	1.163	0.859

جدول (10-3) يوضح قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة ( $k_2$ ) وقيم ( $R^2$ ) للوسط الايثانولي .

ومن ملاحظة قيم  $R^2$  لكل رتبة على التوالي ( الأولى الكاذبة والثانية الكاذبة) والمدرجة في الجداول (7-3) و (8-3) و (9-3) و (10-3) يتضح بوضوح أنّ معادلة الرتبة الثانية الكاذبة هي الأكثر انطباقاً وذلك لاقتراب قيم  $R^2$  من الواحد الصحيح وهذا يدل على أنّ حركات التبادل الأيوني تخضع للرتبة الثانية الكاذبة .

ومن قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة  $k_2$  والمدرجة في الجدولين (9-3) و (10-3) نلاحظ أنّ قيم  $k_2$  تزداد تبعاً لزيادة التركيز و الوسط المستخدم لتحرر الأنيون العضوي وتتبع التسلسل الذي تم استنتاجه من متابعة النسبة المئوية للتحرر مما يدل على صحة الاستنتاج السابق وهو



ويلاحظ كذلك أنّ حركية التبادل الأيوني لانيون منظم النمو ( $\text{IBA}^-$ ) المتحرر من بين الطبقات المحضرة وللنسب المولية والأوساط المختلفة في وسط ايثانولي اسرع مقارنة بحركية التبادل الأيوني من بين طبقات المركبات المحضرة في وسط مائي .

### 4-3- تأثير سرعة التنافذ في عملية التبادل الأيوني

#### Intra Particle Diffusion Rate Effect

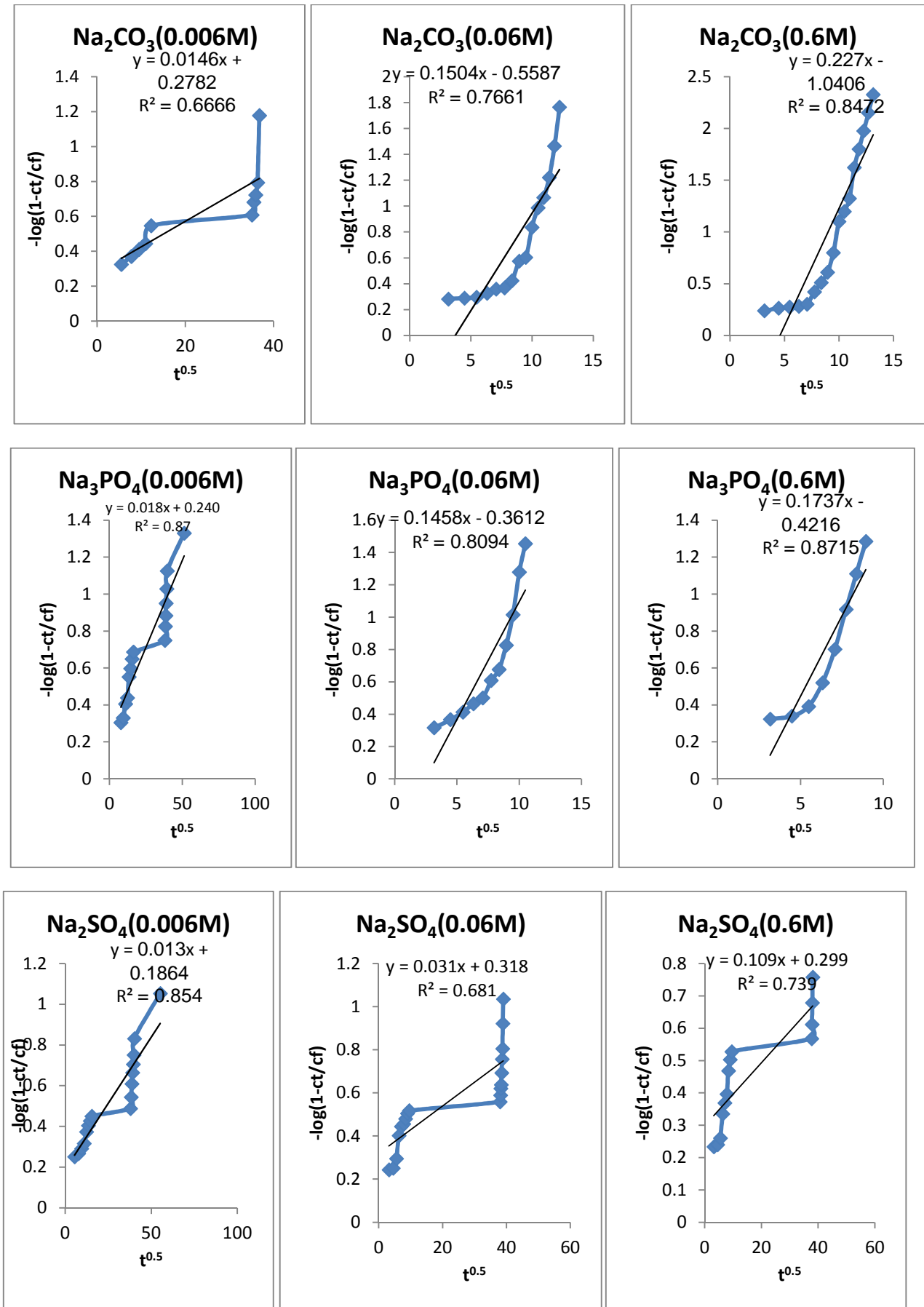
تمت دراسة تأثير سرعة تنافذ الأنيون لمنظم النمو (IBA) خلال الأوساط و التركيزات المختلفة على حركية التبادل الأيوني وذلك من خلال تطبيق معادلة (Bhaskar) المشار إليها سابقاً وهي :

$$-\log \left( 1 - \frac{C_t}{C_f} \right) = \frac{k_d t^{0.5}}{2.303}$$

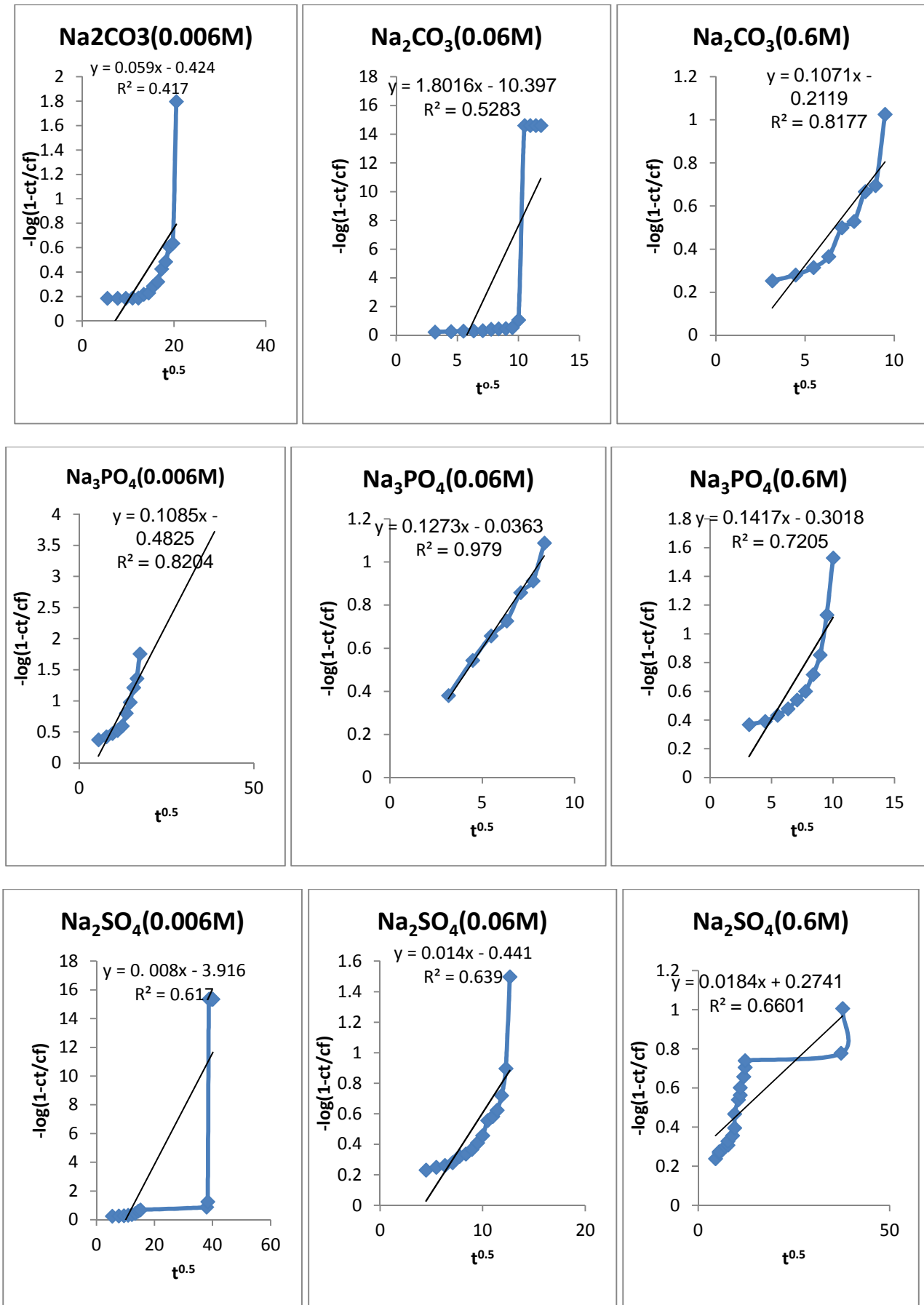
حيث تم رسم قيم  $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$  على المحور الصادي مقابل  $t^{0.5}$  على المحور السيني كما في الأشكال

(30-3) و (31-3) و (32-3) و (33-3) و (34-3) و (35-3) و (36-3) و (37-3) ، و تم استخراج قيم  $k_d$  ثابت سرعة التنافذ كما في الجدولين (11-3) (12-3) .

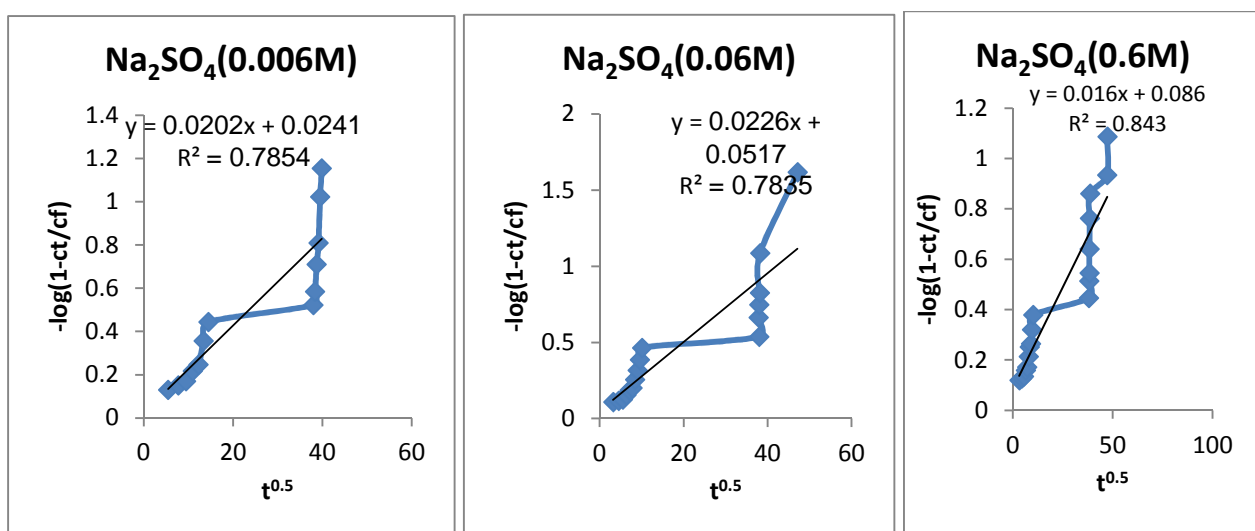
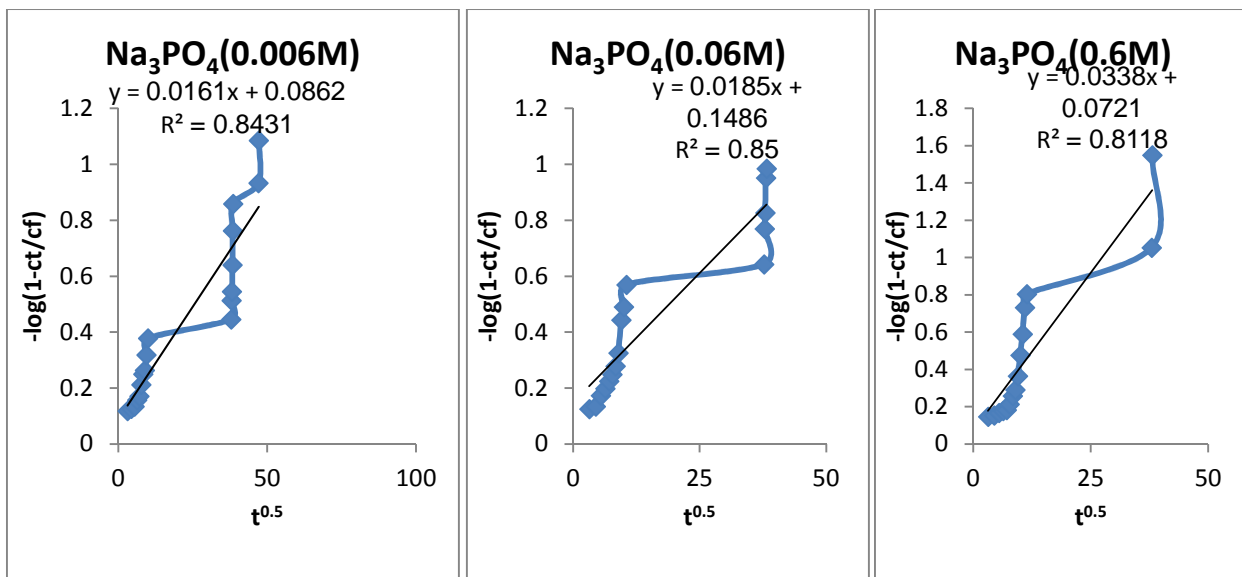
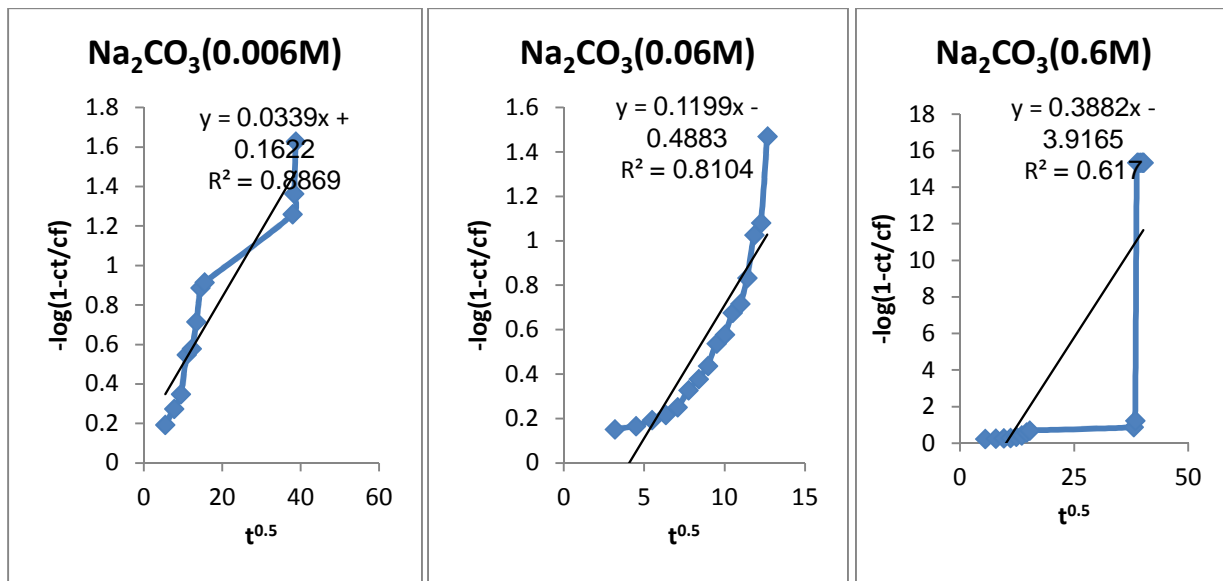




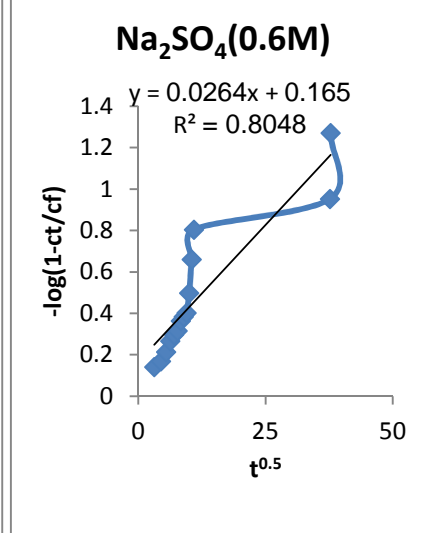
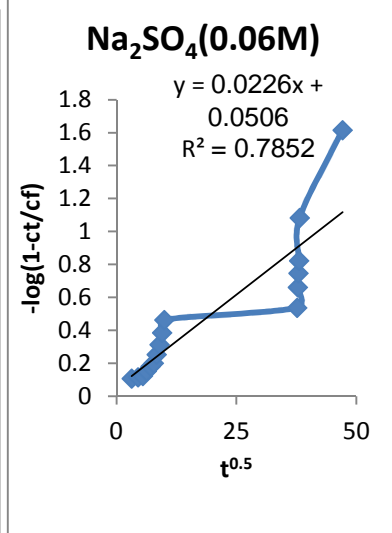
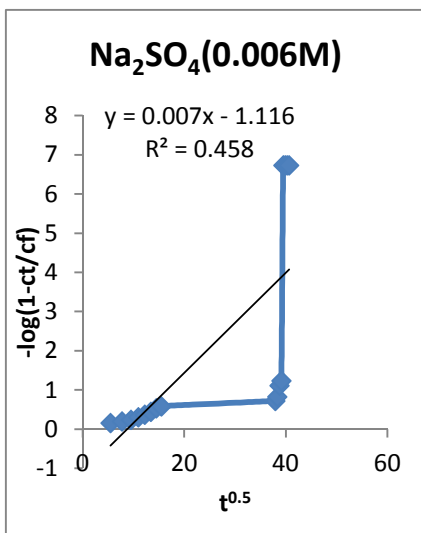
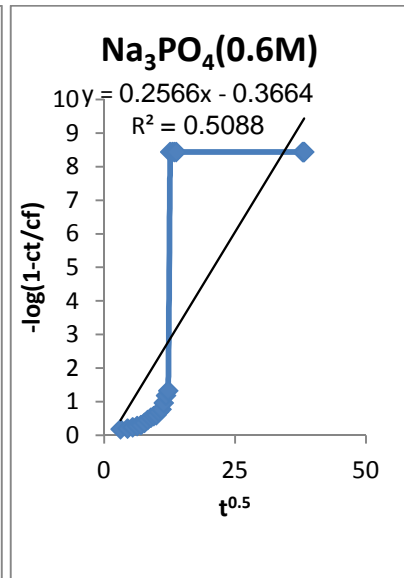
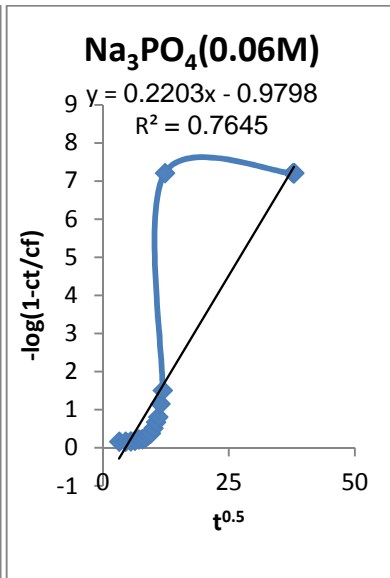
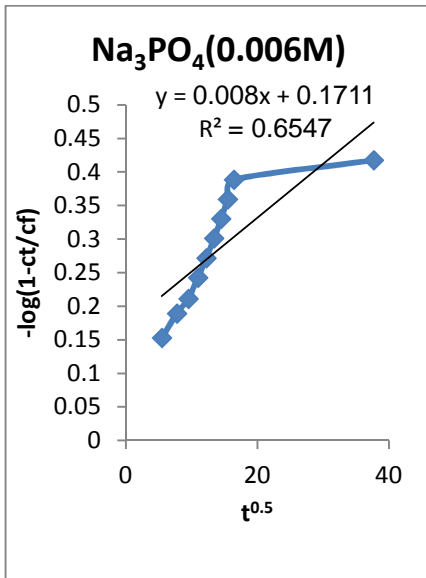
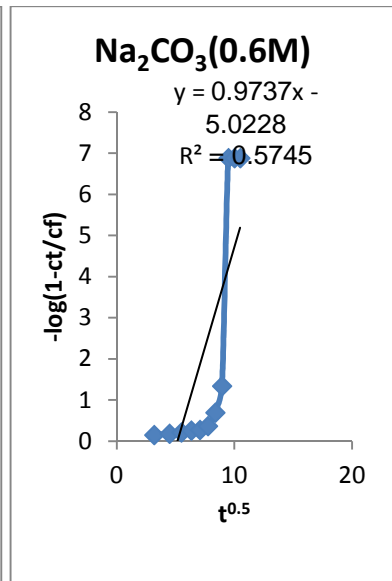
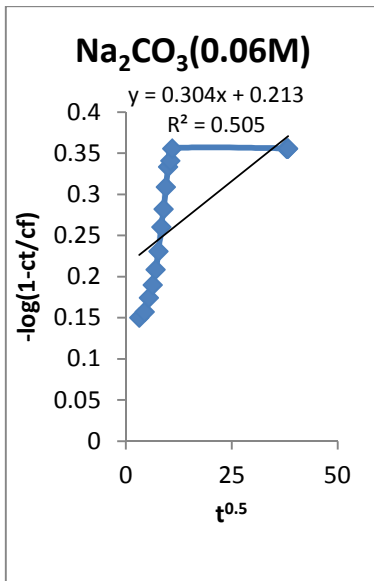
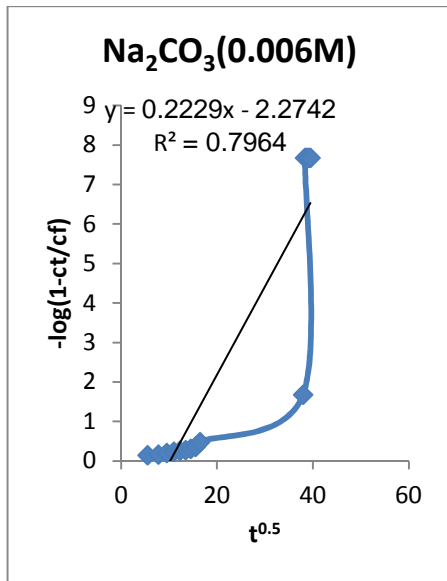
(30-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=2 للوسط المائي



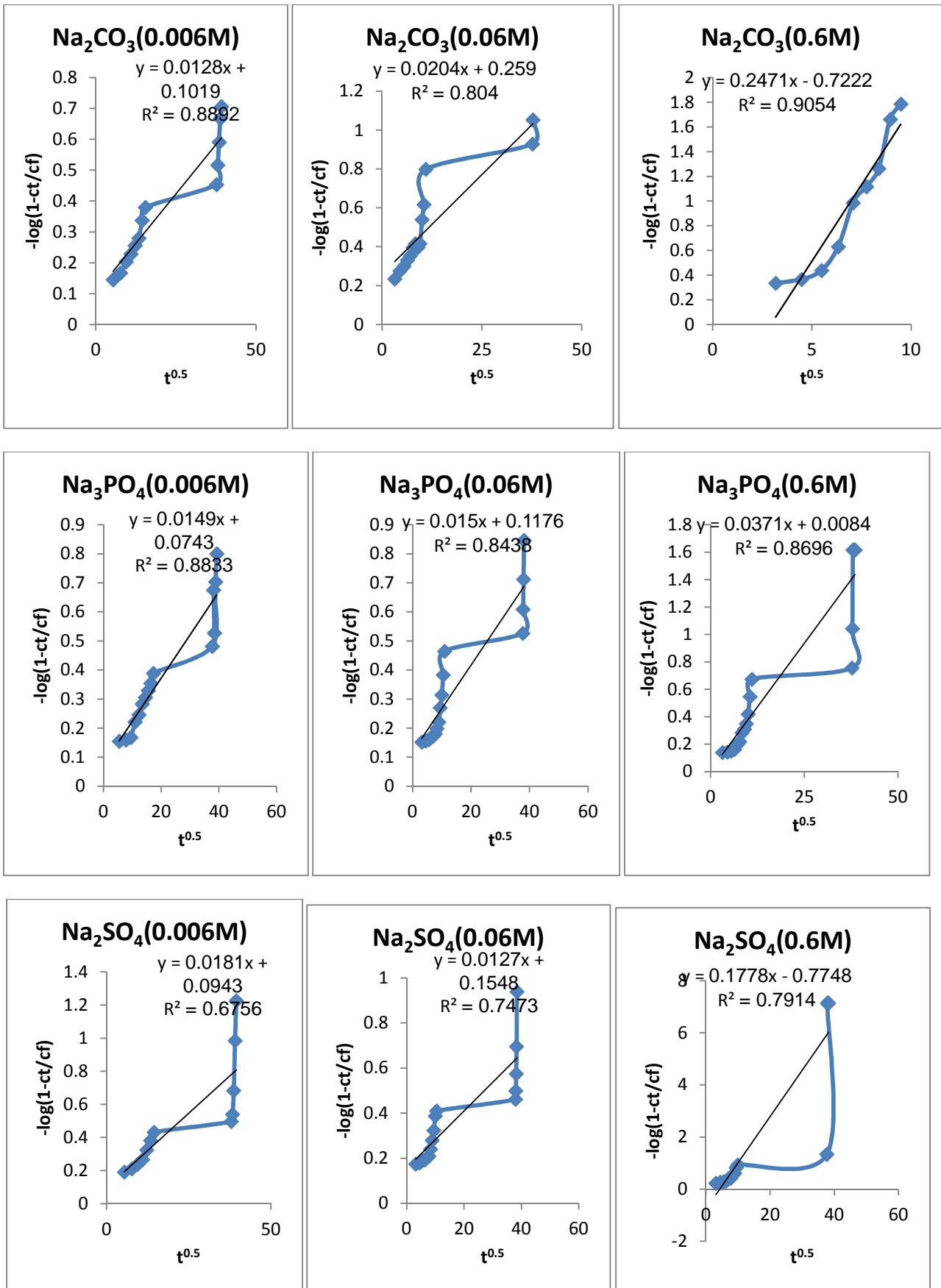
(31-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=2 للوسط الايثانولي



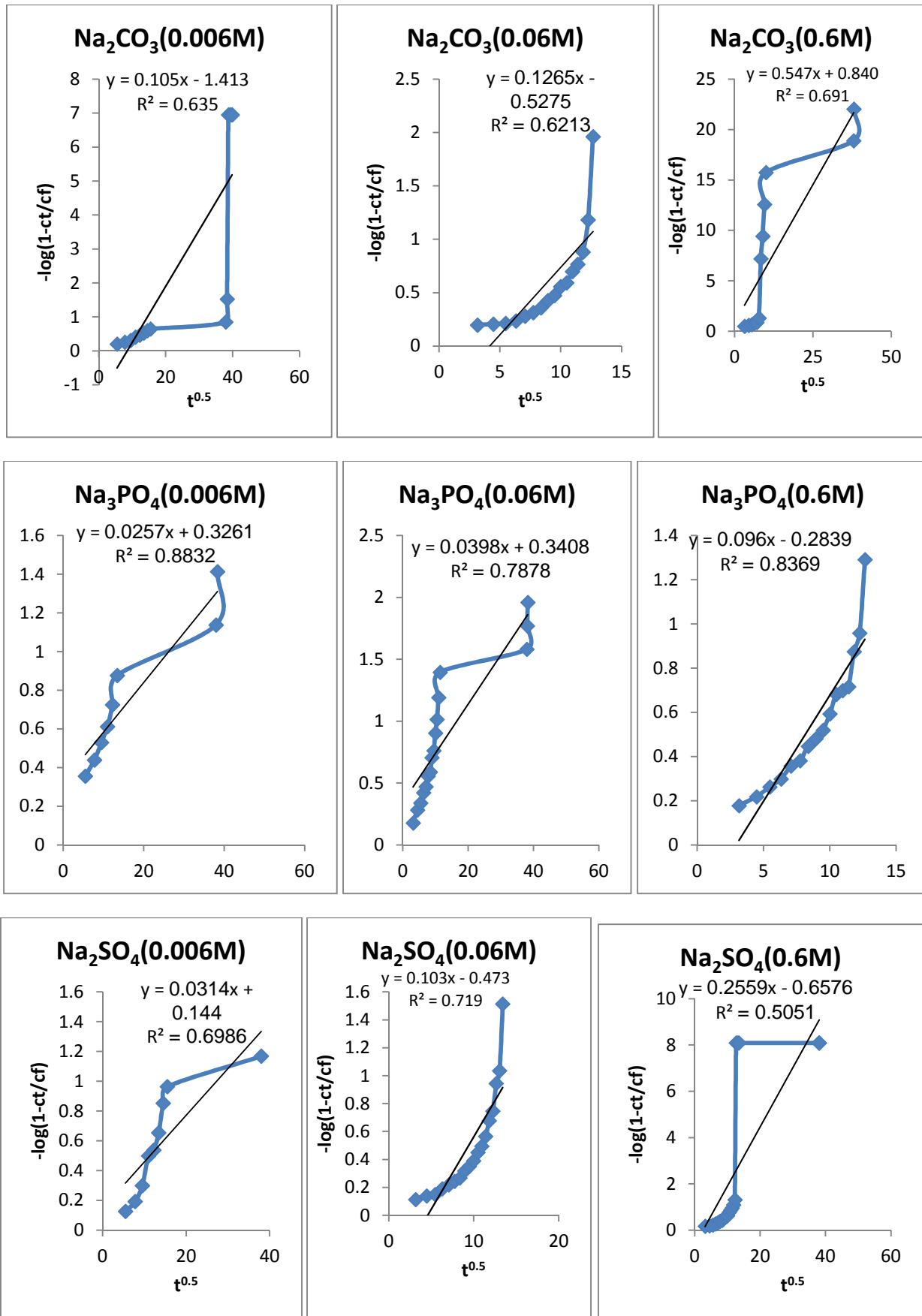
(32-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA-) عند R=3 للوسط المائي



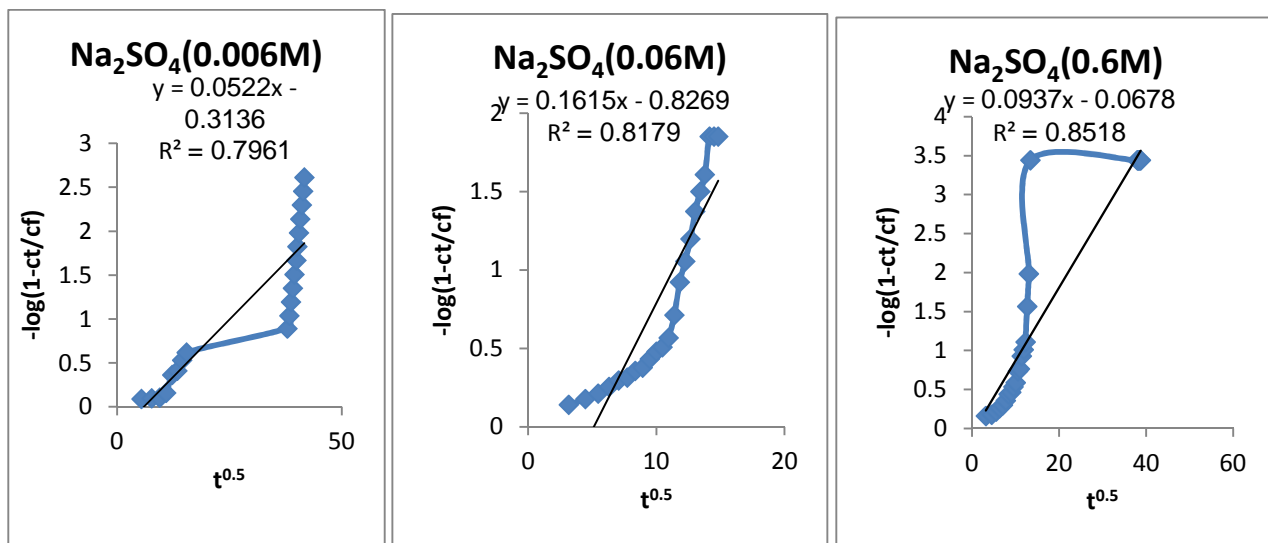
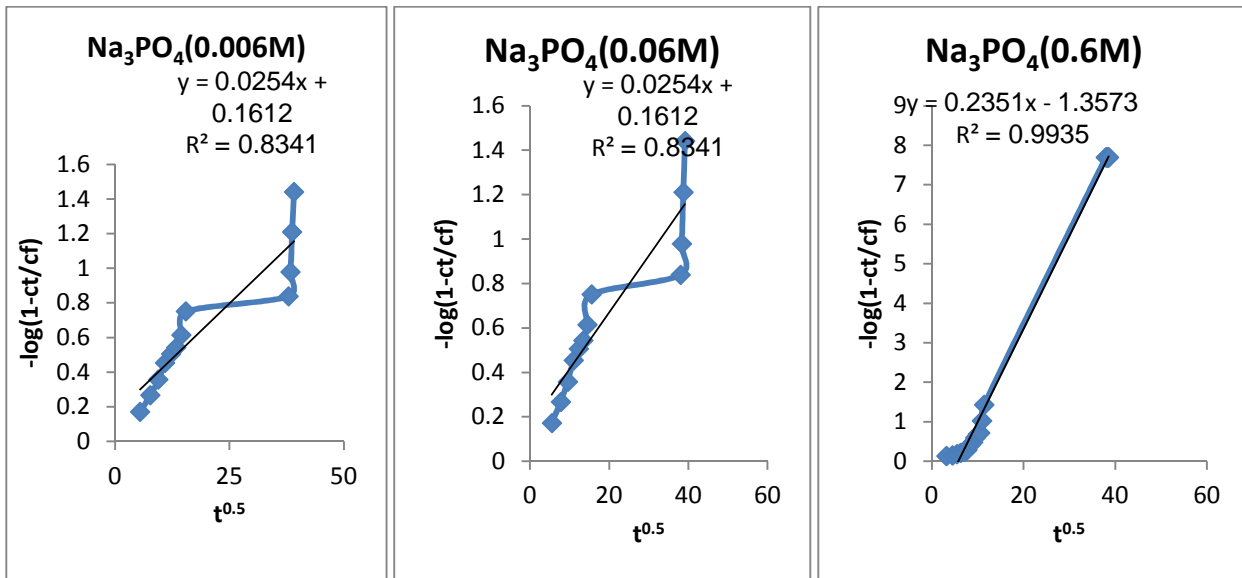
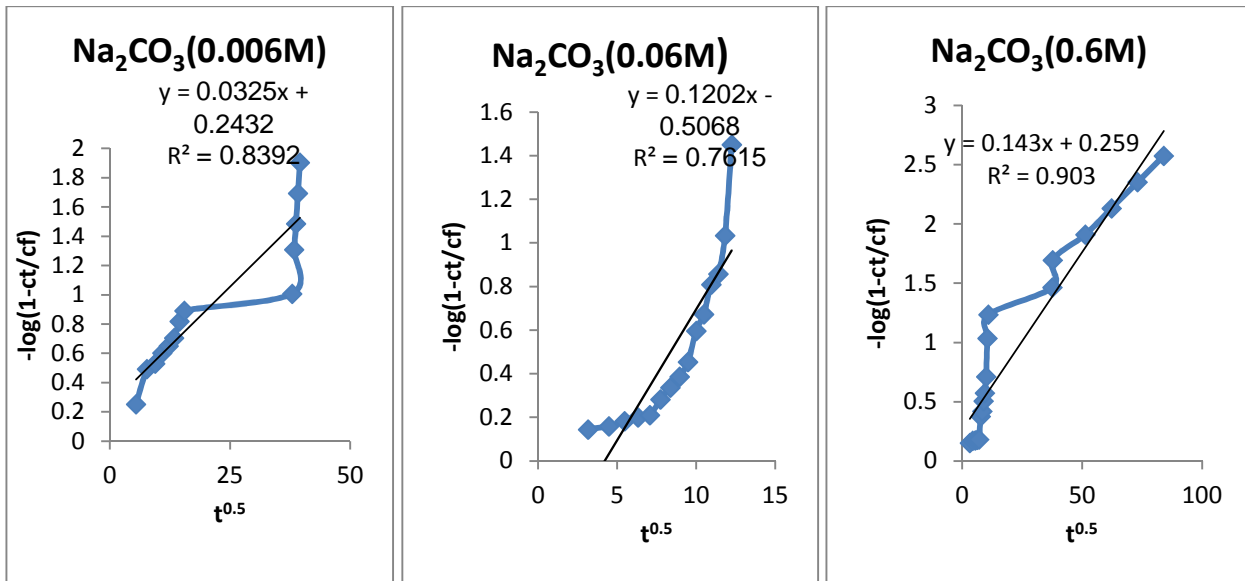
شكل (33-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=3 للوسط الايثانولي



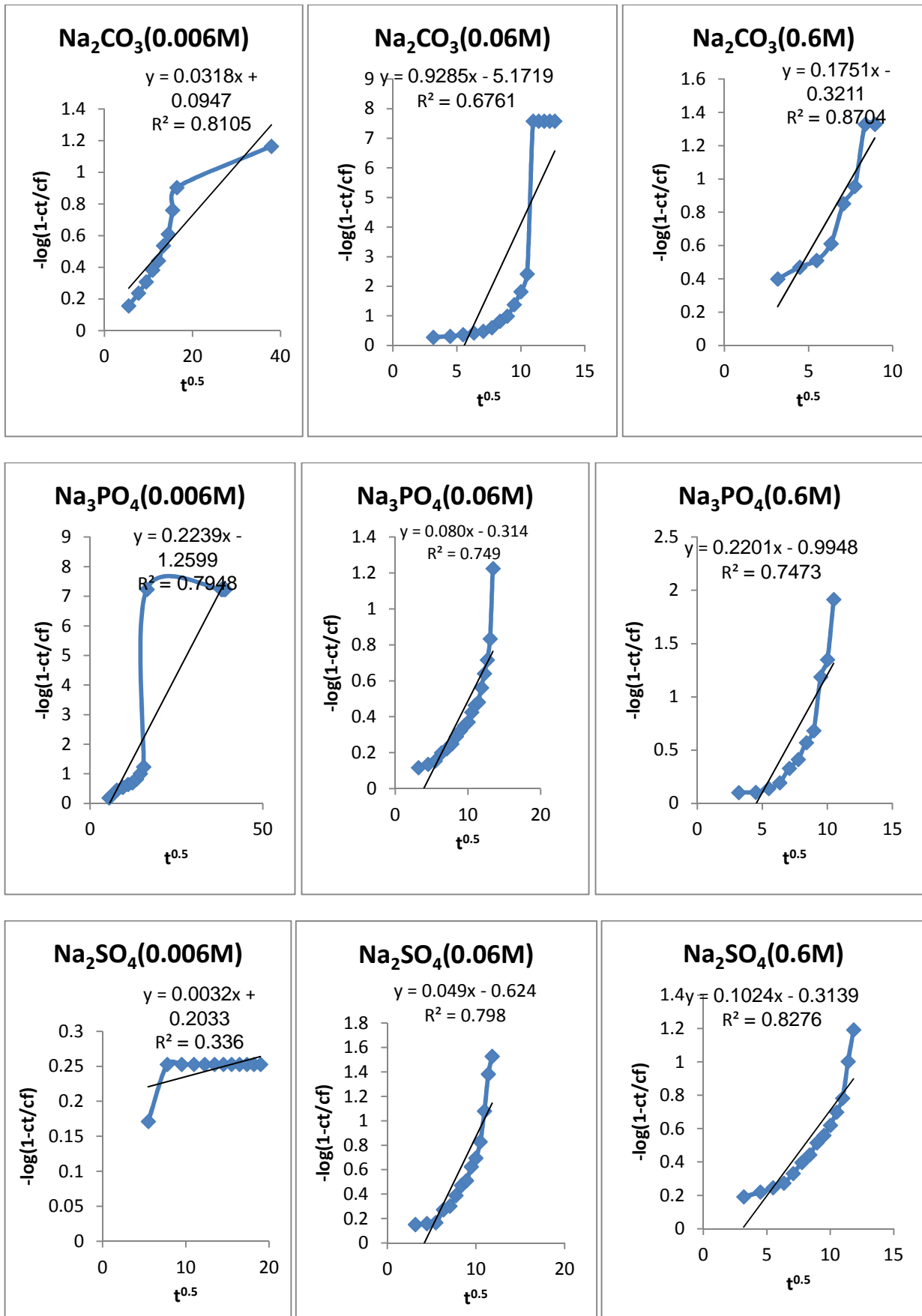
شكل (34-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA-) عند R=4 للوسط المائي



شكل (3-35) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=4 للوسط الايثانولي



شكل (36-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=5 للوسط المائي



شكل (37-3) يوضح سرعة التنافذ للانيون (IBA<sup>-</sup>) عند R=5 للوسط الايثانولي



R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	k <sub>d</sub> (min <sup>-0.5</sup> ) (IBA <sup>-</sup> )	R <sup>2</sup> (IBA <sup>-</sup> )
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.522781	0.847
		0.060	0.345450	0.766
		0.006	0.032242	0.666
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.398419	0.871
		0.060	0.333935	0.809
		0.006	0.041454	0.870
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.251027	0.739
		0.060	0.071393	0.681
		0.006	0.029939	0.854
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.893564	0.617
		0.060	0.274057	0.810
		0.006	0.075999	0.886
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.075999	0.811
		0.060	0.041454	0.850
		0.006	0.036848	0.843
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.041454	0.843
		0.060	0.050666	0.783
		0.006	0.046060	0.785
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.568841	0.905
		0.060	0.046060	0.804
		0.006	0.027636	0.889
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.085211	0.869
		0.060	0.034545	0.843
		0.006	0.032242	0.883
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.407631	0.791
		0.060	0.027636	0.747
		0.006	0.041454	0.675
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.329329	0.903
		0.060	0.276360	0.761
		0.006	0.073696	0.839
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.541205	0.993
		0.060	0.057575	0.834
		0.006	0.057575	0.834
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.214179	0.851
		0.060	0.370783	0.817
		0.006	0.119756	0.796

جدول (11-3) يوضح قيم ثابت سرعة التنافذ ( $k_d$ ) و ( $R^2$ ) للانيون المتحرر في الوسط المائي

R	Sample	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	k <sub>a</sub> (min <sup>-0.5</sup> ) (IBA <sup>-</sup> )	R <sup>2</sup> (IBA <sup>-</sup> )
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.246421	0.817
		0.060	4.147703	0.528
		0.006	0.135877	0.417
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.324723	0.720
		0.060	0.324723	0.720
		0.006	0.292481	0.979
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.248724	0.820
		0.060	0.032242	0.639
		0.006	0.041454	0.660
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	2.240819	0.574
		0.060	0.700112	0.505
		0.006	0.511266	0.796
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.589568	0.508
		0.060	0.506660	0.764
		0.006	0.018424	0.654
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.059878	0.804
		0.060	0.050666	0.785
		0.006	0.016121	0.458
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	1.259741	0.691
		0.060	0.290178	0.621
		0.006	0.241815	0.635
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.221088	0.836
		0.060	0.089817	0.787
		0.006	0.057575	0.883
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.587265	0.505
		0.060	0.237209	0.719
		0.006	0.071393	0.698
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.600	0.403025	0.870
		0.060	2.137184	0.676
		0.006	0.071393	0.810
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.600	0.506660	0.747
		0.060	0.184240	0.749
		0.006	0.513569	0.794
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.600	0.234906	0.827
		0.060	0.112847	0.798
		0.006	0.006909	0.336

جدول (12-3) يوضح قيم ثابت سرعة التنافذ ( $k_a$ ) و ( $R^2$ ) للانيون المتحرر في الوسط الايثانولي

ومن متابعة الرسوم بين  $t^{0.5}$  على المحور السيني و  $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$  على المحور الصادي كما في الأشكال (30-3) و (31-3) و (32-3) و (33-3) و (34-3) و (35-3) و (36-3) و (37-3) ، نلاحظ حصولنا على خط مستقيم نسبيا الذي ميله يساوي  $\frac{k_d}{2.303}$  ومنه نستخرج قيمة  $k_d$  وهو ثابت سرعة التنافذ والمدرجه في جدولين (11-3) و (12-3) ومنها نلاحظ مدى تأثير التنافذ على حركية التبادل الأيوني ومن خلال قيم  $R^2$  نستنتج وجود اعاقه نسبية لكلا الايونات سواء الداخلة منها او الخارجة اثناء عملية التبادل . ومن ثم يتضح بان للتنافذ المسامي تاثير على عملية التبادل الايوني ومن قيم  $R^2$  و  $k_d$  نستنتج ماياتي

- 1- سرعة التنافذ تتبع التسلسل التالي باختلاف الاوساط  $Na_2CO_3 > Na_3PO_4 > Na_2SO_4$
- 2- الانيون العضوي المتحرر من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تعاني اعاقه نوعا ما اكبر من في الوسط الايثانولي .

#### 1-4-1- الاستنتاجات :-

- 1- يمكن تحضير المركبات النانوية الهجينة وذلك باقحام منظم النمو IBA داخل طبقات المضيف الخارصين/ المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطرق عدة .
- 2- تم اختيار طريقة Ion exchange لما لها من ميزات منها الحصول على كمية كبيرة من الراسب إضافة الى أن دخول منظم النمو داخل الطبقات كان اكبر ما يمكن وذلك من متابعة قياس الامتصاص للراشح .
- 3- إن سمك طبقة IBA-LDH كان (8. 14 Å) بعد عملية الاقحام بينما كان سمك طبقة LDHs قبل الاقحام (7.60 Å) مما يشير الى نجاح عملية الاقحام وكذلك من خلال قياسات FT-IR .
- 4- إن النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي IBA<sup>-</sup> في المحاليل المائية المختلفة تزداد بزيادة تركيز المحلول المستخدم .
- 5- إن أعلى قيمة تحررية لمنظم النمو كانت في المحلول المائي لكاربونات الصوديوم مقارنة بالاوساط الاخرى.
- 6- إن حركية التبادل الايوني للانيون المتحرر من بين الطبقات المحضرة في وسط ايثانولي اسرع مقارنة بالمركبات المحضرة في وسط مائي .
- 7- إن زمن تحرر الايون في الوسط المائي أعلى مقارنة بالوسط الايثانولي .
- 8- تخضع حركية التبادل الايوني للرتبة الثانية الكاذبة.
- 9- إن افضل وسط لتحضير المركبات هو الوسط الايثانولي.
- 10- أفضل نسبة مولية كانت عند R=3 .
- 11- يمكن استخدام الطبقات كمواد حاملة لمنظمات النمو مما يقلل من مشاكل التلوث البيئي إضافة الى ان النبات يُفيد منها بصورة تدريجية ومن ثم يقلل من التأثير السلبي لهذه المنظمات على النبات إضافة الى قلة تسربها الى المياه الجوفية .
- 12- الطريقة المستخدمة غير مكلفة اقتصاديا وكذلك يمكن استخدام اكثر من منظم او مبيد وتحميله في أن واحد.
- 13- تم حساب حجم البلورة للمركب النانوي الهجين فكانت قيمته بمقدار (17.1 nm)

#### 4-2- التوصيات :-

- 1- اجراء دراسات حقلية يستخدم فيها منظم النمو المحمل على الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ومقارنتها مع منظم النمو المستخدم مباشرة للتربة .
- 2- يمكن استخدام هذه الطريقة في تحضير العقاقير الطبية وذلك لتقليل الاضرار الناجمة عن حفظها .
- 3- استخدام LDHs المحضر لاحتجاز الملوثات لما لها من مسامية عالية واستعمالها في تنقية المياه ، إضافة الى استخدامها في دراسات الامتزاز.

1. ع. درويش ، معالجة المياه ، ط. دار المعرفة ، دمشق 1997
2. L. Barreira, P. Lito, B.M. Antunes, M. Otero Z., Lin, J .Rocha, E .Pereira and A. Duarte, "Silva CM Effect of pH on cadmium (II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4", Chem. Eng., **J155(3)**: pp.728–735(2009).
3. V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos , " Adsorption , Ion Exchange and Catalysis Design Operations and Environmental Applications " , New York , 1<sup>st</sup> Ed , P. 38 , **253-263** (2006) .
4. O.Liebknicht , " Fabricaciion indstrial carbones sulfonados para descalcificacion del agua " U.S.Pat, **2, 060**, P.191 (1935) .
5. P.Smit, " Fabricaciion indstrial carbones sulfonados para descalcificacion del agua "U.S.Pat, **2,063** , P. 191 (1935) .
6. B.A. Adams and E.L. Holmes," Synthetic ion exchange resins " J.Soc. Chem. Ind., **54**, P 1, (1935).
7. J .Dranoff and L. Lapidus, "Equilibrium in ternary ion exchange systems", Ind. Eng. Chem., **49 (8)**: pp.1297–1302 (1957) .
8. K.A.Mauritz and R.B.Moore , "State of understanding of nafion". Chem. Rev, **104**: pp.4535–4585 (2004).
9. A.Zagorondni, "Ion exchange materials: properties and application. 1<sup>st</sup> ed Elsevier", Amsterdam (2006).
- 10.R.K. Nagarale, G.S. Gohil and V.K. Shahi, " Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes", Adv. Colloid Interface Sci **119**: pp.97–130(2006).
- 11.H .Strathmann , " Ion-exchange membrane separation processes. 1<sup>st</sup> ed Elsevier", Amsterdam(2004).
- 12.Y .Tanaka, "Ion exchange membranes: fundamentals and applications", 1<sup>st</sup> ed Elsevier, Amsterdam/ The Netherlands (2007).

- 13.A.A. Zagorodni , " Ion Exchange Materials Properties and Applications " , 1<sup>st</sup> Ed , Amsterdam, The Netherlands, P 2-4 , **9-11**, 221 (2007) .
- 14.Y.S. Ho and G . Mckay. "The kinetics of sorption of divalent metal ions on to sphagnum moss peat " , Water Res. ,**34** , PP. 735- (2000) .
- 15.S. Lagergran "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens" ,Handlingar, 24, P. 1 (1898) .
- 16.R. Bhaskar , R.S.R. Murthy, B.D. Miglani and K. Viswanathan , "Novel Method to evaluate diffusion controlled release of drug from resinate " , Int. J. Pharm ,**28** , P. 59 (1986) .
- 17.P. Nalawade , B. Aware , V.J. Kadam and R.S. Hirlekar, " Layered Double Hydroxide : A review " , J. Phys.E , **68** , p.267 (2009) .
- 18.M. I. Carretero " Clay minerals and their beneficial effects upon human health",Areview , Appl. Clay Sci., **1.21**, pp.155-163(2002).
19. S. Gago, M. Pilinger,T. M. Santos and I.S. Goncalves, "Zn-Al Layered double hydroxide pillared by different dicarboxylate anions", J. Ceram. -Silik., **4**, pp. 155-158 (2004).
- 20.T. Kameda, M. Saito and Y. Umetsu, "Preparation and Characterisation of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene isulphonateMaterials Transactions", Materials Transactions, **47**, No. **3**, pp. 923 - 930(2006).
- 21.A. Vaccari , " Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays", Cata.Today, **41**, pp. 53- 71(1998).
22. S. M. Sumari, Y. Yasin, Z. Hamzah , "ADSORPTION OF ANIONIC AMIDO BLACK DYE BY LAYEREDDOUBLE HYDROXIDE, ZnAlCO<sub>3</sub>-LDH "The Malaysian Journal of Analytical Sciences, **13** (1): pp. 120 - 128(2009)

23. M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu and J. C. Diniz da Costa, " Layered Double Hydroxides for CO<sub>2</sub> Capture: Structure Evolution and Regeneration" , Ind. Eng. Chem. Res, **45**, P. 7504 (2006) .
24. Z. Chang , D.G. Evansa, X. Duana, C. Vialc, J. Ghanbajad, V. Prevotb, M. de Royb and C. Foranob , " Synthesis of [Zn/Al–CO<sub>3</sub>] layered double hydroxides by a Co-precipitation method under steady-state conditions" ,J. Solid state. Chem. , **178** , P. 2766 (2005) .
25. Z.P Xu, G.S.Stevenson, C.Q. Lu, P.F.Bartlett and P. Gray, "Stable suspension of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solution". *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, pp. 36-37 (2006).
26. F. Malherbe, J. P. Besse, "Investigating the effects of Guest-Host Interactions on the Properties of Anion-Exchange Mg-Al Hydrotalcites", *J. Solid State Chem.*, **155(2)**, pp.332-341(2000).
27. M. Zammarano, S. Bellayer, J.W. Gilman, M. Franceschi, F. L. Beyer, R. H. Harris and S. Meriani, "Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing", *polym.*, **47**, pp.652-662(2006).
28. K.H. Goh , T.T. Lim and Z. Dong , " Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review " , Water Reseach , **42** , P 1343 (2008) .
29. F.Cavani, , F. Trifiro and A. Vaccari.. " Basic properties of Mg/Al layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxides, chloride and sulfonate anions " , *J. Inorg. Chem.* , **34**, P. 883, (1991) .
30. S. Aisawa, Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara and E. Narita , "Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction" , *Applied Clay Science* , **28** , P. 137 (2005).



31. K.H. Goh , T.T. Lim and Z. Dong , " Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review " , Water Reseach , **42** , P . 1343 (2008) .
32. P. Merced , "Layered double hydroxides and human health: An overview " , Applied Clay Science, pp. 103- 121 (2007).
33. Y. Kuang and L. Zhao , " Morphologies , Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/ Nanostructures " J. Mater.Res. , pp.5220-5235 (2010).
34. C. Bolognesi , " Genotoxicity of pesticides a review of human biomonitoring studies " Mutation Research, **543**, pp. 251-272 (2003) .
35. J.J. Ramsden " What is Nanotechnology? " , Nanotechnology Perceptions, **1**, P . 3 (2005) .
36. F. Torney , B. Trewyn, V. Lin, and K.Wang, "Mesoporous Silica Nano particles Deliver DNA and Chemicals into Plants." Nature Nanotechnology , **2** , PP. 295 (2007) .
37. D. Rathjen, L. Read, P. Binks, and B. Cornell , " Nanotechnology " , 1<sup>st</sup> ed ,Australian , P. 8 (2005) .
38. T. Hillie , M. Munasinghe , M. Hlope and Y. Deraniyagala , " Nano technology Water and Development " , Journal of Infectious Diseases, **187**, P. 19, (2003)
39. R. Feynman "There plenty of room at the bottom " Pasadena , **29** December (1959) .
40. م. ص. المعمار " ثقافة تكنولوجيا النانو " مؤسسة الوحدة للطباعة والنشر . (دمشق- سوريا)، 27 تموز 2010
41. K. E. Drexler " Engines of Creation the coming Era of Nanotechnology " Anchor Books ,(1986) .
42. م. م. س. صالح ، " تقنية النانو وعصر علمي جديد " ، جامعة الملك السعود 13 نيسان 2009

- 43.N. Taniguchi " On the basic concept of Nanotechnology ". Proc. Int Conf . Proc. Engng Tokyo , part II, Jap. Soc. Precision Engng (1974)
44. م. ش. الاسكندراني " تكنولوجيا النانو من اجل غدا افضل " مجلة عالم المعرفة العدد 374 , ابريل 2010
- 45.L. Jia and Y. Zhao and X. Liang, Fast evolving nanotechnology and relevant programs and entities in China, Nano Today, **6**, pp.6-11 (2011).
- 46.S.N. Pandey and B. K. Sinha, ( Plant Physiology ) , University of Kanpur ,pp. 425-432, (1987).
47. د. ف. عبد القادر و ف. عبد اللطيف و ا. شوقي و ع. ابو طحين و غ. الخطيب .. (علم فسيولوجيا النبات ) ،الجمهورية العراقية وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ص (252-248) 1982
48. س. ع. شلاهي، ض. م. مجيد وص. م حسن (اكتثار نبات الجربرا باستخدام تقنية زراعة .. الانسجة النباتية) مركز بحوث التقنيات الاحيائية / جامعة النهرين(2013) .
- 49.B. M. Phillip and I. S. Samuel , " High-Temperature Chemical and Microstructural Transformations of a Nanocomposite Organoceramic " , Chem. Mater., **7**, P. 454 (1995) .
- 50.V. Prevot, C. Forano and J. P. Besse, " Syntheses and Thermal and Chemical Behaviors of Tartrate and Succinate Intercalated Zn/Al and Zn/Cr Layered Double Hydroxides " , Inorg. Chem , **37**, P. 4293 (1998) .
- 51.M. Kaneyoshi and W. Jones, " Exchange of interlayer terephthalate anions from a Mg/Al layered double hydroxide: formation of

- intermediate interstratified phases ", Chem. Phys. Letters , **296**, P. 183 (1998) .
- 52.F. Millange, R. Walton and D. O'Hare , " Time-resolved in situ X-Ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg/Al-carbonate hydrotalcite-like compounds ", J. Mater. Chem., **10**, P. 1713 (2000) .
- 53.E. L. Crepaldi, P. C. Pavan and J. B. Valim, " Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt Formation" J. Mater. Chem., **10**, P. 1337 (2000) .
- 54.J. Olanrewaju, B.L. Newalkar, C. Mancino and S. Komarneni , "Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide " , Mater. Letters , **45**, P. 307 (2000) .
- 55.S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu and E. Narita , " Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Co-precipitation " , J.Sol. Stat. Chem. , **162**, P. 52 (2001) .
- 56.M. Rafael , C. Herosian, M. J. Carrizosa, and J.Cornejo" Inorganic and Organic Clays as Carriers for Controlled Release of the Herbicide Hexazinone" , J. Agric. Food Chem. , **50**, P. 2324 ( 2002) .
- 57.Z. Chang , D.G. Evansa, X. Duana, C. Vialc, J. Ghanbajad, V. Prevotb, M. de Royb and C. Foranob , " Synthesis of [Zn/Al–CO<sub>3</sub>] layered double hydroxides by a Co-precipitation method under steady-state conditions" ,J.Sol. Stat. Chem. , **178** , P. 2766 (2005) .
- 58.A. Legrouri, M. Lakraimi, A. Barroug, A. De Roy and J.P. Besse "Removal of the herbicide 2,4- dichlorophenoxyacetate from water to zinc/aluminum–chloride layered double hydroxides" , Water Research , **39**, P. 3441 (2005) .

- 59.S . Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malag`u, B. Vendemiati and M.C. Carotta , " Synthesis and characterisation of gas sensor materials obtained from Pt/Zn/Al layered double hydroxides " , Sensors and Actuators SNB , **9339**,P. 1 (2006).
- 60.L. P. Cardoso and J. B. Valim , " Study of acids herbicides removal by calcined Mg/Al-CO<sub>3</sub>-LDH" , J.Phys. Chem. Sol. , **67**, P. 987 (2006) .
- 61.T. Kameda, M. Saito and Y. Umetsu " Preparation and Characterisation of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate, Mater. Transactions", **47(3)** , pp. 923 -930(2006) .
- 62.J. Plank, Z. Dai, P.R. Andres , Preparation and characterization of new Ca–Al–polycarboxylate layered double hydroxides , Mater. Letters ,**60** ,pp.3614–3617(2006).
- 63.Y. Tian, G.Wang, F, Li and D. G. Evans , "Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni/Fe layered double hydroxide material " Mater. Letters , **61**, P. 1662 (2007) .
- 64.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" , J.I Haza.Mat. ,**182** , P. 563 (2007) .
- 65.M. M. Mdajat, K. Yusoff and M. Z. Bin Hussein "Synthesis of Glutamate/Zinc/Aluminium-LayeredDoubleHydroxide Nanobiocomposites and Cell Viability Study" Current Nanoscience , **6** , P. 391 (2008) .

66. J. Wang , Q. Liu , G. Zhang , Z. Li , P. Yang , X. Jing , M. Zhang , T. Liu and Z. Jiang " Synthesis, sustained release properties of magnetically functionalized organic–inorganic materials: Amoxicillin anions intercalated magnetic layered double hydroxides via calcined precursors at room temperature " *Sol. State Scie.* ,**11**, P.1597 (2009).
67. G. Guadalupe, J. E. Ferreira, W. H. Schreiner and F. Wypych, "Intercalation of an oxalatoxonioobate complex into layered double hydroxide and layered zinc hydroxide nitrate" , *J. Colloid and Interf. Scie.* , **330** , P. 352 (2009) .
68. R. Roto, F. Nindiyasari and I. Tahir, Removal of Hexacyanoferrate(II) Using Zn-Al-Oac Hydrotalcite as an Anion Exchanger , *J. Phys. Scie.*, **20(2)**, pp.73–84 (2009).
69. M.S. Gasser , " Inorganic layered double hydroxides as ascorbic acid (vitamin C) delivery system—Intercalation and their controlled release properties", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **73**, pp.103–109 (2009).
70. 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** , P. 199 (2010) .
71. K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, A. Kareiva, " Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures", *cent. Eur. J. Chem.* **9(2)** , pp. 275-282 (2011).
72. Y. Noory, " synthesis and characterization of nanohybrid compounds and kinetic controlled release study of 2,4- Dichlorophenoxy acetate and 4- chloro phenoxy acetate from Zinc/ Aluminum layered double

- hydroxide by direct ion exchange method", MS.C thesis college of science- University of Karbala (2011).
- 73.M.Adnan M., " Prepration and characterization of Ni/ Al nanohybrid with folic acid and suggestion equation to evaluate the diffusion of the active agent", MS.C thesis college of science- University of Karbala (2012).
- 74.R. Rosa, C. Leonelli, " Microwave-assisted Melt Reaction Method for the Intercalation of Carboxylic Acid Anions into Layered Double Hydroxides", J. Micro. Power Electromagn. Ener., **47** (1), pp. 12-23 (2013).
- 75.C. Nyambo, P. Songtipya, E. Manias, M.Maria ,J.Gascoc and C. Wilkie , " Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS", J. Mater. Chem., **18**, pp. 4827–4838 (2008).
- 76.F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. ChauvieÁre, C. Forano\* and J. Pierre Besse, " Delamination and restacking of layered double hydroxides ", J. Mater. Chem., **11**,pp. 105-112(2001)
- 77.M. Ibrahim, A. Nada and D.L. Kamal, " Density funactional theory and FTIR Spectroscopic study of carboxyl group", Appl. Phys., **43**, pp.911-917 (2005).
- 78.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**, P .771 (2000).
79. I. F. Alexa, R.F. Popovici, M.Ignat E. Popovici and V.A.Voicu, "Nano- toxic nanocomposite containing captopril intercalated into green inorganic carrier", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures , **6** , pp.1091-1101 (2011).

*References* ..... المصادر

- 80.L. M. Ahmed, "Enhanced photocatalytic Active of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Metal Department", ph . D thesis college of science- University of Babylon (2013).

# *Abstract*

Soil Pollution by growth regulators or other pollutants then poured in to ground water is consider as the most important reasons that affects on human health. To control this problem we synthesis nano hybrid compounds through intercalation of (Indole butyric acid) inside Zinc/Aluminum layers double hydroxide by using direct ion exchange method. Then control the rate release of this anionic in to aqueous solution as carbonate, phosphate and sulphate for different concentration by using direct ion exchange method . This layers have high ability to anionic exchange prison this anionic among its layers then control rate release in to specific liquids.

They had character this compounds by X-Ray powder diffraction used Bragg law to measure the : (d) , Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and (SEM) there techenque were proved the nano hybrid formation .

The results showed the release of nano hybrids to specific liquids in diffierent concentration as well as diffierent acid functions by direct ion exchange method. It was found to be contorted by parabolic diffusion at the beginning of the process. On the other hand , the whole process is followed by pseudo-second order rate expression according to Lagregrans equation .

It has been studied the percentage of rate release for anionic (IBA<sup>-</sup>) from Zinc/Aluminum layers double hydroxide .

The results were as follows :



\_ High percentage of release in different liquid follows this arrangement :



\_ High percentage of release in different concentration to the same liquid follows this arrangement :

$$0.600 > 0.060 > 0.006$$

The effects clarified that the kinetic ion exchange for the number of percentage release to anionic ( $\text{IBA}^-$ ) from the layers of nano hybrid compound that synthesis in present ethanol is being faster than other nano hybrid compound synthesis in present watery if show nano hybrid compound synthesis in watery parabolic diffusion from other nano hybrid compound synthesis in ethanol and the release time higher nano hybrid compound synthesis in watery is higher than nano hybrid compound synthesis in ethanol.

**Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
& Scientific Research  
University of Kerbala  
College of Science / Department of Chemistry**



**Synthesis and Characterization of Nano hybrid Compounds and  
Kinetic Controlled Release Study for regulator growth Andole  
Butyric Acid From Zinc/Aluminum Layered Double Hydroxide**

**A Thesis Submitted to**

**Council of college of Science–University of Kerbala**

**In Partial Fulfillment of Requirements for the Degree of Master of  
Science in Chemistry**

**By**

**Zainab Abd-alameer Hussain**

**B. SC. In Chemistry 2007 University of Kerbala**

**Supervisor**

**Prof. Dr. Saleh Mahdi Hadawi**

**2014 A.D**

**1436 A.H**