

﴿ تحضير و تشخيص المركبات النانوية الهجينة و دراسة حركية السيطرة

علمي محرر ٤,٢ - ثنائي كلورو و ٤ - كلورو فينو كسي خلات مزين

طبقات الخارصين / المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة التبادل

﴿ الأيوني المباشر ﴾

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

تقدمت بها

يسر نوري عبد الأمير

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة كربلاء 2008

بإشراف

أ.م.د. عباس مطرود باشي

أ.د. صالح مهدي حداوي

٢٠١١ م

١٤٣٢ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَقُلْ رَبِّ ادْخُلْنِيْ مَدْخَلَ صَدَقَةٍ وَّ

اُخْرِجْنِيْ مَخْرَجَ صَدَقَةٍ وَاَجْعَلْ لِّيْ مِنْ

لَدُنْكَ سُلْطٰنًا نَّصِيْرًا ﴿١٠٠﴾ ﴿١٠٠﴾

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيْمِ

الإسراء (٨٠)

الإهداء

إلى من هو سراج أمتينبينا محمد (ص)

إلى من تطهرت بدمه ارض كربلاءالأمام الحسين (ع)

إلى من رسم لي طريقي.....والذي الحبيب(طيب الله ثراه)

إلى من دعائها توفيقى.....والدتي الحبيبة

إلى من يشد أزرى في محنتي أخوتي

إلى من ساهم في صعودي إلى سلالم العلا.....أساتذتي

إلى من هون عليـة دربيزميلاتي وفقهن الله

إلى كل القلوب المخلصة التي قدمت لي يد العون والمساعدة

يسر

﴿ الشكر والامتنان ﴾

بسم الله الرحمن الرحيم

((ولئن شكرتم لازيدنكم))

صدق الله العلي العظيم

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد واله الطيبين الطاهرين . لا يسعني وأنا انهي رسالتي هذه إلا أن أحمد الله (ﷻ) على كرمه وفضله وإحسانه في إتمام هذا العمل , وأتقدم بجزيل شكري وتقديري لأستاذي المشرفين على البحث الأستاذ الدكتور صالح مهدي حداوي والأستاذ المساعد الدكتور عباس مطرود باشي لاقتراحهما موضوع البحث و لأشرفهما على الرسالة و لأرائهما التي أغنت محتواها العلمي ، أسأل الله أن يجزيهما عني خير جزاء مع تمنياتي لهما دوام الموقفية والعطاء المستمر .

و أتقدم بخالص الشكر والامتنان إلى عمادة كلية العلوم و رئاسة قسم الكيمياء و أساتذتي الأفاضل الذين لم يبخلوا علي بإرشاداتهم القيمة و اخص منهم بذكر الأستاذ تائر مهدي و الست لمي مجيد و الأستاذ احمد فاضل وفقهم الله جميعاً .

و أقدم شكري ايضاً إلى جميع منتسبي قسم الكيمياء لما أبدوه لي من مساعدة و اخص منهم بالذكر الأستاذ ساجد مقصد و الأستاذ إحسان مهدي والأستاذ سعد ياسر .

و أتقدم بفائق الشكر والامتنان إلى عمادة كلية الصيدلة الدكتور الفاضل صاحب علي الاطرقجي و رئيس فرع الكيمياء الصيدلانية الدكتور الفاضل عبد الباري مهدي كما أتقدم بشكري إلى جميع أساتذة كلية الصيدلة و معيديها و اخص منهم بالذكر الأستاذ الدكتور احمد شهاب و الدكتور إبراهيم صالح و الست أرجوان عبد الجبار و الست وئام علي و الست لمياء صالح و الست زينب عبد الأمير لما قدموه من عون و مساعدة و توفير الأجهزة الضرورية لإكمال البحث جزأهم الله عني كل خير .

و أتقدم بالشكر و الامتنان إلى البروفسور Zobir في قسم الكيمياء جامعة تيرا في ماليزيا لمساعدته في إجراء قياسات X-Ray diffraction و TG-DTG و FT-IR .

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

وخالص الوفاء و الامتنان إلى أسرتي و خاصة والدتي التي ساندتني و تحملت أعباء كثيرة من اجل إن توفر لي الجو المناسب للدراسة و البحث .

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

يسر

أقرار المشرفين

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

التوقيع :

التوقيع :

المشرف : د. عباس مطرود باشي

المشرف : د. صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / ٢٠١١

التاريخ : / / ٢٠١١

أقرار رئيس لجنة الدراسات العليا و رئيس القسم

بناءً على التوصيات المتقدمة من المشرفين أشرح هذه الرسالة للمناقشة .

رئيس لجنة الدراسات العليا و رئيس القسم

التوقيع :

الاسم : د. علاء فراك حسين

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / ٢٠١١

أقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير المسومة :

تحضير و تشخيص المركبات النانوية الهجينة و دراسة حركية السيطرة على تحرر ٢ , ٤ - ثنائي كلورو و ٤ - كلورو فينوكسي خلات من بين طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة التبادل الأيوني المباشر

التي تقدمت بها الطالبة يسر نوري عبد الأمير عباس قد جرى تقويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د . مكي محي عيدان الكلابي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية

التاريخ : / / ٢٠١١

أقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير المسومة :

تحضير و تشخيص المركبات النانوية الهجينة و دراسة حركية السيطرة على تحرر ٢ , ٤ - ثنائي كلورو و ٤ - كلورو فينوكسي خلات من بين طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بطريقة التبادل الأيوني المباشر

التي تقدمت بها الطالبة يسر نوري عبد الأمير عباس قد جرى تقويمها علميا بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د . عبد الله محمد علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات

التاريخ : / / ٢٠١١

أقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه بعد أطلاعنا محتويات الرسالة المقدمة من قبل الطالبة (يسر نوري عبد الأمير) وبعد مناقشتنا العلنية للطالبة فيما يتعلق بمحتويات الرسالة وما حولها في تاريخ ٢٢ / ٣ / ٢٠١١ وجدنا أن الرسالة جديرة بالقبول بتقدير (أمتياز) لنيل درجة الماجستير في الكيمياء الفيزيائية .

رئيس اللجنة

التوقيع

الاسم : د. فلاح حسن حسين

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة بابل

التاريخ : / / ٢٠١١

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : أيمن طالب كريم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١١

عضو اللجنة

التوقيع

الاسم : د. حميدة عيدان سليمان

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية التربية / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١١

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : عباس مطرود باشي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١١

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : صالح مهدي حداوي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١١

مصادقة عمادة كلية العلوم

أصادق على ماجاء في أقرار لجنة المناقشة أعلاه

التوقيع :

الاسم : د. عامر عبد الأمير محمد علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : / / ٢٠١١

الخلاصة

أن تلوث التربة بمبيدات الأدغال الفينوكسية أو غيرها من الملوثات ومن ثم تسربها إلى المياه الجوفية يعد من الأسباب المهمة التي تؤثر على صحة الإنسان ولحد من هذه الظاهرة تم تحضير مركبات نانوية الهجينة من خلال إقحام مبيدات الأدغال الفينوكسية ٤,٢ - ثنائي كلورو و ٤ - كلورو فينوكسي خلات داخل طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باستخدام طريقة التبادل الأيوني غير المباشر ومن ثم السيطرة على سرعة تحرر هذه الأيونات السالبة إلى الأوساط المختلفة مثل الكربونات و الفوسفات و الكلوريدات 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.

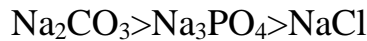
تم تشخيص هذه المركبات من خلال عدة تقنيات منها تحليل حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction) وذلك باستخدام قانون براك لإيجاد قيمة سمك الطبقة قبل وبعد عملية الإقحام , ودرست أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لكل من المبيدات الفينوكسية والطبقات ثنائية الهيدروكسيد والمركبات النانوية الهجينة والمقارنة بينها للتأكد من حصول عملية الإقحام وتكوين المركبات النانوية الهجينة العضوية - اللا عضوية , كما درس التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة لمعرفة التغيرات في وزن هذه المركبات عند تسخينها لمدى معين من درجات الحرارة .

تمت دراسة حركية تحرر كلا الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) بالاستعانة بمعادلات Lagregran خلال أوساط مختلفة (Na₂CO₃ و Na₃PO₄ و NaCl) وبتراكيز مختلفة (0.05 و 0.005 و 0.5) وأيضا درست تأثير الدوال الحامضية المختلفة (pH = ٤ و ٦ و ٨ و 13.5) على حركية التحرر بطريقة التبادل الأيوني المباشر وقد بينت هذه الدراسة بأن حركية التحرر تخضع للرتبة الثانية الكاذبة وأن هنالك اعاقه عند بداية تحرر كلا الأنيونين خلال الأوساط والتراكيز المختلفة وكذلك خلال دوال حامضية مختلفة .

تمت دراسة النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين 2,4-D و 4-CPA من بين طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد وكانت النتائج كما يلي :-

أن أعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر تكون عند 2,4-D مقارنة بـ 4-CPA

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



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

أن أعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين باختلاف الدوال الحامضية نجدها عند $\text{pH}=13.5$ أما عند ٨ و ٦ و ٤ $\text{pH} =$ فتكون قيمها متقاربة نوعاً ما وهذا يشير الى أن الأوساط القاعدية القوية هي الأكثر ملائمة لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة .

أظهرت النتائج أن حركية تحرر كلا الأنيونين 2,4-D و 4-CPA من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي تكون أسرع مقارنة بحركية تحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي إذ لوحظ أن هذه المركبات تعاني أعاقاً أعلى من المركبات المحضرة في وسط أيثانولي وأن زمن التحرر لكلا الأنيونين في المركبات المحضرة في وسط مائي تكون أعلى مقارنة بالمركبات المحضرة في وسط أيثانولي

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الأول: المقدمة		
١	مقدمة عامة	1-1
١	ظاهرة التبادل الأيوني	2-1
١	التبادل الأيوني	1-2-1
٢	نبذة تاريخية	2-2-1
٣	مواد التبادل الأيوني	3-2-1
٥	تطبيقات عملية التبادل الأيوني	4-2-1
٦	حركات التبادل الأيوني	5-2-1
٩	مبيدات الأدغال	3-1
٩	المبيدات غير الانتقائية	1-3-1
١٠	المبيدات الانتقائية	2-3-1
١١	تجزئة 2,4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D)	3-3-1
١٣	منظمات النمو النباتية	4-1
١٤	تجزئة 4-Chloro phenoxy acetic acid (4-CPA)	1-4-1
١٥	التلوث بمشتقات كلورو فينوكسي حامض الخليك	5-1
١٦	تقنية النانو	6-1
١٧	تاريخ النانو	7-1
١٨	مركبات النانو	8-1
١٩	الطبقات ثنائية الهيدروكسيد	9-1
٢٨	الهدف من البحث	10-1

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الثاني :- الجزء المائي وتشخيص المركبات		
29	الأجهزة	1-2
30	المواد الكيميائية	2-2
31	تحضير المركبات النانوية الهجينة	3-2
31	تحضير مزيج النسب المولية من الملح من $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ / $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ في وسطين الأول كحولي والثاني مائي	1-3-2
31	تحضير المحلول المزيج من 2,4-D و 4-CPA	2-3-2
٣٢	طريقة تحضير المركبات النانوية	3-3-2
35	تحضير المحاليل القياسية	4-2
٣٦	تعيين منحني المعايرة	5-2
٣٧	دراسة تحرر مبيدات الأدغال الفينوكسية	6-2
٣٧	الدراسات الحركية	7-2
٣٧	دراسة النسبة المئوية لتحرر (2,4-D) و (4-CPA) من بين طبقات المركب (DCPA-Zn/Al-LDH)	8-2
٣٨	طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)	9-2
٣٩	طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	10-2
٣٩	طيف الأشعة تحت الحمراء لمبيدات الأدغال الفينوكسية (2,4-D) و (4-CPA)	1-10-2
٤١	طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/ألومنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-NO ₃ -LDH)	2-10-2
٤١	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية الهجينة (DCPA-Zn/Al-LDH)	3-10-2
٤٥	التحليل الحراري (TG) و (DTG)	11-2
٤٥	التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط كحولي	1-11-2
٤٩	التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي	2-11-2

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الثالث :- النتائج والمناقشة		
٥٣	دراسة النسبة المئوية لتحرر 2,4-D و 4-CPA من طبقات المركبات النانوية الهجينة DCPA-Zn/Al-LDH	1-3
٥٩	تأثير تغير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لتحرر	2-3
٦٣	حركيات التبادل الأيوني	3-3
٨١	تأثير تغير الدوال الحامضية على سرعة حركية التبادل الأيوني	4-3
٩١	تأثير سرعة التنافذ في عملية التبادل الأيوني	5-3
٩٨	تأثير تغير الدالة الحامضية على سرعة تنافذ كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة	6-3
الفصل الرابع :- الاستنتاجات والتوصيات		
١٠٣	الاستنتاجات	1-4
١٠٥	التوصيات	2-4
١٠٦	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
٣٠	المركبات الكيميائية المستعملة	1-2
٣٤	قيم X و $(1-X)$ و (عدد المراكز الفعالة) في الطبقات ثنائية الهيدروكسيد	2-2
٣٩	الحزم المميزة ومواقعها لـ 2,4-D و 4-CPA	3-2
٤٢	الحزم المميزة ومواقعها للطبقات والمركبات النانوية الهجينة	4-2
٤٦	قيم درجات الحرارة البدائية (T_i) والنهائية (T_f) والقصوى (T_{pe}) وكذلك قيم الخسارة في وزن المركبات المحضرة في وسط كحولي باختلاف درجات الحرارة	5-2
٥٠	قيم درجات الحرارة البدائية (T_i) والنهائية (T_f) والقصوى (T_{pe}) وكذلك قيم الخسارة في وزن المركبات المحضرة في وسط مائي باختلاف درجات الحرارة	6-2
٥٢	المقارنة بين المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط كحولي و المحضرة في وسط مائي من حيث درجة تفككها	7-2
٥٧	قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي وقيم زمن التحرر باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية	1-3
٥٨	قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي وقيم زمن التحرر باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية	2-3
٦٢	قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي وقيم زمن التحرر باختلاف الدوال الحامضية	3-3
٦٦	قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي وقيم زمن التحرر باختلاف الدوال الحامضية	4-3
٦٧	قيم (K_0 و r^2) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة	5-3
٦٨	قيم (K_0 و r^2) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة	6-3

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
7-3	قيم (K_1 و r^2) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة	١٣
8-3	قيم (K_1 و r^2) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة	١٤
9-3	قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة	١٩
10-3	قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة	١٠
11-3	قيم (K_0 و r^2) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة	١٤
12-3	قيم (K_0 و r^2) لمعادلة اللرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة	١٤
13-3	قيم (K_1 و r^2) لمعادلة اللرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة	١٧
14-3	قيم (K_1 و r^2) لمعادلة اللرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة	١٧
15-3	قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة	٩٠
16-3	قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة	٩٠

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
17-3	قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط والتراكيز الابتدائية المختلفة	٩٦
18-3	قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط والتراكيز الابتدائية المختلفة	٩٧
19-3	قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني عند الدوال الحامضية المختلفة	١٠١
20-3	قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني عند الدوال الحامضية المختلفة	١٠١

قائمة الأشكال

الصفحة	مواصفات الشكل	رقم الشكل
٢٠	مقارنة بين طبقات الـ (brucite) (a) والطبقات ثنائية الهيدروكسيد (b)	1-1
20	يبين تطبيقات الطبقات ثنائية الهيدروكسيد في العديد من المجالات	2-1
٣٣	رسم توضيحي باستخدام برنامج (chem. Office) لعملية استبدال ايون النترات بكلاً الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) داخل طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد	1-2
٣٣	شكل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) (المركبات النانوية الهجينة)	2-2
٣٦	منحني المعايرة لمحلول الأنيون (4-CPA)	3-2
٣٦	منحني المعايرة لمحلول الأنيون (2,4-D)	4-2
٣٨	أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقة ثنائية الهيدروكسيد (LDH) و 2,4-D-Zn/Al-LD و 4-CPA-Zn/Al-LDH و DCPA-Zn/Al-LDH	5-2
40	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمبيدات الفينوكسية (4-CPA) و (2,4-D)	6-2
4٤	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية الهجينة والطبقة ثنائية الهيدروكسيد	7-2
٤٨	منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط كحولي (DCPA-Zn/Al=2 LDH و (DCPA-Zn/Al=3 و LDH) و (DCPA-Zn/Al=4LDH)	8-2
٥١	منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي (DCPA-Zn/Al=2LDH و (DCPA-Zn/Al=3 LDH) و (DCPA-Zn/Al=4LDH)	9-2
٥٤	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي والمتحرر عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .	1-3
٥٤	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي والمتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .	2-3

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٥٥	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنبيوتين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثنولي والمتحرر عند الوسط المائي لكوريد الصوديوم .	3-3
٥٥	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنبيوتين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .	4-3
٥٦	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنبيوتين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .	5-3
٥٦	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنبيوتين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الوسط المائي لكلويد الصوديوم .	6-3
٦٠	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنبيوتين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثنولي والمتحرر عند الدوال الحامضية المختلفة .	7-3
٦١	النسبة المئوية لتحرر كلا الأنبيوتين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثنولي والمتحرر عند الدوال الحامضية المختلفة .	8-3
٦٤	معادلة Lagergran للرتبة الصفيرية لكلا الأنبيوتين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثنولي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	9-3
٦٤	معادلة Lagergran للرتبة الصفيرية لكلا الأنبيوتين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثنولي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	10-3
٦٥	معادلة Lagergran للرتبة الصفيرية لكلا الأنبيوتين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثنولي عند الوسط المائي لكوريد الصوديوم	11-3
٦٥	معادلة Lagergran للرتبة الصفيرية لكلا الأنبيوتين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	12-3
٦٦	معادلة Lagergran للرتبة الصفيرية لكلا الأنبيوتين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	13-3

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٦٦	معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم	14-3
٦٩	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	15-3
٧٠	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	16-3
٧٠	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم	17-3
71	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	18-3
71	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	19-3
٧٢	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم	20-3
٧٥	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	21-3
٧٦	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	22-3
٧٦	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم	23-3
٧٧	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	24-3

قائمة الأشكال

رقم الشكل	موايه الشكل	الصفحة
25-3	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	٧٧
26-3	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم	٧٨
27-3	معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة	٨٢
28-3	معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة	٨٣
29-3	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة	٨٥
30-3	معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة	٨٦
31-3	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة	٨٦
32-3	معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة	٨٨
33-3	تأثير سرعة تناقد كلا الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لكربونات الصوديوم	٨٩
34-3	تأثير سرعة تناقد كلا الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	٩٢
35-3	تأثير سرعة تناقد كلا الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لكلوريد الصوديوم	٩٢

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٩٤	تأثير سرعة تنافذ كلا الأنبيونين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لكاربونات الصوديوم	36-3
93	تأثير سرعة تنافذ كلا الأنبيونين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	37-3
٩٥	تأثير سرعة تنافذ كلا الأنبيونين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لفوسفات الصوديوم	38-3
٩٩	تأثير سرعة تنافذ كلا الأنبيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الدوال الحامضية المختلفة	39-3
١٠٠	تأثير سرعة تنافذ كلا الأنبيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الدوال الحامضية المختلفة	40-3
الصفحة	عنوان المخطط	رقم المخطط
١٢	عملية تجزئة المركب 2,4dichloro phenoxy acetic acid خلال الهواء والماء والترربة	1-1
١٤	عملية تجزئة المركب 4- Chloro phenoxy acetic acid	2-1
٢١	رسم توضيحي باستخدام برنامج (chem. Office) لعملية إقحام وتحرر كلا الأنبيونين (2,4-D , 4-CPA) داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ليستفاد منها النبات	3-1
٣٢	انسيابية تحضير المركبات النانوية الهجينة	1-2

قائمة الرموز

الرمز	التعريف
R ⁻	تمثل المادة غير الذائبة الثابتة ويدعى جسم المبادل
A ⁺	يمثل الأيون القابل للأبدال وهو محمل على جسم المبادل
B ⁺	يمثل الأيون الموجب في المحلول ويسمى بالأيون المرافق
pH	الدالة الحامضية
n	مرتبة التفاعل
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
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
t	زمن التفاعل
K _d	ثابت سرعة التنافذ
ppm	جزء بالمليون جزء
h	ثابت بلانك
v	التردد
M ²⁺	الايون الموجب ثنائي التكافؤ
M ³⁺	الايون الموجب ثلاثي التكافؤ
A ⁿ⁻	الايونات الحاملة للشحنة السالبة داخل الطبقات
n ⁻	تمثل رقم الشحنة للأيونات داخل الطبقة
x	الكسر المولي
Y	عدد جزيئات الماء
R	النسبة المولية
λ _{max}	الطول الموجي الأعظم للامتصاص
d	سمك الطبقة
hkl	أدلة مايلير
n	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود

قائمة الرموز

الرمز	التعريف
θ	زاوية الحيود
$^{\circ}\text{A}$	الأنكستروم
DCPA	رمز يمثل كلا الأنيولين (2,4-DCPA , 4-CPA)
Wave number	العدد الموجي
Transmittance%	النسبة المئوية للنفاذية
ν_{as}	أهتزاز المط غير المتناظر
ν_s	أهتزاز المط المتناظر
δ	أمتصاص الأنحاء
T_i	درجة حرارة التفكك البدائية
T_{pe}	درجة حرارة التفكك القصوى
T_f	درجة حرارة التفكك النهائية
r^2	معامل الارتباط

الفصل الأول

المقدمة

CHAPTER ONE الفصل الأول

المقدمة Introduction

١-١ - مقدمة عامة

أن مشكلة التلوث تعد من المشاكل الأساسية التي تواجه العالم و أصبحت هذه المشكلة على درجة كبيرة من الخطورة نظراً لتزايد حجمها واتساع نطاقها الجغرافي

تعرف "الملوثات" بأنها المواد التي تؤثر على عناصر البيئة (الماء و الهواء و التربة) وتغير من تركيبها الطبيعي و تشكل خطراً على الكائنات الحية و تهدد سلامتها بصورة مباشرة أو غير مباشرة (1)

التربة هي من العناصر الأساسية , ومن ملوثاتها المهمة هي مبيدات الأذغال ولا تقتصر هذه الملوثات على تلوث التربة فحسب بل تتعدى الى تلوث المياه السطحية و المياه الجوفية اضافة الى أن لها تأثيراً كبيراً على سلامة المستخدمين .

تنوعت و تعددت التقنيات للحد من التلوث البيئي بواسطة هذه المبيدات , حيث يمكن استخدام طريقة السيطرة على تحرر هذه المبيدات على شكل ايونات و ذلك عن طريق تقنية النانو المتمثلة بالطبقات ثنائية الهيدروكسيد بواسطة عملية التبادل الأيوني (2).

2-1- ظاهرة التبادل الأيوني

1-2-1 - التبادل الأيوني Ion Exchange

تعد تفاعلات التبادل الأيوني واحدة من أهم التفاعلات في الطبيعة فهي طريقة كيميوفيزيائية لفصل الأيونات و تقوم على أساس التبادل الداخلي للأيونات بين مادة المبادل والمحلل المحيط بها , حيث تعتمد حصول عملية التبادل الأيوني بالدرجة الأساس على انتشار الأيونات خلال المحلول لكي يصل إلى جسم المبادل ومن ثم إلى المجاميع الوظيفية القابلة للتبادل الأيوني ثم يحدث التفاعل الكيميائي الذي يتم به عملية التبادل الأيوني , ومما تقدم يمكن تعريف ظاهرة التبادل الأيوني بأنها التبادل العكسي المكافئ للأيونات في الطور المتحرك والأيونات على موقع التبادل في الطور الثابت وأن تغييراً محدداً يحدث نتيجة استبدال بعض ايونات المحلول الالكتروليتي مع الأيونات الموجودة في المادة الصلبة , وأن هذا التغيير يحدث طبقاً لقانون التعادل الكهربائي (3) . ويمكن تمثيل عملية التبادل الأيوني بالمعادلة الآتية :



التوازن المتمثل بالمعادلة السابقة هو مثال على التبادل الأيوني الموجب

حيث (R⁻) تمثل المادة غير الذائبة الثابتة ويدعى جسم المبادل

(A⁺) يمثل الأيون القابل للأبدال وهو محمل على جسم المبادل

(B⁺) يمثل الأيون الموجب في المحلول ويسمى بالأيون المرافق .

بالطريقة نفسها يمكن تمثيل الأيونات السالبة و بنفسه الميكانيكية السابقة , ويمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية



تزداد سعة التبادل الأيوني بالاعتماد على عدة عوامل منها : عدد وطبيعة ودرجة ترابط المجاميع الوظيفية الموجودة في المبادل الأيوني و تركيز الأيونات المتبادلة و حجم الأيونات المتبادلة و تكافؤ الأيونات و درجة الحرارة التي يتم عندها عملية التبادل الأيوني (4) .

تتشابه عملية التبادل الأيوني مع عملية الامتزاز من حيث التبادل العكسي للأيونات ذات الشحنات المتشابهة بين مادة المبادل والمحلول المراد أمتزاز الأيونات منه . وتسمى عملية الامتزاز المرافقة لعملية التبادل الأيوني بين الماز والمحلول بظاهرة الامتزاز التبادلي . حيث يشترك التبادل الأيوني مع الامتزاز بالعديد من الخصائص ألا أن الاختلاف الجوهرى بينهما هو أن التبادل الأيوني وهو عبارة عن عملية ازالة للأيونات من الطور الصلب واستبدالها بايونات الطور السائل وليست فقط عملية ازالة كما في الامتزاز لذا فأن عملية التبادل الأيوني هي أيضاً عملية امتزاز فمن الممكن الجمع ما بين هاتين العمليتين في التطبيقات العملية (5) .

HISTORICAL ASPECTS

2-2-1 - نبذة تاريخية

تعد ظاهرة التبادل الأيوني واحدة من أهم الظواهر لما لها من استخدامات واسعة في مجال صناعة الأغذية والمشروبات والأدوية , الى جانب ذلك لها استخدامات واسعة في معالجة التلوث البيئي , و تعود أول تطبيقات التبادل الأيوني الى ما قبل الميلاد على يد العالم ارسطو عندما وجد أن مرشحات الرمل قد استعملت لتنقية مياه البحر الملوث وجعله صالحاً للشرب , على الرغم من ذلك فأن فكرة التبادل الأيوني كانت غير واضحة في ذلك الحين . توضحت فكرة التبادل الأيوني في القرن التاسع عشر من قبل العالمين Thompson و Way الذين كانا يعملان في كيمياء التربة , حيث قاما باستخلاص عناصر التربة بواسطة محلول كلوريد الامونيوم فقد لاحظا انتقال الأيونات [K⁺ , Na⁺ , Mg⁺² , Ca⁺²] من التربة الى المحلول و انتقال كمية مكافئة من أيون الامونيوم من المحلول الى التربة في الوقت نفسه , وقام هذان العالمان بوضع القواعد الأساسية لفكرة التبادل الأيوني بعد إجراء عدة تجارب . في حين لاحظ علماء اخرون أن المواد التي تستجيب لهذه الظاهرة هي سليكات الألمنيوم الطبيعية والصناعية والزايولايت Zeolite وقد استخدمت هذه المواد في تحلية المياه ألا أن استعمالات الزيولايت تكون محدودة لأنها غير ثابتة مع تغير الدالة الحامضية (5) .

وفي بداية القرن العشرين حدث تطور كبير لعملية التبادل الأيوني حيث قام العالم Gans⁽⁶⁾ بتحلية الماء و ذلك بأمراره خلال عمود يحتوي على سيليكات الألمنيوم - الصوديوم

وفي عام ١٩٣٥ قام كل من Liebknecht و Smit⁽⁷⁻⁸⁾ بسلفنة نوع من الفحم لإنتاج راتنج كاتيوني مستقر كيميائياً و ميكانيكياً. وفي نفس العام حدث تطوراً مذهش حيث قام العالمان الأنكليزيان Adams و Holmes⁽⁹⁾ بتحضير مبادلات أيونية عضوية لأول مرة , إذ تم تكثيف الفينول المسلفن مع الفورمالديهايد لإنتاج راتنجات تمتلك خصائصاً كاتيونية .

وفي عام 1956 قام الباحثان Saunders و Srivatava⁽¹⁰⁾ بدراسة نفاذ و تحرر اشباه الفلزات Alkaloids من المبادلات الأيونية , وهذا فتح المجال امام تصنيع مبادلات أيونية تمتلك مواصفات السيطرة على التحرر للأستفادة منها في مجالات مختلفة . وفي نفس السنة تمكن العالمان Brecke و Reed⁽¹¹⁾ من تحضير الزيولايت وهو مبادل ايوني لاعضوي يمتلك خصائص كاتيونية .

1-2-3- مواد التبادل الأيوني Ion exchanger

لابد من التعرف على المواد التي تمتلك خصائص التبادل الأيوني فهي عبارة عن مواد صلبة ذات صفات بولمرية مقاومة للذوبان لدرجة عالية جداً إضافة إلى أنها تحتوي على ايونات نشطة قابلة للتبادل العكسي مع ايونات اخرى من نفس الشحنة في المحلول المحيط بها دون أي تغير فيزيائي ملحوظ في مادتها وتدعى هذه المواد بالمبادلات الأيونية . و طبقاً لما أعطاه Helfferich عام 1962 تعريف المبادلات الأيونية بأنها عبارة عن مواد عديمة الذوبان حاوية على مجاميع أيونية لها القدرة على التبادل مع مجاميع أيونية أخرى للشحنة الكهربائية نفسها⁽⁵⁾ . ولسعة هذا التعريف يمكن القول أن 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 راتنجات التبادل الأيوني طبقاً لافتراض John و Robarte⁽¹²⁾

١ - المبادلات الأيونية الموجبة Cationic exchangers

وهي عبارة عن مواد لها القدرة على استبدال الأيونات الموجبة . وتنقسم الى نوعين:-

أ- المبادلات اللاعضوية Inorganic Resins

من أمثلتها , المبادلات الطبيعية :- مثل الرمل الأخضر Green Sand و المبادلات الصناعية:- مثل الزيولايت الجلاتيني Gel Zeolite .

ب - المبادلات العضوية Organic Resins

من أمثلتها , المبادلات الطبيعية :- مثل الكينيت lignite والفحم السلفوني Sulfonated Coal. والمبادلات الصناعية :- مثل الفينول فورمالديهايد وسلفوننتيد فينول فورمالديهايد .

٢- المبادلات الأيونية السالبة Anionic exchangers

وهي عبارة عن مواد لها القابلية على استبدال الأيونات السالبة . و تنقسم الى نوعين :-

أ - المبادلات اللاعضوية Inorganic Resins

ومن أمثلتها المبادلات الطبيعية :- مثل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وكربونات المغنيسيوم لإبدال جذر $SO_4^{=}$ بدل $CO_3^{=}$. و المبادلات الصناعية :- مثل ثاني أو أكسيد المنغنيز (MnO_2) السليكاجيل Silica gel وسيليكات العناصر الثقيلة .

ب - المبادلات العضوية Organic Resins

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

٣- المبادلات الأيونية الأمفوتيرية AmphotricExchang

وهي عبارة عن مواد لها القابلية على استبدال كلا الأيونات السالبة والموجبة.

ومن الممكن أن تصنف المبادلات الأيونية نسبة إلى درجة تأينها إلى حامضية و قاعدية قوية وضعيفة . ويدخل المبادل الأيوني الموجب ذو الحامضية القوية في عملية التبادل الأيوني مع أملاح الحوامض في المحيط المائي الحامضي أو المتعادل . تتمكن المبادلات الأيونية ضعيفة الحامضية من التبادل الأيوني مع الأيونات الموجبة للأملاح الحوامض الضعيفة في المحيط المائي المتعادل وتتسارع عملية التبادل بتناقص حامضية المحيط (زيادة الـ pH) مثال ذلك المبادلات الأيونية ذات مجاميع الكربوكسيل و الاوكسوفنيل وفي المحيط المائي المتعادل أو ضعيف القاعدة تتمكن المبادلات الأيونية قوية القاعدية مثل (قواعد الامونيوم الرباعية) من التبادل الأيوني . أما بالنسبة للمبادلات الأيونية الضعيفة فأنها لا تستطيع التبادل إلا في المحيط الضعيف الحامضية و تزداد قابليتها في التبادل مع زيادة حامضية المحيط (تناقص الـ pH) تشمل هذه الراتنجات الحاوية على مجاميع امينية أحادية أو ثنائية أو ثلاثية (5)

ومما تقدم يمكن توضيح المواصفات الأساسية للمبادلات الأيونية النموذجية والتي تتلخص بما يلي (13) :-

- ١- مترابطة و متماسكة بحيث تكون درجة ذوبانها ضئيلة جداً
- ٢- محبة للماء Hydrophilic لكي تسمح بِنفاذ الأيونات خلالها بمعدل محدود .
- ٣- تحوي على عدد كاف من المجاميع المستقرة كيميائياً والقابلة للتبادل الأيوني .
- ٤- ذات كثافة أعلى من كثافة الماء .

1-2-4- تطبيقات عملية التبادل الأيوني

Application of ion exchange process

أن لعملية التبادل الأيوني العديد من التطبيقات في مجالات مختلفة منها الصناعة والطب وتنقية المواد و إزالة الملوثات وغيرها , وفيما يلي مجمل من النقاط التي توضح تطبيقات التبادل الأيوني في مجالات عديدة من العلوم (3) .

- ١- تحليه المياه و تتم عن طريق إمراره على طبقة من الراتنج حيث تتبادل بعض الأيونات الموجبة مع ايونات الصوديوم ثم تستعاد فعالية الراتنج بإضافة محلول كلوريد الصوديوم .
- ٢- تنقية شراب السكر والعديد من السوائل و الأشربة البيولوجية والمذيبات مثل الكحول و البنزين و الأسيتون و غيرها .
- ٣- تنقية المياه عن طريق إزالة الشوائب والأملاح والأيونات وخاصةً ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم المسبب لعسرة المياه .
- ٤- عزل تركيز كميات ضئيلة من الأيون حيث تستخدم هذه الطريقة في تقدير الكميات الضئيلة من الفلزات في الماء كالتحليل مثلًا .
- ٥- فصل الأيونات الفلزية المتشابهة في الخصائص مثل الفلزات القلوية الترابية التي يمكن فصلها بسهولة بواسطة عمود التبادل الأيوني .
- ٦- تقدير تركيز الأملاح البسيطة مثل NaCl , وكذلك زيادة تركيز المحاليل المخففة قبل تحليلها , كما تستخدم عملية التبادل الأيوني في فصل المواد المتداخلة قبل تحليلها .
- ٧- أن لعملية لتبادل الأيوني دوراً مهماً في حقل الطب مثل تشخيص بعض الأمراض و فحص الحامضية في الجهاز الهضمي و تحضير الأدوية و إزالة السموم و غيرها من التطبيقات .

1-2-5- حركيات التبادل الأيوني Ion exchange Kinetics

يطلق مصطلح حركية التبادل الأيوني على سرعة انفصال و انتشار الأيونات من الطور الصلب (الطور الثابت) إلى الطور السائل (الطور المتحرك) و يحصل العكس في نفس الوقت بعد التغلب على كل القوى الجزيئية البينية و الضمنية التي تعيق عملية التبادل الأيوني في المحلول . ولحركية التبادل الأيوني أهمية كبيرة فهي تحدد المدة الزمنية التي تحدث خلالها عملية التبادل الأيوني والوصول إلى حالة الاتزان التي تتوقف بعدها عملية التبادل الأيوني أن حركية التبادل الأيوني تعتمد على عوامل عدة منها : تركيز الأيونات و درجة الحرارة و وجود العامل المساعد و سرعة انتشار الأيونات داخل المبادل و حجم الأيونات المتبادلة (3) . لذلك يمكن التعامل مع حركيات التبادل الأيوني على أساس علاقات التفاعلات ذات الرتبة الصفرية و الأولى الكاذبة و الثانية الكاذبة وذلك بتطبيق معادلات (Mckay و Ho) (14) استناداً إلى معادلات Lagergran (15) , و لذا اشتقت المعادلات الخطية لتحرر الأيونات من سطح الصلب إلى المحلول المائي لكل رتبة على التوالي :

١- الرتبة الصفرية :-

$$\frac{dC_t}{dt} = K (C_f - C_t)^n$$

عندما $n=0$ تصبح المعادلة

$$\frac{dC_t}{dt} = K_0 \dots\dots (1-3)$$

$$d C_t = K_0 d t \dots\dots (1-4)$$

بأخذ التكامل للطرفين المعادلة (1-4)

$$\int_{C_0}^{C_t} dC_t = K_0 \int_{t_0}^t dt \dots\dots (1-5)$$

$$[C_t - C_0] = K_0 t \dots\dots (1-6)$$

حيث أن C_0 : تركيز المتحرر الابتدائي

بما أن في بداية التفاعل عند $(t = 0)$ لا يوجد تحرر فإن $C_0 = 0$

$$[C_t - 0] = K_0 t \dots\dots (1-7)$$

$$C_t = K_0 t \dots\dots(1-8)$$

٢ - الرتبة الأولى :-

$$\frac{dC_t}{dt} = K (C_f - C_t)^n$$

عندما $n=1$ تصبح المعادلة

$$\frac{dC_t}{(C_f - C_t)} = K_1 dt \dots (1-9)$$

بأخذ التكامل للطرفين المعادلة (1-9)

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_t}{(C_f - C_t)} = K_1 \int_{t_0}^t dt \dots (1-10)$$

$$[\ln (C_f - C_t) - \ln C_f] = - K_1 t \dots (1-11)$$

$$\log\left(\frac{C_f - C_t}{C_f}\right) = - \frac{K_1 t}{2.303} \dots (1-12)$$

$$\log \frac{C_f}{C_f} - \log \frac{C_t}{C_f} = - \frac{K_1 t}{2.303} \dots (1-13)$$

بضرب طرفين المعادلة (1-13) بـ (-1) تصبح المعادلة

$$-\log\left(1 - \frac{C_t}{C_f}\right) = \frac{K_1 t}{2.303} \dots (1-14)$$

٣- الرتبة الثانية :-

$$\frac{dC_t}{dt} = K (C_f - C_t)^n$$

عندما $n=2$ تصبح المعادلة

$$\frac{dC_t}{(C_f - C_t)^2} = K_2 dt \dots (1-15)$$

بأخذ التكامل للطرفين المعادلة (1-15)

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_t}{(C_f - C_t)^2} = K_2 \int_{t_0}^t dt \dots (1-16)$$

$$-\left[\frac{(C_f - C_t)^{-2+1}}{-2+1}\right] = K_2 t \dots (1-17)$$

$$- \left[\frac{(C_f - C_t)^{-1}}{-1} \right] = K_2 t \dots\dots (1-18)$$

$$\left[\frac{1}{(C_f - C_t)} \right] - \left[\frac{1}{C_f} \right] = K_2 t \dots\dots\dots (1-19)$$

$$\frac{C_f - C_f + C_t}{(C_f - C_t)C_f} = K_2 t \dots\dots (1-20)$$

$$\frac{C_t}{(C_f - C_t)C_f} = K_2 t \dots\dots (1-21)$$

وبترتيب المعادلة نحصل على

$$K_2 t C_f^2 - K_2 t C_f C_t = C_t \dots\dots (1-22)$$

بقسمة طرفين المعادلة (1-22) على $K_2 C_f^2 C_t$ تصبح المعادلة

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K_2 C_f^2} + \frac{t}{C_f} \dots\dots\dots (1-23)$$

حيث C_t : التركيز عند كل زمن بوحدة (mg.L⁻¹)

C_f : التركيز عند الاتزان بوحدة (mg.L⁻¹)

K_0 : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الصفرية بوحدة (mg.L⁻¹. min⁻¹)

K_1 : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الأولى الكاذبة بوحدة (min⁻¹)

K_2 : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة بوحدة (L.mg⁻¹. min⁻¹)

t : زمن التفاعل (min)

وفقاً إلى معادلة (Bhaskar) (16) يمكن دراسة سرعة تنافذ الأيونات السالبة داخل حبيبات

المركب النانوي الهجينى ترسم قيم $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$ مقابل $(t^{1/2})$ على المحور السيني ومن ميل

الخط المستقيم نحصل على سرعة التنافذ (K_d) , والتي يمكن اشتقاقها من :

$$\frac{dC_t}{dt} = K (C_f - C_t)^{1/2} \dots\dots (1-24)$$

حيث أن $K = \frac{0.5K_d}{t^{0.5}}$

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{0.5K_d}{t^{0.5}} (C_f - C_t) \dots\dots (1-25)$$

$$\frac{dC_t}{(C_f - C_t)} = \frac{0.5K_d}{t^{0.5}} dt \dots\dots (1-26)$$

بأخذ التكامل للطرفين المعادلة (1-26)

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_t}{(C_f - C_t)} = \frac{0.5K_d}{t^{0.5}} \int_{t_0}^t dt \dots\dots (1-27)$$

$$-[\ln(C_f - C_t)] = 0.5K_d \left[\frac{t^{-0.5+1}}{-0.5+1} \right] \dots\dots (1-28)$$

$$[\ln(C_f - C_t) - \ln C_f] = -0.5K_d \frac{t^{0.5}}{0.5} \dots\dots (1-29)$$

$$\ln \left(\frac{C_f - C_t}{C_f} \right) = -K_d t^{0.5} \dots\dots (1-30)$$

وبضرب المعادلة (1-30) بـ (-1) نحصل على

$$-\ln \frac{C_f}{C_f} + \ln \frac{C_t}{C_f} = K_d t^{0.5} \dots\dots (1-31)$$

وبأخذ log للطرفين المعادلة (1-31) نحصل على

$$-\log \left(1 - \frac{C_t}{C_f} \right) = \frac{K_d t^{0.5}}{2.303} \dots\dots (1-32)$$

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

3-1 - مبيدات الأدغال Herbicides

تأتي مبيدات الأدغال بالمرتبة الثانية بعد مبيدات الحشرات على أساس سميتها وتعرف هذه المبيدات على أنها عبارة عن مواد كيميائية لها القدرة على قتل النباتات أو إحداث الضرر الشديد بها (17).

ويمكن تقسيم مبيدات الأدغال إلى مجموعتين (18-19) :-

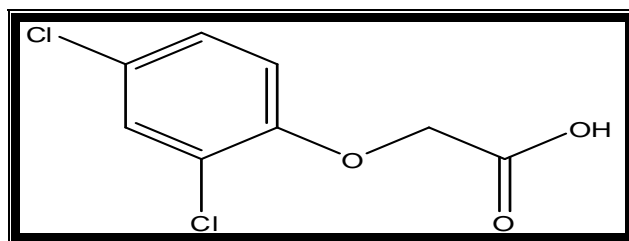
1-3-1 - المبيدات غير الانتقائية Non-Selective Herbicides

وهي المبيدات التي تقوم بقتل كل النباتات الخضراء .

2-3-1 - المبيدات الانتقائية Selective Herbicides

وهي المبيدات التي تؤثر أو تقتل أنواعاً معينة من النباتات ولا تؤثر على الأنواع الأخرى . ومن أشهر هذه المبيدات هي مشتقات كلورو فينوكسي حامض الخليك Chlorophenoxy acetic acid derivatives وتسمى هذه المركبات أيضاً باوكسيد الفينيل Phenoxy أو Phenoxyalkanoic acids وهي من أكثر المبيدات شهرة قد اكتشفت في عام ١٩٤٣ (18) ولها استخدامات واسعة في مكافحة الأدغال عريضة الأوراق والشجيرات وكثيراً ما تخلط بعضها مع بعض لزيادة فعاليتها لأن تأثيراتها متشابهة على الرغم من وجود اختلافات في تراكيبيها الكيميائية وتفاوت في قابلية امتصاصها وانتقالها من النباتات المعاملة وسرعة تحللها و تحطمها من قبل عناصر البيئة , فعندما تكون تراكيبيها منخفضة يكون تأثيرها على النبات مشابهاً لعمل منظمات النمو , فهي تؤثر على الانقسام الخلوي و تنشيط تمثيل الفوسفات و تحور تمثيل الأحماض النووية . أن معظم مركبات فينوكسي حامض الخليك تستخدم في محاصيل الحبوب و النجيليات و البقول بعد نمو البادرات . أن مركبات الفينوكسي تحوي على حلقة phenyl مرتبطة بذرة أوكسجين ترتبط بدورها بمجموعة كاربوكسيل , حيث أن الخصائص الكيميائية لمبيدات هذه المجموعة ترجع بالدرجة الأساس الى حلقة الـ phenyl ومجموعة الكاربوكسيل ومن الممكن زيادة النشاط الفسيولوجي لمركبات هذه المجموعة بإدخال الهالوجينات مثل الكلور و الفلور إلى حلقة phenyl (19) .

من أهم مركبات هذه المجموعة هو :- **2,4-Dichloro phenoxy acetic acid** ويرمز له **2,4-D** وصيغته الكيميائي $C_8O_3H_6Cl_2$ والذي شكله :-



وهو من أشهر المبيدات الفينوكسية حيث دخل هذا المبيد عام ١٩٤٤ كأول مركب من المجموعة الفينوكسية (18) , وهو مسحوق ابيض مائل إلى الاسمرار , عديم الرائحة أو له رائحة تشبه الفينول , درجة انصهاره تتراوح بين 135-140 °م ودرجة غليانه عند ضغط 4mmHg تقدر 160 °م , يتراوح مقدار سميته بين (LD₅₀) (3000-1000) ملغم/كغم , قليل الذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في العديد من المذيبات العضوية ما عدا البنزين وزيت النفط , وهو مبيد عالي الانتقائية , يكون على عدة أشكال منها الشكل الاميني للمبيد مثل أملاح الأمين الثنائية المثيل للـ (2,4-D) ويكون متوسط الذوبان في الماء وغير قابل للذوبان في الكحول و الشكل الأستري للمبيد يكون قليل الذوبان في الكحول وغير قابل للذوبان في الماء واخيرا الشكل الملحي للمبيد مثل أملاح الصوديوم لـ (2,4-D) وهو قابل للذوبان في الماء (20) .

يستخدم هذا المبيد لمكافحة الأدغال عريضة الأوراق , كما يعمل كمنظم نمو عند استخدامه بتركيز قليلة (18) . وقد استخدم هذا المبيد أول مرة من قبل الجيش الأمريكي كسلاح كيميائي في الحرب ضد فيتنام الجنوبية وأندونيسيا خلال عامي 1968 – 1969 (20) .

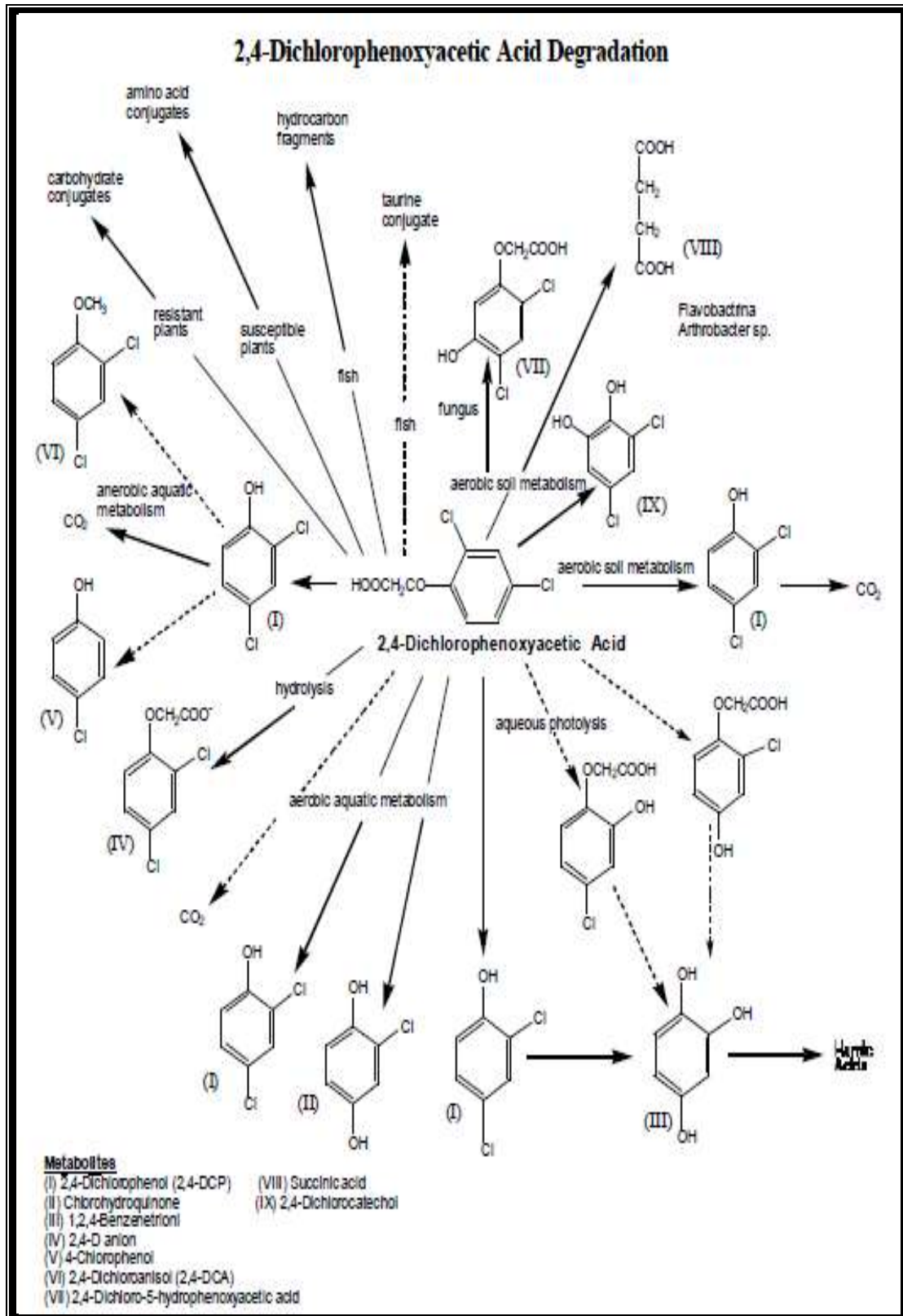
3-3-1 – تجزئة 2,4-D Degradation of 2,4-D (20)

عند إجراء عملية تجزئة للمركب 2,4-D في أوساط مختلفة مثل (الهواء و التربة و الماء) فإنها سوف تأخذ مسارات متعددة , ولكن جميعها تتفق بالنتائج الأيضي الرئيسي لهذه العملية هو ثنائي أكسيد الكربون CO₂ , فعند تجزئة 2,4-D خلال الهواء بوجود الضوء فإنه يستغرق بين 10 دقائق إلى 13 يوماً أي أن عمر النصف لهذه العملية يتراوح ما بين 10 دقائق إلى 13 يوماً , ومن أهم المركبات في عملية التجزئة هي 2,4-dichloro phenol (2,4-DCP) و 4-chlorocatechol و 2-hydroxy-4-chloro phenoxy acetic acid و 1,2,4-benzenetriol وأخيراً حامض humic .

أما بالنسبة لتجزئة 2,4-D في التربة فإنها تستغرق (2- 12) يوماً عند درجات حرارية تتراوح بين C° (17-25) , وعند انخفاض الرطوبة في التربة إلى حوالي 50% سوف يزداد عمر النصف كما أن لدرجات الحرارة دوراً مهماً في تأثيره بصورة مباشرة على عملية التجزئة حيث لوحظ وجود لعلاقة عكسية بين درجات الحرارة وعمر النصف , وعند فحص التربة التي تمت في داخلها عملية التجزئة سوف نلاحظ كميات قليلة من 2,4-dichloro phenol و 2,4-dichloro anisole وكذلك كميات كبيرة من حامض humic و fulvic .

أن لكائنات الإحياء المجهرية دوراً مهماً وفعالاً في عملية التجزئة داخل الماء , حيث تستغرق 30 يوماً عند C° 25 , وتتأثر هذه العملية بالحرارة والذالة الحامضية حيث كلما انخفضت هذه العوامل زادت سرعة التجزئة للمركب 2,4-D , ومن هذه العملية يمكن الحصول على العديد من المركبات منها 2,4-dichloro phenol و 4-chloro phenol و 2,4-dichloro anisole ونسبة كبيرة من حامض humic و fulvic , كما موضح في المخطط (1-1) (21) .

إلى جانب ذلك من الممكن تجزئة 2,4-dichloro phenol إلى 4-chloro phenol و phenol و benzoate و Methane و CO₂ . ومن الجدير بالذكر أن جميع المركبات الناتجة من هذه العملية هي عبارة عن مواد لها تأثيرات ضارة على عناصر البيئة والكائنات الحية .

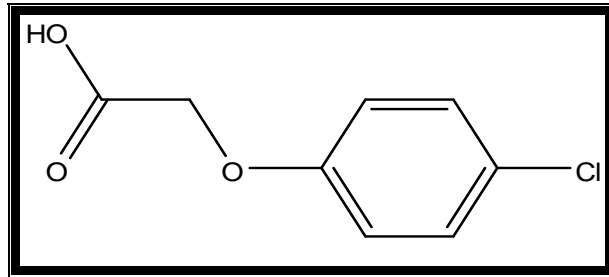


مخطط (1-1) عملية تجزئة المركب 2,4-dichloro phenoxy acetic acid في الهواء والماء والترربة

4-1 - منظمات النمو النباتية (PGRs) Plant Growth Regulators

تعرف هذه المركبات على أنها مواد كيميائية يتم عن طريقها تنظيم نمو النباتات, و هي مواد طبيعية تعمل بتراكيز منخفضة, ذات تأثير منظم للعمليات الكيموحيوية في النبات فتؤثر على نمو النباتات وتكوين الأعضاء النباتية.

بدأ استخدام وتطور منظمات نمو النبات عام ١٩٣٢ عندما أكتشف أن الاستلين و الاثلين ينشطان الأزهار في الأناناس, وفي عام ١٩٣٤ وجد أن الأوكسينات Auxins تحفز تكوين الجذور في الأجزاء النباتية. الأوكسين هو عبارة عن هرمون نمو يحاكي عمل أندول حامض ألكليك (IAA) الموجود طبيعياً في النبات, وقد أكتشفت بعض المركبات التي لها نفس تأثير الأوكسينات و لكنها تختلف عنها في تركيبها الكيميائي وأهمها هي مشتقات فينو كسي حامض ألكليك مثل 2,4-D و 2,4,5-T و 4-CPA. حيث يستخدم 2,4-D كهرمون نمو لمنع تساقط الثمار قبل الجني في الأشجار الكبيرة, ولمنع تساقط الأوراق و الثمار بعد رش زيوت المبيدات, ويستخدم لتأخير نضج الثمار وزيادتها. فعند رش 2,4-D في أوقات معينة على كل الأشجار في صورة محاليل تحوي على المبيد بتركيز من ٨ إلى ١٦ جزء بالمليون (ppm) وهو فعال على ثمار العنب والليمون (18). أما بالنسبة للاوكسين 4-chloro phenoxy acetic acid ويرمز له 4-CPA وصيغته الكيميائي $C_8O_3H_7Cl$ وشكله :-



وهو عبارة عن مسحوق عديم اللون و الرائحة ودرجة انصهاره تتراوح ما بين ١٥٨ - ١٦٠ °C و ذو استقرارية عالية في درجات الحرارة أعلى من 54°C ولكنه يخسر ٣٠٪ من وزنه عند تعرضه إلى ضوء الشمس. يعد من أكثر منظمات النمو استعمالاً لتحسين عقد الثمار في الجو الحار, فعند رش 4-CPA على العناقيد الزهرية بتركيز ٢٠ جزء بالمليون (ppm) عند 32 °C أدى إلى تحسين كبير في عقد الثمار, ولكن هذا المركب له تأثيرات ضارة على المجموعة الخضرية, وذلك لحساسية النبات الشديدة لمنظم النمو عند ارتفاع درجة الحرارة. وقد استخدم هذا المركب كهرمون نمو لأول مرة في الولايات المتحدة عام ١٩٦٩ لتحسين العناقيد الزهرية للماش و الطماطم (22).

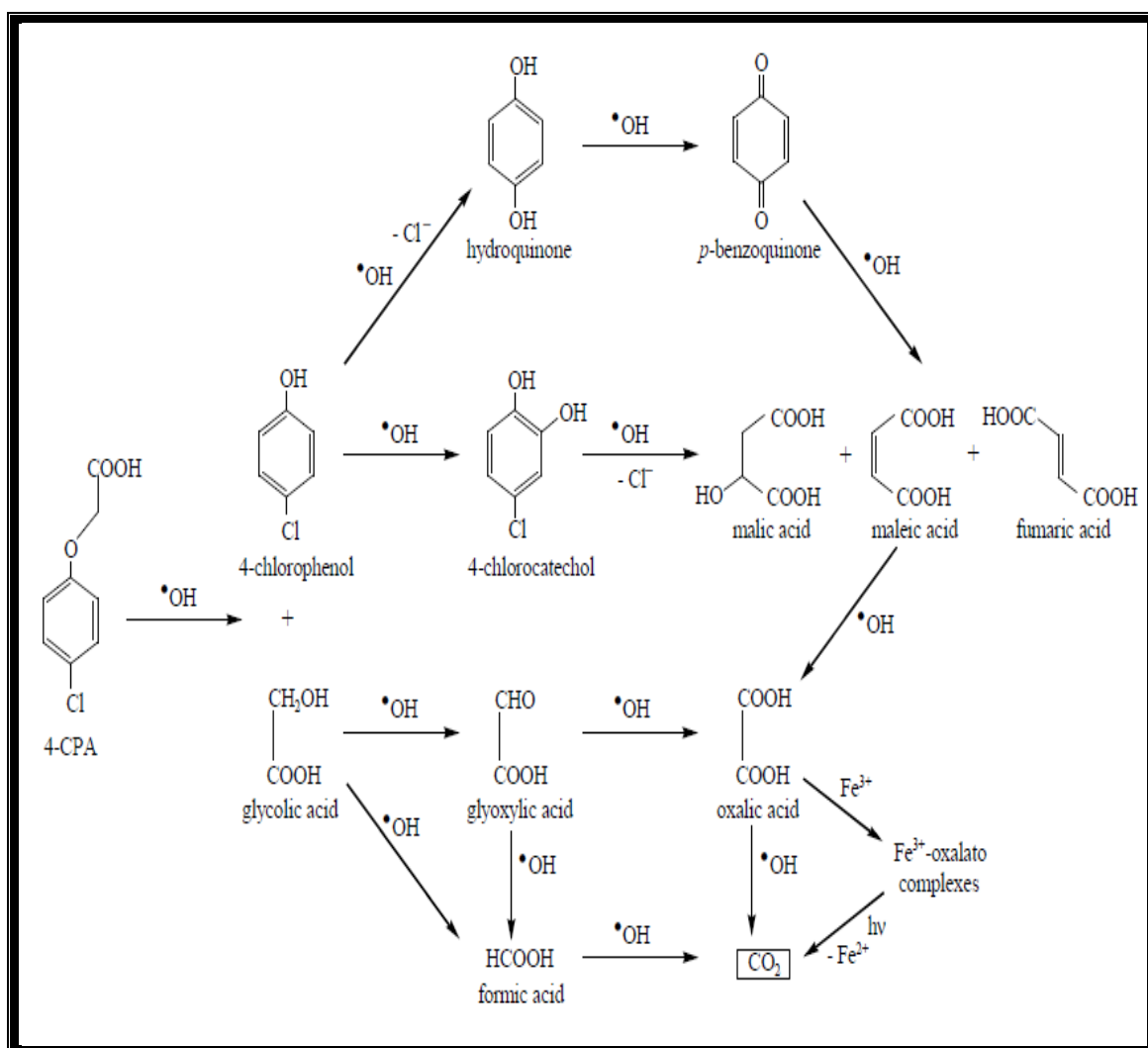
(23) Degradation of 4-CPA 4-CPA تجزئة 1-4-1

عن طريق تفاعلات الأكسدة الكهروكيميائية الكيميائية المتقدمة Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) تتم عملية تجزئة المركب 4-CPA في الماء



بوجود الضوء كعامل مساعد .

ومن أهم المركبات التي يمكن الحصول عليها من خلال هذه العملية هي 4-chloro phenol و glycolic acid ومن ثم يتحول 4-chloro phenol إلى (p-benzoquinone) و (hydroquinone) و (4-chloro-1,2-dihydroxybenzene) وأن الناتج الرئيسي هو CO_2 , كما موضح في المخطط (٢-١) (23).



مخطط (2-1) عملية تجزئة المركب 4-Chloro phenoxy acetic acid

5-1 – التلوث بمشتقات كلورو فينو كسي حامض ألكليك

أدى التوسع في استخدامات المبيدات الكيميائية مثل مبيدات الأدغال الفينوكسية إلى تجمع أجزاء منها في التربة دون اكتمال تحللها البيولوجي نتيجة ثباتها الكيميائي في البيئة فيبقى تأثيرها مدة طويلة قد يمتد إلى عقود من الزمن وازدادت درجة تلوث المحاصيل الزراعية والمياه الجوفية والمسطحات المائية بالمبيدات الكيميائية ثم انتقالها عن طريق الطعام إلى جسم الإنسان مما يؤدي إلى تلوث التربة والمياه إضافة إلى تأثيرها على صحة الإنسان . و تشير أغلب الدراسات في هذا المجال إلى أن مركبات هذه المجموعة تؤثر على الصناعة الحيوية للبروتين في الخلية النباتية وذلك من خلال تأثيرها على بعض الأنزيمات المهمة في العمليات الحيوية للنبات ومنها أنزيمات , Peroxidase Phosphatase , Peptase , Catalase , Cytochrome oxidase (19) . حيث تعمل هذه المركبات على التنشيط غير الطبيعي لصناعة الـ RNA والتي تتم في النواة عن طريق تنشيط الأنزيمات المساعدة في التصنيع أو عن طريق منع الأنزيم المحلل لحمض RNA . وكلتا العمليتين تؤديان إلى التصنيع غير الطبيعي للبروتين مما يؤدي إلى خلل واضح في عمل الخلية النباتية . كما تؤثر على قراءة الشفرة الخاصة بصناعة البروتين مما يسبب خللاً في نشاط الخلية الطبيعي . وعلى هذا الأساس فإن تأثير هذه المركبات يمكن أن ينحصر في نواة الخلية . وتمتاز مركبات هذه المجموعة بانخفاض سميتها ويرجع السبب في ذلك إلى إمكانية طرحها عن طريق الجهاز البولي حيث تشير بعض المصادر إلى أن 96% من الجرعة يمكن أن تطرح مع الإدرار خلال 3 إلى 6 ساعات (19) . استخدمت مبيدات 2,4-D و 2,4,5-T لسنوات بكميات كبيرة جداً على مستوى العالم بدون تأثيرات عكسية ضارة على صحة الإنسان أو الحيوان , إلا أن الـ 2,4,5-T الذي يستخدم أساساً لمكافحة الأدغال الخشبية الدائمة , أصبح موضوعاً للبحث المستمر خاصة بسبب استخدامه في فيتنام وهو مخلوط مع الـ 2,4-D تسمى بالمادة البرتقالية وقد أدى استعمال هذه العوامل الكيميائية إلى حدوث مأساة لا مثيل لها فقد تسببت في تدمير نحو مليون ونصف مليون هكتار من الغابات ومازالت آثار هذه المركبات على التربة و لا يمكن التخلص من آثار هذه المركبات , فبعد انقضاء كل هذه المدة الطويلة ولا يوجد هنالك أي بادرة على ظهور أي نباتات جديدة في تلك المناطق , ومما تقدم يمكن القول أن لهذه المواد التأثير الملوث لمساحات واسعة من الأراضي وكذلك تسبب في تلوث الهواء , كما وجد أن بعض العينات تحتوي على كميات كبيرة من إحدى الشوائب العالية السمية , وهي مادة 2,3,7,8-tetra-chlorodibenzo-p-dioxin . ومع أن التحويرات في طرق التصنيع قللت محتوى الدايبوكسين لأقل المستويات , فقد تم إلغاء تسجيل الـ 2,4,5-T , وألغت الشركات المصنعة المنتج عام 1985 م , وتم استبدال مخلوط المادة البرتقالية بمبيد يسمى بالمادة البيضاء وهو خليط من 2,4-D و Picloram , وهو أطول بقاء وأكثر تأثيراً , ويستخدم نفس الخليط حالياً في أراضي الرعي لمكافحة الأنواع الخشبية (17) . وقد وجد أن 2,4-D يكون أكثر سمية بصورة الاستر من بقية الصور وذلك بسبب درجة تطايره العالية مما يؤدي إلى نفاذه بسرعة خلال الثغور التنفسية (19) .

كما بينت الدراسات التي قام بها العالم Mullison عام ١٩٨٦ حول الفعل السام لمركب 2,4-D حصول تكوين أورام في الخلايا العصبية النجمية الشكل في ذكور الفئران من سلالة فيشر ٣٤٤ والتي تعرضت لأعلى جرعات من هذا المركب وصلت إلى ٤٥ ملغم/كغم/يوم , ولم يوصف أي علاج لها . أما عن التسمم الحاد الذي تحدثه مبيدات الأدغال الفينوكسية فقد تم وصف ذلك على يد العالم Hayes عام ١٩٨٢ حيث قام بإعطاء جرعة من هذه المركبات إلى الحيوانات فتبين أن الكلاب فقط هي الأكثر حساسية والسبب في ذلك ربما يرجع إلى صعوبة الإخراج البولي لمثل هذا الحامض العضوي , أما في حالات تسمم الإنسان من خلال الحوادث أو التعرض المهني لمبيدات الأدغال التابعة لمجموعة الكلورو فينوكسية , فقد قام العالم نفسه بمراجعتها و عرضها . فقد كان معظم المرضى يعانون من الصداع , الغثيان , التقي , إلام البطن , صعوبة التنفس , ضعف عام و الإجهاد . كما أن هنالك بعض الدلائل التي تشير إلى فشل كلوي , حيث لوحظ ظهور الألبومين بالإدرار بشكل مؤقت . وأيضاً هنالك القليل من الدلائل التي تشير إلى حدوث تسمم عصبي حيث لوحظ في حالة واحدة أن هنالك انخفاضاً في سرعة التوصيل العصبي للأعصاب المحيطة وذلك لأحد العاملين في تصنيع مركبات 2,4-D و 2,4,5-T⁽¹⁷⁾ .

أما بالنسبة لتأثير هذا المركب على البيئة المائية فقد بينت الدراسات أنه ليس له تأثير عالي السمية على الإحياء البحرية بسبب تخففها بالماء مما يؤدي الى تقليل سمية dioxin و furan مما يقلل تأثيرها الضار على البيئة⁽²⁰⁾ .

وقد أوضحت دراسات أخرى عام ١٩٩١ التأثير السام المزمن الذي يسببه استعمال 4-CPA كهرمون نمو لتحسين عناقيد الزهرية لثمار الطماطم في عام ١٩٩٤ , ولكن أظهرت التجارب العملية التأثير المحدود لهذا المركب على عناصر البيئة و الإنسان فهو لا يؤثر على الثدييات والأسماك بدرجة كبيرة ولكن التعرض المستمر له يسبب أضراراً عكسية على الإنسان و البيئة⁽²²⁾ .

6-1- تقنية النانو Nano Technology

من بين أحدث التقنيات هي تقنية النانو نظراً للتطورات السريعة التي حدثت في هذه التقنية ودخولها في الدراسات الكيميائية والفيزيائية والبايولوجية فهي لم تعد مجرد خيال علمي يتفوق فيها الجانب النظري على الواقع العملي بل أصبحت حقيقة واقعية تحظى باهتمام العديد من دول العالم المتقدمة , وتسمى أيضاً بتقنية الجزيئات المتناهية في الصغر , حيث تعتمد هذه التقنية على حجم الذرات حيث كلما اقترب حجم الذرة إلى مقياس النانو سوف يغير من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية فعلى سبيل المثال الذهب هو عنصر خامل ولكن عندما تكون ذراته بمقياس النانو سيكون عنصراً فعالاً و على هذا الأساس يمكن تعريف تقنية النانو بأنها التطبيق العملي الذي يتولى إنتاج الأشياء عبر تجميعها من مكوناتها الأساسية مثل : الذرة أو الجزيء وذلك من خلال التحكم التام والدقيق في الجزيئات الداخلة في التفاعل و توجيهها لإنتاج مادة معينة مادامت كل المواد مكونة من ذرات مترابطة على وفق تركيب معين فأنا نستطيع أن نأخذ أي ذرة و نرصفها إلى جانب الأخرى بطريقة مختلفة عما كانت عليها في الأصل ,

وتكمن صعوبة تقنية النانوية في مدى إمكانية السيطرة على الذرات بعد تجزئة المواد المتكونة منها (24).

و تنسب تسمية تقنية النانو إلى النانو متر لأنه أدق وحدة قياس مترية يبلغ طوله 10^{-9} متر حيث أن (1nm) يعادل عشرة ذرات هيدروجين التي تكون قطرها (0.1nm) وأن حجم النانو أصغر بحوالي 80,000 مرة من قطر شعرة رأس الإنسان . وأن كلمة النانو هي كلمة يونانية مشتقة من (نانوس) والتي تعني (القزم) (25).

لذا يمكن وصف تقنية النانو بأنها تلك التقنية التي لها القدرة على التحكم المباشر في المواد العضوية و اللا عضوية التي تقل أبعادها عن 100 نانو متر وذلك بتصنيعها و مراقبتها و قياسها ودراسة خصائصها .

7-1- تاريخ النانو Historical Nano

شهد التاريخ البشري منذ الاف السنين تطورات عملية مستمرة في هذه التقنية حيث استخدمت في صناعة الصلب و المطاط لقدرتها على تحسين خصائص المواد المصنوع منها تتميز هذه التقنية عن غيرها من التقنيات بأنها لا تعتمد على الخواص الفردية للجزيئات وأن لحجم الجزيئات دوراً مهماً وفعالاً في تغيير خصائص المادة , أن أول من أشار إلى فكرة تقنية النانو هو العالم الفيزيائي الأمريكي Feynmen (26) في محاضرة له عام ١٩٥٩ حيث أعطى تصوراً ثاقباً ينبئ عن إمكانية تغيير خصائص المادة مع تغيير بنيتها الأصلية ولكن آراءه لم تلق في حينه الترحيب المنتظر حيث وصف منهجها بأنه مجرد خيال علمي يتفوق فيه الجانب النظري على الواقع العملي .

وفي عام ١٩٧٤ أطلق مصطلح النانو على هذا العلم من قبل العالم الياباني Taniguchi (27) فقد قال أن تقنية النانو تركز على عمليات فصل و اندماج و إعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحدة أو جزيئه

وفي عام ١٩٧٥ 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 (28).

وفي عام ١٩٨٦ وضع عالم الرياضيات الأمريكي Drexler (29) الفكرة الأساسية لهذا العلم في كتابه " محركات التكوين "

وفي عام ١٩٩١ تم اكتشاف ظاهرة فيزيائية جديدة لأول مرة ذات مقاومة أعلى من مقاومة الفولاذ تدعى (أنابيب النانو) وهي عبارة عن أنابيب كربونية أسطوانية الشكل دقيقة جداً لدرجة النانو تمتاز بخصائص الكترونية وميكانيكية وتركيبية وحرارية عالية مما يجعلها أخف من الألمنيوم وأقوى من الحديد بخمسة أضعاف . وفي عام ٢٠٠٠ تم اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السيلكون ذات قطر ١ نانومتر وتتكون من ٢٩ ذرة سيلكون و سطحها على

شكل الفولورينات الكربونية إلا أن داخلها غير فارغ وتتوسطها ذرة واحدة منفردة 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 ٢٠٠٣ . أما في عام ٢٠٠٤ فقد بدأت مرحلة التطبيقات الصناعية لهذه التقنية حيث استخدمت المواد النانوية في صناعة المطاط المألزي وكانت النتائج مذهلة (30)

8-1- مركبات النانو Nano Composites

يعتمد مفهوم تقنية النانو على حجم الجسيمات حيث كما قل حجمها عن ١٠٠ نانومتر سوف تبدي خصائص وسلوك جديدة وذلك بسبب أن الجسيمات عندما تكون بمقياس النانو سوف تتفاعل بطريقة مختلفة مقارنة بتفاعلاتها عندما تكون في حجمها الطبيعي , وعلى هذا الأساس تعرف مركبات النانو بأنها عبارة عن مركبات تتكون من اتحاد مادتين أو أكثر ضمن مقياس الميكروسكوبي تكون فيها طول الجزيئة بحدود من 1 إلى 100 نانومتر (24) . تمتاز مواد مركبات النانو بأنها تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها البصرية و الميكانيكية و الضوئية و التوصيلية الحرارية و الكهربائية .

عند تصنيع مواد بحجم النانو فإن التركيب الفيزيائي والتركيز الكيميائي للمواد الخام المستخدمة في التصنيع تلعب دوراً مهماً في خصائص المواد النانوية الناتجة . حيث تتركب المواد النانوية عادة من مجموعة من الحبيبات التي تحتوي على عدد من الذرات التي لا ترى بالعين المجردة لذلك يمكن ملاحظتها بواسطة الميكروسكوب حيث يتراوح حجم الحبيبات من ١ إلى ١٠٠ نانومتر (25-31) .

تدخل مركبات النانو في العديد من التطبيقات وذلك بسبب الخصائص الفريدة التي تمتلكها هذه مركبات من أهمها التطبيقات الطبية لقدرة هذه المركبات في الدخول على جسم الإنسان وترصد موقع المرض فعلى سبيل المثال استخدمت جسيمات الذهب النانوية لتدمير الخلايا السرطانية عن طريق التصاق هذه الجسيمات بالخلايا السرطانية دون الخلايا الطبيعية , كما تسهم مركبات النانو في حل مشاكل تلوث المياه و التربة وذلك عن طريق عدة تقنيات ضمن تقنية النانو التي تشمل على (32)

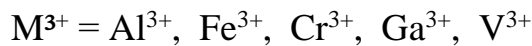
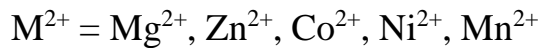
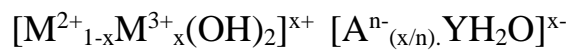
١- أغشية مرشحات النانو من أمثلتها أطيان (attapulgate) والزايلوليت المصنع بمقياس النانو حيث تعتمد هذه التقنية الى أزاله الأملاح اللاعضوية والمواد الملوثة العضوية الدقيقة من المياه المالحة والتي يصعب أزالها بالطرق التقليدية .

٢- محفزات النانو هي عبارة عن جسيمات نانوية مغناطيسية تعمل على خفض مستوى الملوثات و أزاله الأملاح والمعادن الثقيلة وكذلك الزرنيخ من المياه .

٣- محسسات النانو وهي عبارة عن مواد نانوية تعمل على كشف الكميات الضئيلة جداً من المواد الملوثة العضوية و اللاعضوية

9-1- الطبقات ثنائية الهيدروكسيد Layers Double Hydroxide(LDHs)

تعرف الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بأطيان الايونات السالبة anionic clays أو مركبات شبيهه بـ hydrotalcite توجد في الطبيعة بالصيغة $(Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 4H_2O)$ اكتشفت أول مرة في السويد عام 1842 و تمتاز هذه الأطيان بندرتها في الطبيعة مقارنة بأطيان الأيونات الموجبة cationic clays . بسبب امتلاك هذه الطبقات خاصية (Isomorphous Substiuted) لذا سوف تنتشر الشحنة الموجبة على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد لاستبدال الايون الموجب ثنائي التكافؤ بالايون الموجب ثلاثي التكافؤ في طبقة الايون ثنائي التكافؤ, أما بالنسبة للطبقات الداخلية فأنها تُوازن بواسطة ايونات حاملة للشحنة السالبة , ولها الصيغة التالية:

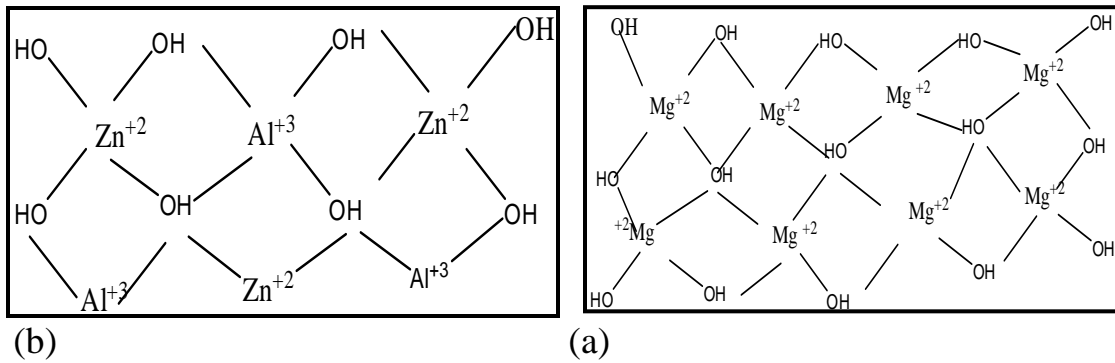


حيث يمثل M^{2+} الايون الموجب ثنائي التكافؤ أما M^{3+} فإنه يمثل الايون الموجب ثلاثي التكافؤ .

أما A^{n-} فأنها تمثل الايونات الحاملة للشحنة السالبة (عضوية أو لا عضوية) داخل الطبقات (35-33) فالايونات اللاعضوية $(CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^-, F^-, Cl^-, OH^-)$ أما الأيونات العضوية فهي مثل الأدوية أو أحماض أمينية أو مبيدات (حشرية أو عشبية) وغيرها , وهذا يؤدي إلى تكوين مواد نانوية هجينة عضوية – لا عضوية , و n^- تمثل رقم الشحنة للأيونات داخل الطبقة , و يمثل x قيمة الكسر المولي بالنسبة للأيون الموجب ثلاثي التكافؤ

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

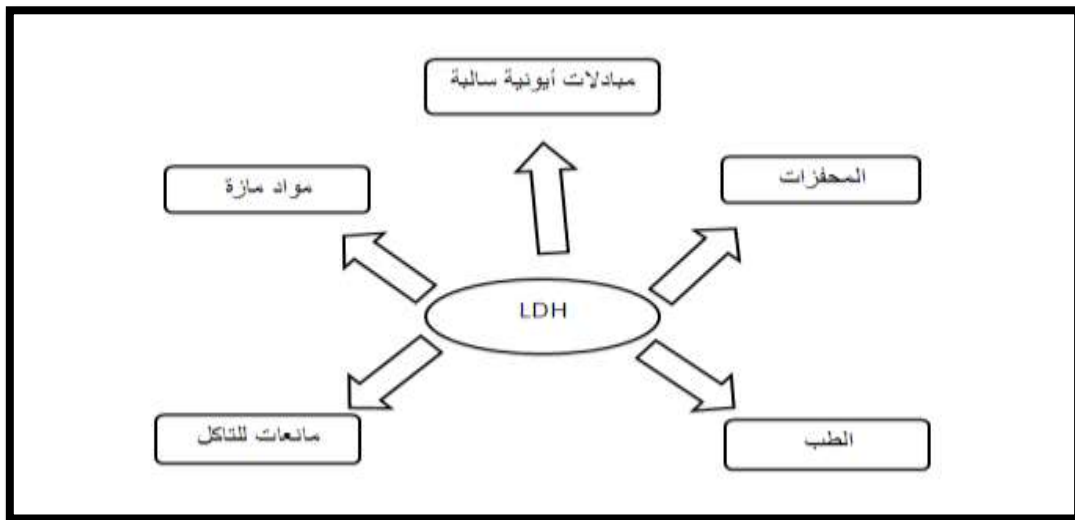
يكون قيمة الكسر المولي لهذه الطبقات بحدود $(0.15 \leq x \leq 0.33)$ (36). حيث يترتب هيدروكسيد المعدن حول الأيون الموجب ثنائي أو ثلاثي التكافؤ بشكل ثماني السطوح ثنائية الأبعاد لذا فهي تشبه مركبات (brucite) من حيث تترتب مجاميع الهيدروكسيد حول أيون المغنيسيوم مكون شكل ثماني السطوح كما في الشكل (1-1) (a) إلا أن الاختلاف الجوهرى بينهما هو استبدال الأيون الموجب ثنائي التكافؤ بالأيون الموجب ثلاثي التكافؤ مما يؤدي الى أحاطت الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بالشحنة الموجبة كما في الشكل (1-1) (b) وعلى هذا الأساس سوف تكتسب هذه الطبقات صفة قابلية التبادل الأيوني السالبة (36-38) .



الشكل (1-1) مقارنة بين طبقات الـ (brucite) (a) والطبقات ثنائية الهيدروكسيد (b)

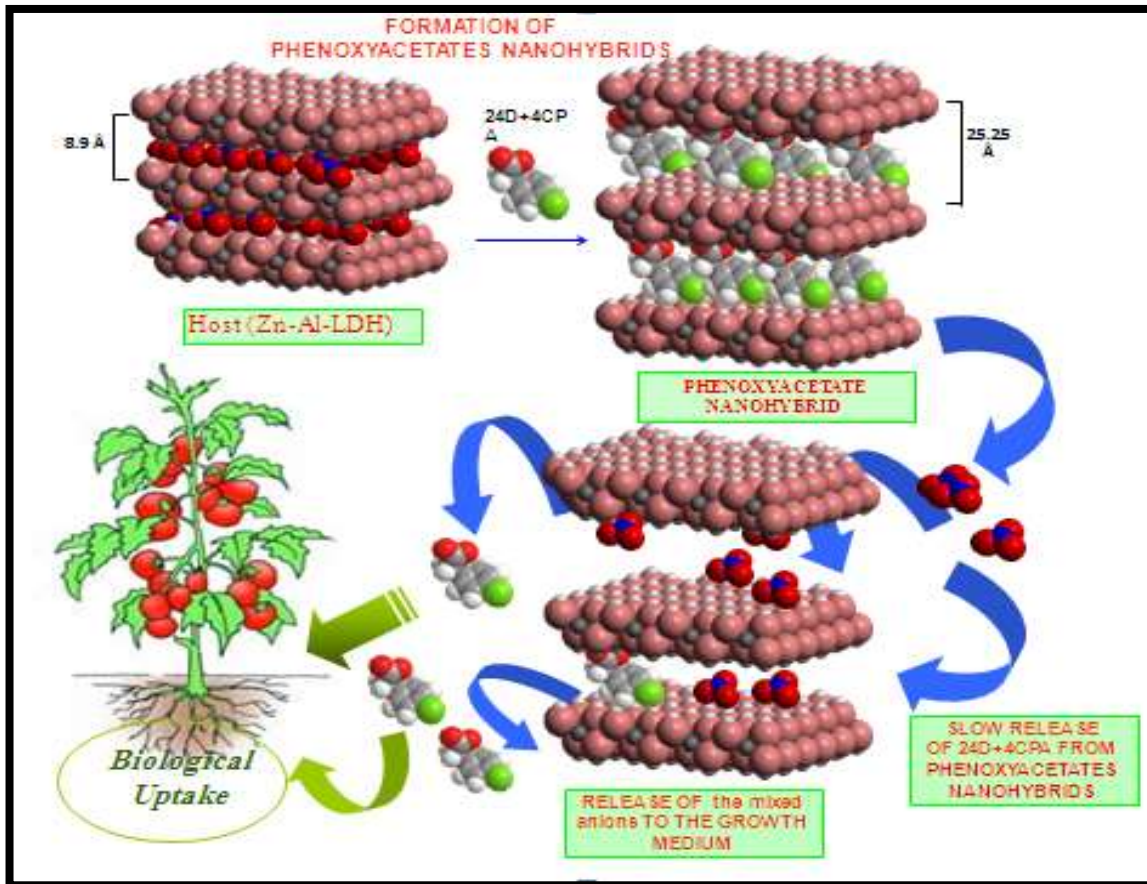
تصنع الطبقات ثنائية الهيدروكسيد من خلال إقحام الأيونات السالبة (العضوية أو اللاعضوية) داخل الطبقات بواسطة عدة طرق من أشهرها عملية الترسيب المشترك (Co-Precipitation) من خلال ترسيب هيدروكسيد الأيون الثنائي التكافؤ و هيدروكسيد الأيون الثلاثي التكافؤ في الوقت نفسه عند pH معين أو عن طريق التبادل الأيوني (Ion exchange). وهناك عدة عوامل تعتمد عليها عملية تصنيع هذه الطبقات منها طبيعة ونسبة الأيونات الموجبة والسالبة، تأثير الزمن ودرجة الحرارة والذالة الحامضية على التفاعل وأخيراً الطريقة التي يتم بها تصنيع هذه الطبقات، وتتعتمد الخصائص الكيميائية والفيزيائية لهذه الطبقات على الأيونين الموجبين الثنائي والثلاثي وطبيعة ونوع الأيونات السالبة داخل الطبقة وأن لقيمة الكسر المولي دور كبير و مهم في تغير الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للطبقات (37)

كما أن لهذه الطبقات العديد من التطبيقات حيث تستخدم كمحفزات لزيادة سرعة التفاعل وكمانعات للتآكل وكذلك لها استخدامات واسعة في مجال الطب، إلى جانب ما تقدم يمكن استخدامها كمادة مازة لأزالة النفايات العضوية و اللاعضوية و كمبادلات أيونية سالبة (38) كما في الشكل (2-1)



الشكل (2-1) يبين تطبيقات الطبقات ثنائية الهيدروكسيد في العديد من المجالات

أن للطبقات ثنائية الهيدروكسيد القدرة العالية للتبادل الأيوني السالب والتي تقدر بحوالي (2-3 meq/g) مقارنة بالمبادلات الأيونية السالبة (Anion exchange resins), سواء كانت هذه الأيونات السالبة عضوية أم غير عضوية حيث تعمل هذه الطبقات على احتجاز الأيونات السالبة و يرجع السبب في ذلك الى هيمنة الشحنة الموجبة على سطح هذه الطبقات لذا تعمل على جذب الأيونات السالبة داخل الطبقات بشكل مستقر و لا يمكن أن تتحرر إلا في أوساط معينة وأن القوى التي تتحكم في استقراره هذه الطبقات هي القوى الكولومية والأواصر الهيدروجينية التي تنشأ بين مجاميع الهيدروكسيد في الطبقة والأيونات السالبة وجزيئات الماء داخل الطبقة , لذا يستفاد من هذه المبادلات الأيونية السالبة في احتجاز المواد الملوثة العضوية و اللاعضوية والسيطرة على تحررها للحد من مشاكل التلوث البيئي⁽³⁸⁾. تحدث عملية تحرر الأيونات السالبة (العضوية واللاعضوية) المحتجزة داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد نتيجة لتكسر الأواصر بين الأيونات السالبة و هيدروكسيد المعدن داخل الطبقات بواسطة عملية التبادل الأيوني لما تتمتع به هذه الطبقات من قدرة على السيطرة لتحرر هذه المواد بصورة بطيئة للاستفادة منها في مجالات معينة فعلى سبيل المثال تستخدم الطبقات ثنائية الهيدروكسيد في احتجاز المواد الكيميائية الزراعية والسيطرة على تحررها لتستفاد منها التربة من دون أن تتسرب الى المياه السطحية أو المياه الجوفية بالتالي تسبب تلوثها



مخطط (1-3): رسم توضيحي باستخدام برنامج (chem. Office) لعملية إقحام وتحرر كلا الأنيونين (2,4-D , 4-CPA) داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ليستفاد منها النبات

أهتم كثير من العلماء والباحثين بتقنية النانو المتمثلة بالطبقات ثنائية الهيدروكسيد النانوية الهجينة Inorganic – organic – LDH Nano Composition وذلك لقابلية هذه المركبات على احتجاز المواد الملوثة (العضوية و اللاعضوية) على شكل ايونات . إضافة لما لتقنية النانو من تأثير كبير في السيطرة على تحرر هذه الأيونات المحشورة بين الطبقات إلى أوساط معينة عن طريق التبادل الأيوني للحفاظ على سلامة البيئة من التلوث .

فقد قام الباحث (Meyn) و جماعته⁽³⁹⁾ بدراسة موسعة حول مدى سرعة عملية استبدال الأيونات السالبة الحاصلة بين الأيونات العضوية السالبة (Fatty acid و dicarboxylate و alkyl sulfate) و الأيونات اللاعضوية السالبة داخل طبقات الخارصين/كروم – نترات و الخارصين/ألنيوم – نترات و المغنيسيوم/ألنيوم – نترات و الليثيوم/ألنيوم – نترات و الكالسيوم/ألنيوم – كلوريد ثنائية الهيدروكسيد عند نسبة مولية 2:1 وقد قاموا الباحثون بتحضير هذه الطبقات بواسطة الترسيب المشترك Co-Precipitation , حيث أوضحت النتائج أن الأيونات العضوية السالبة طويلة السلسلة مثل الحوامض الدهنية (fatty acid) تكون الأسرع استبدالاً مقارنة بـ (dicarboxylate و alkyl sulfate) .

في حين تمكن الباحثان (Samuel و Phillip)⁽⁴⁰⁾ من تحضير طبقات الكالسيوم/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الترسيب المشترك , ثم قاما بإقحام الأيون السالب Poly(Vinyl alcohol) (PVA) داخل طبقات الكالسيوم/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد $[Ca_2 Al (OH)_8] [OH . 3H_2O]$ بواسطة الطريقة غير المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب Anionic exchange process . للحصول على مركب نانوي الهجيني .

و حضر الباحث (Carlino)⁽⁴¹⁾ مركبات نانوية هجينة من خلال إقحام حوامض كاربوكسيلية (الفاتية و اروماتية (الأحادية والثنائية مجموعة الكاربوكسيل)) على هيئة ايونات سالبة داخل طبقات الكالسيوم/ألنيوم و الليثيوم/ألنيوم و المغنيسيوم/ألنيوم و الخارصين/ألنيوم و الخارصين/كروم ثنائية الهيدروكسيد بالطريقة غير المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب .

كذلك قام الباحث (Prevot) وجماعته⁽⁴²⁾ بتحضير مركبات نانوية هجينة بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب غير المباشرة عن طريق إقحام الأيونات السالبة Tartrate و Succinate داخل طبقات الخارصين/ألنيوم و الخارصين/كروم ثنائية الهيدروكسيد المحضرة بواسطة الترسيب المشترك من تفاعل $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ مع $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ عند نسبة مولية لمزيج الملحيتين تساوي ٣ .

درس الباحثان (Jones و Kaneyosni)⁽⁴³⁾ التبادل الأيوني السالب للأيون (TA) Terephthalate الموجود داخل طبقات المغنيسيوم/ألنيوم ثنائية الهيدروكسيد المتبادل مع الأيونات السالبة اللاعضوية CO_3^{2-} و SO_4^{2-} و NO_3^- و Cl^- , وقد توصلوا إلى أن عملية التبادل الأيوني السالب تكون أسرع مع ايونات CO_3^{2-} و SO_4^{2-} ولكنها تصبح بطيئة مع ايونات NO_3^- و Cl^- .

وقد تمت دراسة عملية التبادل الأيوني للأيون الكلوريد Cl^- الموجود داخل طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مع ايون فوسفات الهيدروجين HPO_4^{2-} من قبل الباحث (Badreddine) وجماعته⁽⁴⁴⁾ , حيث لوحظ أن هذه العملية تستغرق ٥ ساعات .

وقد استخدم الباحث (Pavan) وجماعته⁽⁴⁵⁾ طبقات المغنيسيوم/المنيوم – كاربونات ثنائية الهيدروكسيد $Mg/Al-CO_3-LDH$ لامتزاز Sodium dodecyl sulfate (SDS) من المحاليل المائية, حيث درس الباحثون تأثير درجة الحرارة والذالة الحامضية والشدة الأيونية في عملية الامتزاز , وقد لاحظ أن امتزاز SDS على سطح طبقات المغنيسيوم/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد يزداد بنقصان درجات الحرارة والذالة الحامضية و لكن بزيادة الشدة الأيونية تزداد كمية الأمتزاز .

وفي دراسة قام بها الباحث (Millange) وجماعته⁽⁴⁶⁾ تمكن من تحضير طبقات المغنيسيوم/المنيوم – كاربونات ثنائية الهيدروكسيد $[Mg_3 Al (OH)_8] [(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$ بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $Mg (NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ كمزيج مع Na_2CO_3 بوجود NaOH, وقد تم التحضير من خلال نسب مولية مختلفة لـ Mg/Al مساوية إلى 3:1 و 1.5:2 .

وقد استطاع الباحث (Olonremaju) وجماعته⁽⁴⁷⁾ تحضير طبقات المغنيسيوم/المنيوم – نترات ثنائية الهيدروكسيد $Mg /Al-NO_3-LDH$ بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ مع $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ خلال نسب مولية مختلفة لـ Mg/Al تساوي 2:1 و 2.5:1 و 3:1 , وقد تم التحضير عند درجات حرارية مختلفة $25C^\circ$ و $60C^\circ$ و $100C^\circ$.

تمكن الباحث (Crepalid) وجماعته^[48] من تحضير طبقات الخارصين/ كروم – نترات ثنائية الهيدروكسيد $Zn/Cr-NO_3-LDH$ بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ مع $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ خلال النسبة المولية لـ Zn/Cr تساوي 3:1 . وبعد ذلك قاموا بإقحام الأيونات السالبة (DS) Dodecyl sulfate و (DBS) Dodecyl benzene sulfate داخل هذه الطبقات بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب للحصول على مركبات نانوية هجينة $Zn/Cr-DS-LDH$ و $Zn/Cr-DBS-LDH$.

كما حضر الباحثان (Pierre و Malhrebe)⁽⁴⁹⁾ الطبقات المغنيسيوم/المنيوم- كلوريد ثنائية الهيدروكسيد $Mg/Al-Cl-LDH$ بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ مع $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ ثم قاما بإقحام الأيونات السالبة $[Fe(CN)_6]^{-3}$ و $(P_2O_7)^{4-}$ و $(V_2O_7)^{4-}$ و $(CrO_4)^{4-}$ و $(Cr_2O_7)^{2-}$ على انفراد داخل الطبقات بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب .

في حين قام الباحث (Aisawa) وجماعته⁽⁵⁰⁾ بتحضير مركبات نانوية هجينة عن طريق اقحام الأيون السالب Phnylalanine(Pha) داخل طبقات المغنيسيوم/المنيوم و المنغنيز/المنيوم و النيكل/المنيوم و الخارصين/المنيوم و الخارصين/كروم ثنائية الهيدروكسيد

بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب , كما قاموا بدراسة سلوك الأيون السالب (Phnylalanine) المقحم داخل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد , و قد أوضحت النتائج الترتيب العمودي لهذا الأيون داخل الطبقات ما عدا طبقات المغنيسيوم/المنيوم فكان مرتباً بصورة أفقية , ولكنه غير معروف الترتيب داخل طبقات النيكل/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد .

وقد تمت دراسة السيطرة على تحرر مبيد الأدغال (Fenuron) 1,1-Dimethyl-3-phnyl من الأطيان العضوية organic clay (Hexadecyl-tri methyl ammonium و Primary octadecyl ammonium) من قبل الباحث (Hermosin) وجماعته⁽⁵¹⁾ .

هنالك دراسات أخرى تتعلق بامتزاز العديد من المواد على سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد فقد استخدم الباحث (Inacio) وجماعته⁽⁵²⁾ طبقات المغنيسيوم/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد لامتزاز مبيد الأدغال (MCPA) 2-methyl-4-chloro phenoxy acetate من محلوله المائي , وأوضحت النتائج أن ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة فريندلش من نوع S ولكن في التراكيز العالية من MCPA تصبح من نوع L

و تمت دراسة قابلية امتزاز طبقات الخارصين/المنيوم و المغنيسيوم/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد للأيون Selesnite (SeO_3^{2-}) من قبل الباحث (You) وجماعته⁽⁵³⁾ , حيث لاحظ أن أيون SeO_3^{2-} يفضل الامتزاز على سطح طبقات المغنيسيوم/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد مقارنة بطبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد , وأن ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكماير .

قام الباحث (Rafael) وجماعته⁽⁵⁴⁾ بدراسة السيطرة على تحرر مبيد الأدغال Hexazinone من الأطيان العضوية Organic clay (Fe^{+3} -SW) Hexadecyl tri methyl ammonium – Saturated Arizono و Fe^{+3} - Saturated wyoning montmorillonite [(montomorillonite HDTMA- SA) , و لاحظ أن هذه الأطيان تعمل على التقليل من سرعة تحرر المبيدات للحد من التلوث البيئي .

وقد حضرت طبقات الخارصين/المنيوم- كاربونات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-CO₃-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل ZnCl₂. 6H₂O و AlCl₃. 9H₂O كمزيج مع Na₂CO₃ بوجود NaOH عند النسبة المولية لـ Zn/Al تساوي ٢:1 , من قبل الباحث (Chang) وجماعته⁽³⁵⁾ .

في حين درس الباحث (Legrouri) وجماعته⁽⁵⁵⁾ مغادرة مبيد الأدغال (2,4-D) 2,4-Dichloro phenoxy acetate من محلوله المائي إلى طبقات الخارصين/المنيوم – كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-CI-LDH بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب , حيث بينت النتائج أن امتزاز هذا المبيد على طبقات ثنائية الهيدروكسيد كان من نوع لانكماير .

وفي دراسة قام بها الباحث (Pavlovic) وجماعته⁽⁵⁶⁾ تم فيها استخدام Calcined 2,4-Dichloro phenoxy acetate (HT500) لامتزاز مبيدات الأدغال و Clopyralid و Picloram من محاليلها المائية على شكل أيونات داخل الطبقات , حيث أوضحت النتائج بأن ايزوثيرمات الامتزاز تتبع معادلة لانكماير للامتزاز , وأن كمية الامتزاز تزداد بزيادة حامضية المحلول , أما حركيات الامتزاز فقد بينت أن امتزاز 2,4-D على سطح (HT500) يستغرق 24 ساعة أما امتزاز Picloram على سطح (HT500) فإنه يستغرق 3 ساعات ولكن امتزاز Clopyralid على سطح (HT500) يستغرق ساعتين

وقد حضر الباحث (Morandia) وجماعته⁽⁵⁷⁾ عن طريق عملية الترسيب المشترك Co-Precipitation طبقات البلاتين/الخاصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد Pt-Zn-Al-LDH وذلك من خلال تفاعل اوكسيد الألمنيوم الخاصين Zn(Al)O مع اوكسيد الألمنيوم الخاصين البلاتين Pt-Zn (Al)O .

كما تمكن الباحث (Ishikawa) وجماعته⁽⁵⁸⁾ من تحضير طبقات الخاصين/المنيوم - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-Cl-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل ZnCl₂ مع AlCl₃ من خلال نسب مولية مختلفة لـ Zn/Al من صفر إلى واحد وعند pH=9 .

كذلك قام الباحث (Ragavan) وجماعته⁽⁵⁹⁾ بتحضير مركب نانوي هجيني من اقحام الأيون السالب 2,4-dichloro phenoxy acetate داخل طبقات الليثيوم/المنيوم-كلوريد ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الطريقة غير المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب ومن ثم تم دراسة السيطرة على تحرر هذا الأيون خلال محلول الفوسفات عند pH=7 بواسطة التبادل الأيوني السالب بالصورة المباشر .

وتمكن الباحثان (Cardoso و Valim)⁽⁶⁰⁾ من دراسة السيطرة على تحرر مبيدات الأدغال 2,4-Dichloro phenoxy acetate و 2-methyl-4-chloro phenoxy acetate و Picloram من طبقات المغنيسيوم/المنيوم -ثنائية الهيدروكسيد Mg/Al-LDH عن طريق التبادل الأيوني المباشر , حيث قام الباحثان بإقحام هذه الأيونات السالبة على انفراد داخل الطبقات و من ثم دراسة السيطرة على تحررها , فقد لاحظا أن عملية إقحام الأيونات داخل الطبقات تستغرق 15 دقيقة ولكن عملية تحرر هذه الأيونات تستغرق 6 ساعات .

و درس الباحث (Lv) وجماعته⁽⁶¹⁾ عملية التبادل الأيوني السالب للأيون الكلوريد Cl⁻ من محلوله المائي مع الكربونات CO₃²⁻ الموجوده داخل طبقات المغنيسيوم/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد فقد وجد أن حركية التبادل الأيوني تخضع لموديل الرتبة الثانية الكاذبة طبقاً لمعادلات Lagergran كما تمكن الباحث من حساب طاقة التنشيط التي تبلغ 56.8KJ.Mol⁻¹ .

في حين حضر الباحث (Tian) وجماعته⁽⁶²⁾ مركب النانوي هجيني من إقحام (4-Dimethyl amino) phenylazo benzoic acid -2 داخل طبقات النيكل/الحديد ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الطريقة غير المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب .

وفي دراسة حضرها الباحث (Sarijo) وجماعته⁽⁶³⁾ طبقات الخارصين/المنيوم – نترات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-NO₃-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل Zn(NO₃)₂. 6H₂O , مع Al(NO₃)₃. 9H₂O ثم قاموا الباحثون بإقحام ميديات الأديغال (2-CPA و 2,4,5-T) على انفراد داخل الطبقات المحضرة بطريقة عملية التبادل الأيوني السالب غير المباشرة للحصول على مركبات نانوية هجينة Zn/Al-2CPA-LDH و Zn/Al-TCPA-LDH حيث كانت النسبة المولية لمزيج الملحيتين تساوي ٢ بالنسبة للمركب النانوي الهجين من نوع Zn/Al-2CPA-LDH أما المركب النانوي الهجين من نوع Zn/Al-TCPA-LDH فكانت النسبة المولية لمزيج الملحيتين فيه تساوي ٤ .

في حين قام الباحث (Bin Hussein) وجماعته⁽⁶⁴⁾ بتحضير طبقات الخارصين/المنيوم – نترات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-NO₃-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل Zn(NO₃)₂ 6 H₂O , مع Al(NO₃)₃ 9 H₂O خلال النسبة المولية لمزيج الملحيتين تساوي ٤, ومن ثم إقحام الأيون السالب (4CPA) 4-chloro phenoxy acetate داخل الطبقات بطريقة عملية التبادل الأيوني السالب غير المباشرة , كما تمكنوا من دراسة السيطرة على تحرر 4-CPA من الطبقات خلال تراكيز مختلفة من كربونات الصوديوم (0.0001, 0.00025, 0.0005 M) بواسطة الطريقة المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب , حيث أوضحت النتائج أن عملية التحرر قد تمت خلال ٦٠٠ دقيقة وأن حركية التحرر تنطبق على الرتبة الأولى الكاذبة لمعادلات Lagergren أما النسبة المئوية لتحرر 4-CPA فكانت عند 0.0001M تساوي 21% و 0.00025M تساوي 66% و 0.0005M تساوي 72% , كما قام الباحث وجماعته بدراسة السيطرة على التحرر خلال دوال حامضية مختلفة فكانت النسبة المئوية للتحرر عند pH=3 تساوي 77% و pH=6.5 تساوي 48% و pH=12 تساوي 66% , وأن حركية التحرر تخضع أيضاً للرتبة الأولى الكاذبة .

وقد تمكن الباحث (Mdajjat) وجماعته⁽⁶⁵⁾ من تحضير طبقات الخارصين/المنيوم – نترات ثنائية الهيدروكسيد بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل Zn(NO₃)₂ مع Al(NO₃)₃ عند النسبة المولية لمزيج الملحيتين التي تساوي ٤ . ومن ثم قاموا بإقحام أحد الأحماض الأمينية Glutamete داخل الطبقات بواسطة التبادل الأيوني السالب غير المباشر .

كذلك حضر الباحث (Wang) وجماعته⁽⁶⁶⁾ طبقات الخارصين/المنيوم- كربونات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-CO₃-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل Zn(NO₃)₂ 6 H₂O و Al(NO₃)₃ 9 H₂O كمزيج مع Na₂CO₃ بوجود NaOH عند النسبة المولية لمزيج الملحيتين فيه تساوي ٢ ثم قاموا بإقحام المركب الدوائي (amoxicillin) على شكل أيون سالب داخل الطبقات المحضرة للوصول الى المركب النانوي الهجين بواسطة عملية التبادل الأيوني غير المباشر وقد تم تشخيص هذا المركب بواسطة حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction فكانت قيمة سمك الطبقة قبل عملية الإقحام تساوي 7.5Å ولكن بعد عملية الإقحام أصبحت قيمة سمك الطبقة تساوي 12.35Å , كما قام الباحث بدراسة السيطرة على تحرر هذا الدواء خارج جسم الانسان خلال محلول فوسفات عند pH = 7.4 بواسطة التبادل الأيوني المباشر .

قام الباحث (Gnadalupe) وجماعته⁽⁶⁷⁾ بتحضير طبقات الخارصين/ألمنيوم- نترات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al- NO₃-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل Zn(NO₃)₂ 6 H₂O , مع Al(NO₃)₃ 9 H₂O عند مزيج النسبة المولية للملحين تساوي 3 ومن ثم أقحم الأيون المعقد Diaqua oxalato oxoniobate المشتق من [NH₄[Nbo(C₂O₄)₂(H₂O)₂] 2H₂O . داخل الطبقات المحضر عن طريق عملية التبادل الأيوني السالب للحصول على المركب النانوي الهجيني .

وفي دراسة أخرى قام بها الباحث (Gasser)⁽⁶⁸⁾ تم فيها اقحام الأيون السالب Ascorbic acid (فيتامين C) داخل طبقات الخارصين/الحديد - كلوريد و المغنيسيوم/الحديد - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد Zn/Fe-Cl-LDH و Mg/Fe-Cl-LDH بواسطة عملية التبادل الأيوني السالب , و من ثم دراسة السيطرة على التحررة من طبقات الخارصين/الحديد - كلوريد و المغنيسيوم/الحديد - كلوريد ثنائية الهيدروكسيد خلال محلول كربونات الصوديوم , فقد أوضحت النتائج أن امتزاز هذا الفيتامين على شكل أيون داخل الطبقات تمت خلال 60 دقيقة , و ايزوثرمات الامتزاز تتبع لانكماير , أما حركيات الامتزاز فقد كانت خاضعة للرتبة الأولى الكاذبة لمعادلات Lagergran .

في حين حضر الباحث (Sarijo) وجماعته⁽⁶⁹⁾ طبقات الخارصين/ألمنيوم - نترات ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al-NO₃-LDH بواسطة عملية الترسيب المشترك من تفاعل Zn(NO₃)₂ مع Al(NO₃)₃ , ثم إقحات مبيدات الأدغال الفينوكسية على شكل ايونات سالبة 2-CPA و 4-CPA و 2,4,5-T على انفراد بطريقة غير المباشرة لعملية التبادل الأيوني السالب لتكوين مركبات نانوية هجينة Zn/Al-2CPA-LDH و Zn/Al-4CPA-LDH و Zn/Al-TCPA-LDH . وقد تم تشخيص هذه المركبات بواسطة الأشعة السينية X-Ray فكانت قيمة سمك الطبقة قبل عملية الاقحام تساوي 8.9 Å ولكن بعد عملية الاقحام أصبحت قيمة سمك الطبقة للمركب Zn/Al-2CPA-LDH تساوي 18.5 Å وتساوي 20.1 Å بالنسبة للمركب Zn/Al-4CPA-LDH أما بالنسبة للمركب Zn/Al-TCPA-LDH فكانت قيمة سمك الطبقة تساوي 26.2 Å . كما قاموا الباحثون بدراسة السيطرة على تحرر هذه المبيدات خلال أوساط مختلفة مثل كربونات الصوديوم و فوسفات الصوديوم وكلوريدات الصوديوم فقد أوضحت النتائج أن أسرع تحرر لهذه الايونات يكون في الكربونات ثم الفوسفات و اخيرا الكلوريدات كما تمت دراسة السيطرة على تحرر هذه المبيدات بواسطة الطريقة المباشرة للتبادل الأيوني السالب خلال دوال حامضية مختلفة (12 و 6.5 و 3) فقد أوضحت النتائج أن أسرع تحرر لهذه الايونات يتبع التسلسل التالي 12 > 3 > 6.5 وأن أعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر عند 2-CPA تساوي 57% ثم 4-CPA تساوي 35% وأخيراً 2,4,5-T تساوي 21% أن هنالك تناقداً مسامياً عند بدء عملية التحرر علماً أن حركية التحرر تخضع للرتبة الثانية الكاذبة .

10-1 – الهدف من البحث The Aim Of The Study

نظراً لما تتمتع به المركبات النانوية الهجينة من صفات المقاومة الحرارية و الثبوتية والصلابة ومقاومة الأكسدة و السعة التبادلية الأيونية السالبة والقدرة على احتجاز المواد الملوثة على شكل ايونات , لذا حضرنا طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد Zn/Al -LDH لاحتجاز مبيد الأدغال الفينوكسية 2,4-D و هرمون النمو 4-CPA على شكل ايونات سالبة في الوقت نفسه كمزيج محمولة على الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ومن ثم تمت دراسة السيطرة على تحرر هذه الأيونات من بين طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد خلال الأوساط المختلفة مثل الكربونات و الفوسفات و الكلوريدات كدراسة حركية تفصيلية لمعرفة تأثير كل وسط على سرعة تحرر كلا الأنيونين عن طريق التبادل الأيوني المباشر لما تتمتع به هذه المركبات من قدرة على توجيه فائدة المبيدات المحشورة داخلها اتجاه النباتات للحد من مشاكل التلوث البيئي و الحفاظ على سلامة المستخدمين , أن هذه الطريقة مفيدة جداً من الناحية الاقتصادية حيث تتسم بإعطاء هذه الأيونات بشكل أقراص إلى النباتات والاستفادة منها ببطء دون أن تؤثر بشكل عكسي على التربة أو تتسرب إلى المياه السطحية والمياه الجوفية وتسبب تلوثها ومن دون أن تؤثر على صحة الإنسان من خلال التماس المباشر مع هذه المبيدات .

الفصل الثاني

الجزء العملي

و

تُشخيص المركبات

CHAPTER TWO الفصل الثاني

Experimental part الجزء العملي

Instruments 2-1-الأجهزة

١- مطياف حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction)

Shimadzu XRD-6000 powder diffractometer Japan .

٢- مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

Fourier transform infrared (FTIR) Perkin-Elmer 1725X Spectrophotometer Japan .

٣- مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية نوع

Shimadzu UV- Visible Spectrophotometer -1800 Japan .

٤- التحليل الحراري (TG-DTG)

Setaram TG-DTG-11 Japan .

٥- جهاز قياس الدالة الحامضية .

pH-Meter –WTW-720-ionlab Germany .

٦- جهاز حمام مائي مزود بهزاز ومحكم بدرجة الحرارة

Themostated Shaker Bath , GFL (D-3006) Germany .

٧- جهاز الطرد المركزي.

Centrifuge , Megafuge 1.0 , Herouse Sepatech , Germany .

٨- ميزان كهربائي حساس ذو أربع مراتب عشرية

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

Chemicals Materals

2-2 - المواد الكيميائية

استعملت المواد الكيميائية المذكورة في الجدول (1-2)

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>
2,4- Dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D)	$C_8O_3H_6Cl_2$	221	99%	Across . USA
4-Chloro phenoxy acetic acid (4-CPA)	$C_8O_3H_7Cl$	186.6	99%	Across . USA
Zinc (II) nitrate hexa hydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.4	89%	BDH chemicals Ltd , Poole England
Aluminum(III) nitrate nona hydrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375	89%	BDH chemicals Ltd , Poole England
Sodium Carbonate	Na_2CO_3	105.98	98%	FLUCK- Garanite , Switzerland
Sodium Phosphate	Na_3PO_4	163.944	99%	BDH chemicals Ltd , Poole England
Sodium Chloride	$NaCl$	58.49	99%	FLUCK- Garanite , Switzerland
Acid Chloride	HCl	36.5	98%	POCH
Nitric acid	HNO_3	63.01	65%	BDH chemicals Ltd , Poole England
Sodium hydroxid	$NaOH$	40.00	99%	BDH chemicals Ltd , Poole England

2-3- تحضير المركبات النانوية الهجينة :-

2-3-1- تحضير مزيج النسب المولية من الملحين [Zn (NO₃)₂.6H₂O]/[Al(NO₃)₃.9H₂O] في وسطين الأول كحولي والثاني مائي

١- تحضير محلول نترات الخارصين Zn(NO₃)₂.6H₂O

تم تحضير محلول نترات الخارصين المائية من إذابة 2.974 غم من الملح في وسطين الأول في 100 مل من الماء المقطر والثاني في 70% أيثانولي. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.1M مع ملاحظة أن تركيز ملح نترات الخارصين يبقى ثابتا باختلاف النسب المولية .

٢- تحضير محلول نترات الألمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٢

تم تحضير محلول نترات الألمنيوم المائية Al(NO₃)₃.9H₂O من إذابة 1.876 غم من الملح في وسطين الأول في 100 مل من الماء المقطر والثاني في 70% أيثانولي. وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.050M .

٣- تحضير محلول نترات الألمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٣

تم تحضير محلول نترات الألمنيوم المائية Al(NO₃)₃.9H₂O من إذابة 1.250 غم من الملح في وسطين الأول في 100 مل من الماء المقطر والثاني في 70% أيثانولي . وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.033M .

٤- تحضير محلول نترات الألمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٤

تم تحضير محلول نترات الألمنيوم المائية Al(NO₃)₃.9H₂O من إذابة 0.937 غم من الملح في وسطين الأول في 100 مل من الماء المقطر والثاني في 70% أيثانولي . وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.025M .

٥- تحضير محلول نترات الألمنيوم عندما تكون مزيج النسبة المولية للملحين = ٥

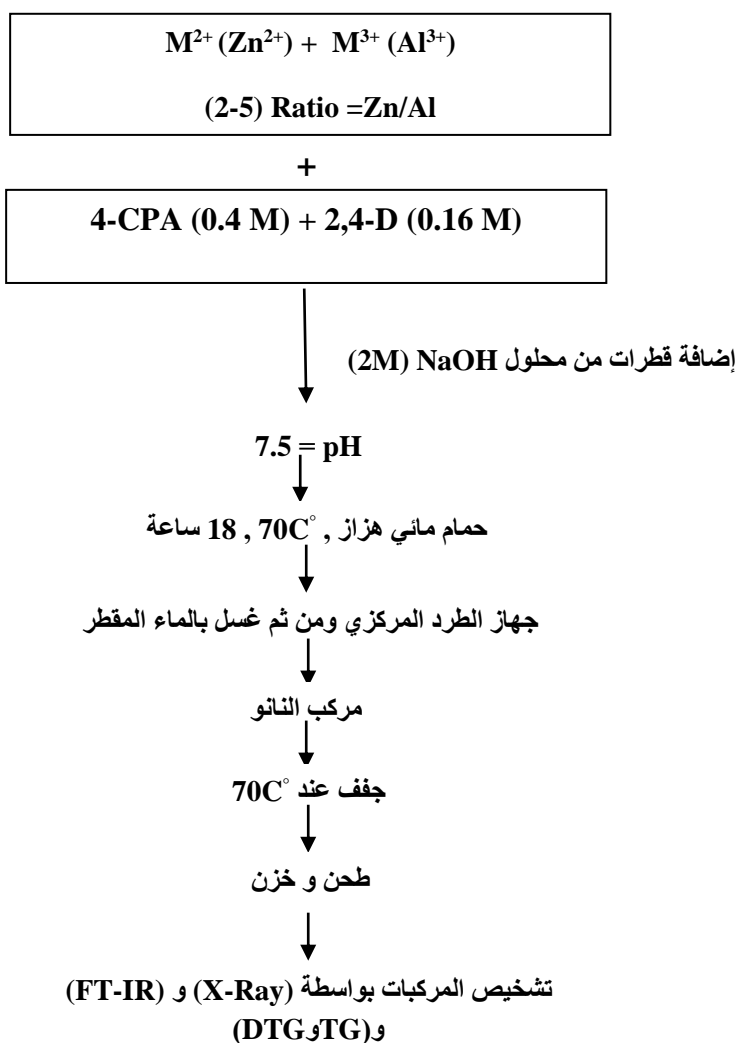
تم تحضير محلول نترات الألمنيوم المائية Al(NO₃)₃.9H₂O من إذابة 0.75 غم من الملح في وسطين الأول في 100 مل من الماء المقطر والثاني في 70% أيثانولي . وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.020M .

2-3-2 – تحضير المحلول المزيج من 2,4-D و 4-CPA

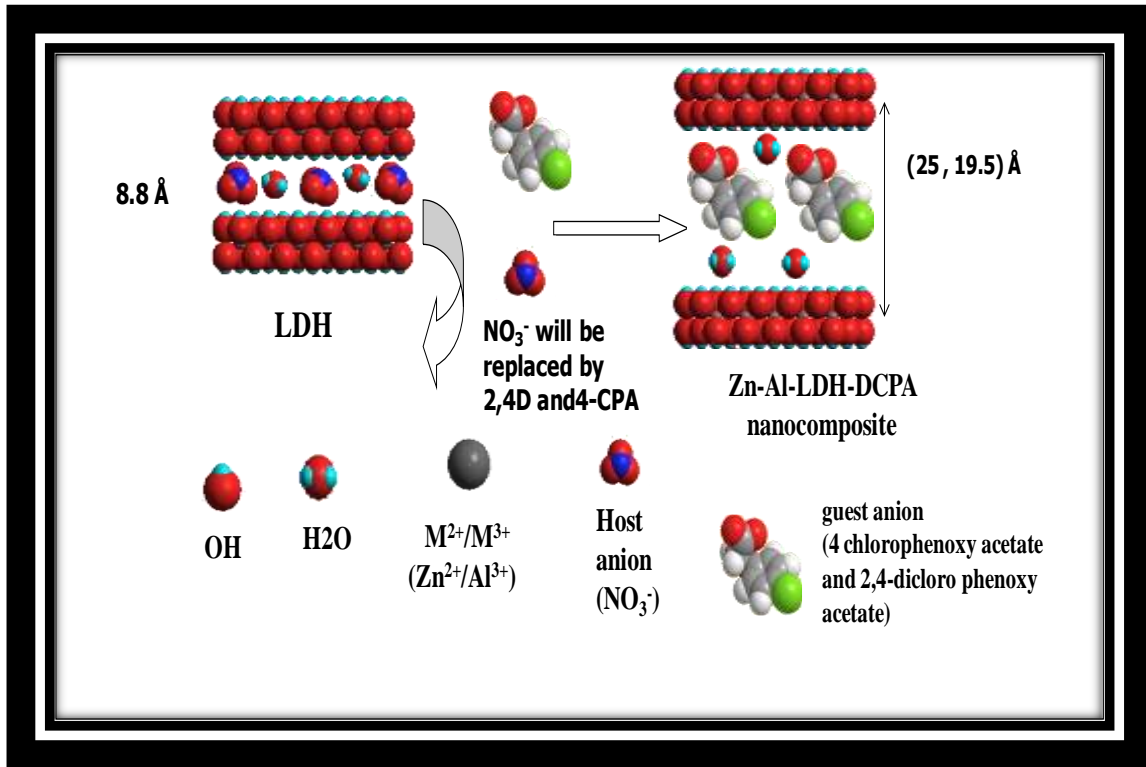
تم تحضير هذا المحلول من أذابه 3.536 غم من 2,4-D بتركيز 0.16M و 7.464 غم من 4-CPA بتركيز 0.4M في 90% أيثانولي , التراكيز المستخدمة افضل تركيز تجريبية لتحضير .

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

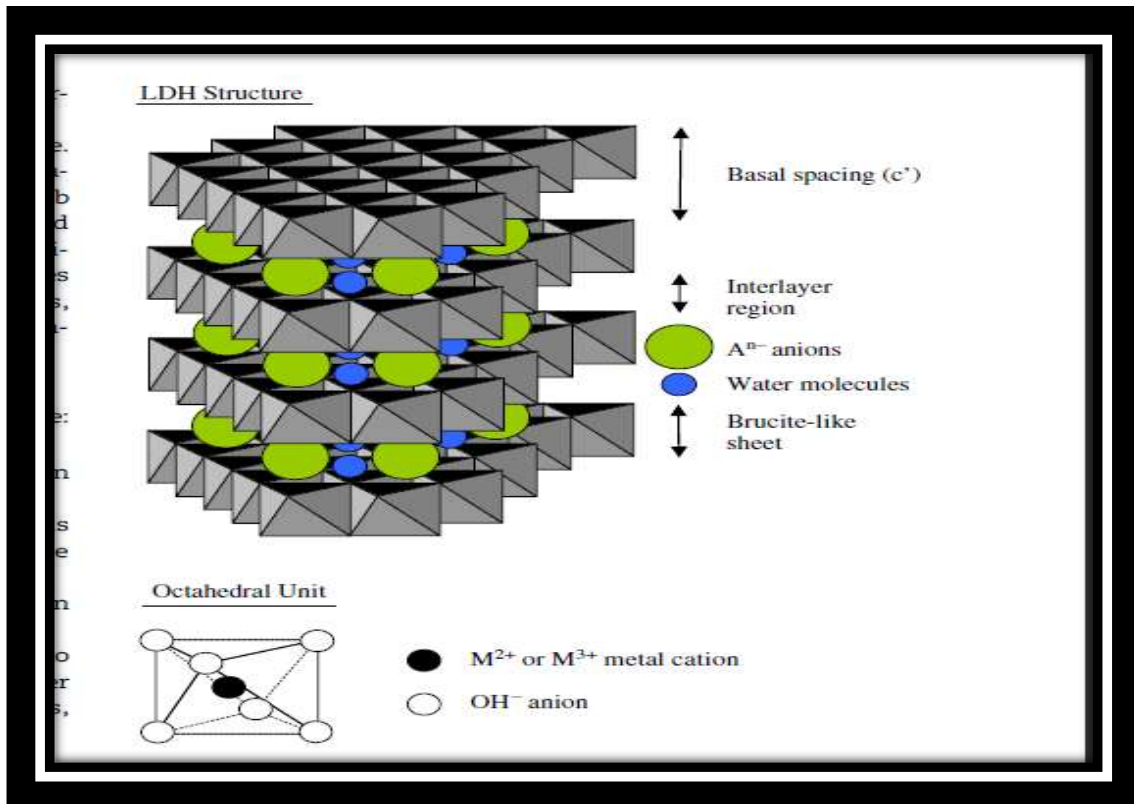
تم تحضير هذه المركبات أولاً عن طريق تحضير طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة الترسيب المشترك و من ثم إقحام كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) داخل طبقات بواسطة عملية التبادل الأيوني غير المباشر. وذلك بإضافة (100 ml) من مزيج ((4-CPA و 2,4-D) المحضرة في ٩٠٪ إيثانولي إلى مزيج من نترات الخارصين $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و نترات الألمنيوم $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (في وسط إيثانولي مرة وفي وسط مائي مرة أخرى) حيث يكون تركيز ملح نترات الخارصين ثابتاً $0.1M$ باختلاف النسب المولية للملحين $R = 2$ و 3 و 4 و 5 حيث يتم الترسيب عند $pH=7.5$ وذلك بإضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم $(2M) NaOH$, ثم وضع في حمام مائي مزود بهزاز وضبط عند $70^\circ C$ (64) لمدة ١٨ ساعة وبعد ذلك تم فصل الراسب بواسطة جهاز الطرد المركزي ومن ثم غسل بالماء المقطر أربع مرات وبعدها جفف عند $70^\circ C$ وطحن وخرن .



المخطط (1-2) يبين انسيابية تحضير المركبات النانوية الهجينة



الشكل (1-2): رسم توضيحي باستخدام برنامج (chem. Office) لعملية استبدال ايون النترات بكلاً الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) داخل طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد



شكل (2-2) : شكل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) (المركبات النانوية الهجينة) (38)

جدول (2-2) : قيم x و (1-x) و عدد المراكز الفعالة في الطبقات ثنائية الهيدروكسيد .

R	x	1-x	$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{(x/n)}YH_2O]^{x-}$	عدد المراكز الفعالة			
				Molecular			
				المركبات المحضرة في وسط كحولي		المركبات المحضرة في وسط مائي	
			2,4-D	4-CPA	2,4-D	4-CPA	
٢	0.33	0.67	$[Zn^{2+}_{0.67}Al^{3+}_{0.33}] [DCPA \ Y \ H_2O]$	4.03×10^{18}	18.67×10^{18}	3.79×10^{18}	18.06×10^{18}
٣	0.25	0.75	$[Zn^{2+}_{0.75}Al^{3+}_{0.25}] [DCPA \ Y \ H_2O]$	4.21×10^{18}	19.87×10^{18}	4.03×10^{18}	18.67×10^{18}
٤	0.19	0.81	$[Zn^{2+}_{0.81}Al^{3+}_{0.19}] [DCPA \ Y \ H_2O]$	4.03×10^{18}	18.67×10^{18}	3.79×10^{18}	18.06×10^{18}
٥	0.16	0.84	$[Zn^{2+}_{0.84}Al^{3+}_{0.16}] [DCPA \ Y \ H_2O]$	4.33×10^{18}	19.27×10^{18}	3.79×10^{18}	17.46×10^{18}

2-4- تحضير المحاليل القياسية

Preparation of Standard Solutions

١- تحضير محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 :

تم تحضير المحلول القياسي لكربونات الصوديوم بإذابة 2.65 غم من ملح Na_2CO_3 في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50 مل وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز 0.05M و 0.005M بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف إلى 50 مل من الماء المقطر .

٢- تحضير محلول فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 :

تم تحضير المحلول القياسي لفوسفات الصوديوم بإذابة 4.07 غم من ملح Na_3PO_4 في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50 مل وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز 0.05M و 0.005M بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف إلى 50 مل من الماء المقطر .

٣- تحضير محلول كلوريد الصوديوم NaCl :

تم تحضير المحلول القياسي لكلوريد الصوديوم بإذابة 1.46 غم من ملح NaCl في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50 مل وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز 0.05M و 0.005M بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز ثم خفف إلى 50 مل من الماء المقطر .

٤- تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH :

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم بإذابة 4 غم من NaOH في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50 غم وذلك لتحضير محلول بتركيز 2M .

٥- تحضير محلول حامض النتريك HNO_3 :

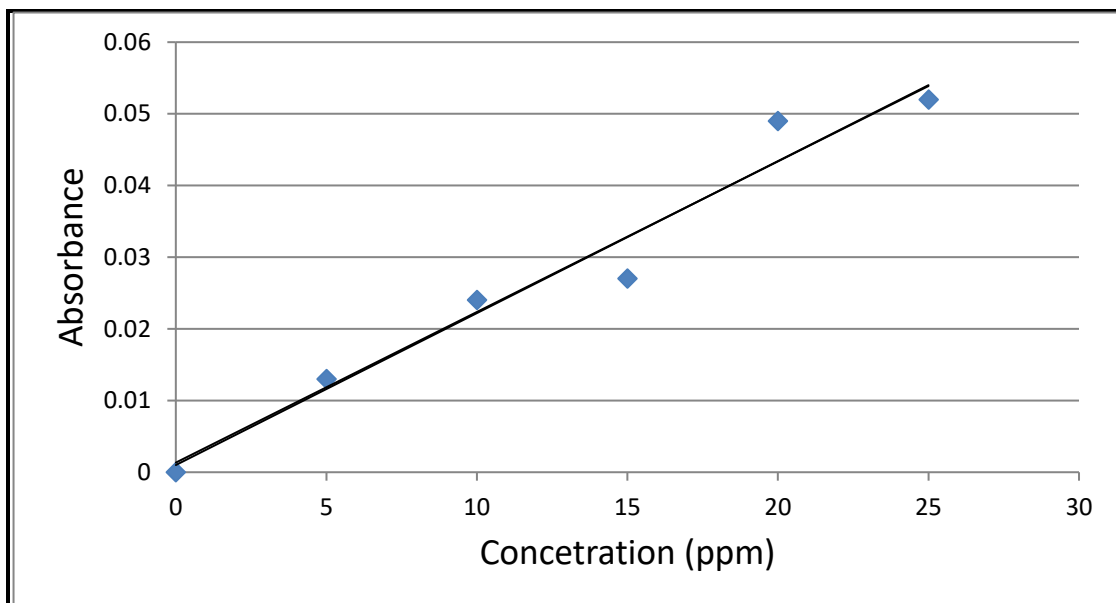
تم تحضير محلول حامض النتريك بتركيز 1M بأخذ 3.13 مل من حامض النتريك المركز 15.94 M تم إكمال الحجم إلى 50 مل من الماء المقطر .

٦- تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك HCl :

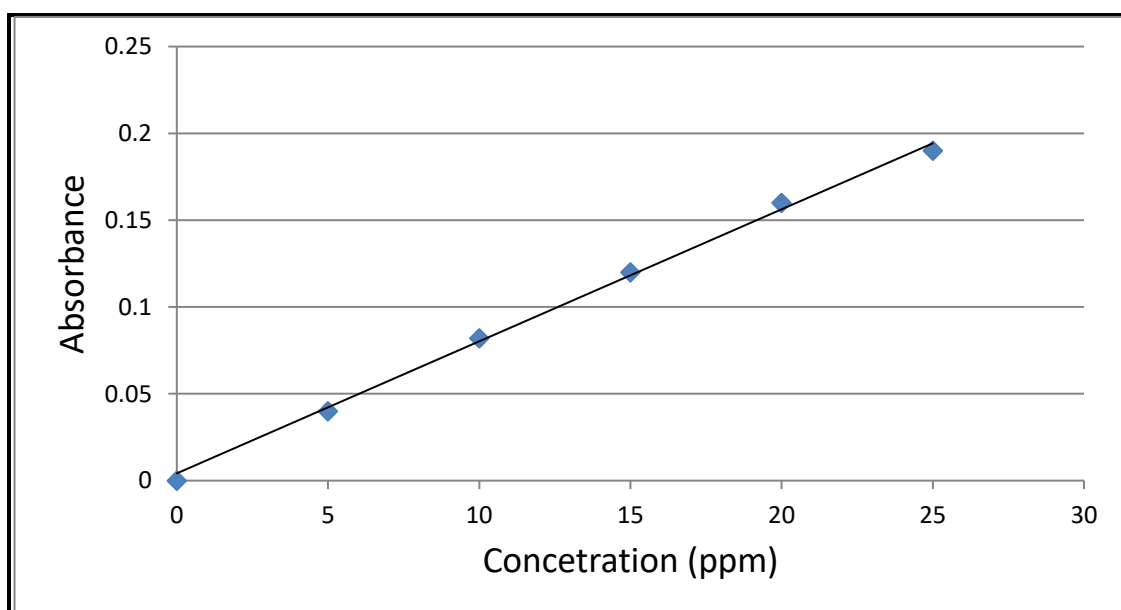
تم تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2M بأخذ 4.20 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز 11.9M تم إكمال الحجم إلى 25 مل من الماء المقطر .

5-2- تعيين منحنى المعايرة Determination of calibration curve

تم تعيين منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز عن طريق تحضير خمسة تراكيز متتابعة ضمن المدى (٥-٢٥) ppm من محاليل كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المستخدمة في الدراسة وتم قياس الامتصاص لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لـ 2,4-D λ_{max} ٢٢٩ nm و لـ 4-CPA λ_{max} 227nm لكل أيون وبعدها رسم المنحنى القياسي بين الامتصاص و التركيز كما مبين في الشكلين (3-2) و (4-2) .



الشكل (3-2) منحنى المعايرة لمحلول الأنيون (4-CPA)



الشكل (4-2) منحنى المعايرة لمحلول الأنيون (2,4-D)

2-6- دراسة تحرر مبيدات الأدغال الفينوكسية :-

تم تحرر المبيدات الفينوكسية 2,4-D و 4-CPA من المضيف (طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد) إلى محاليل مختلفة التراكيز 0.05 و 0.005 و 0.5 Mol.L^{-1} من Na_2CO_3 و Na_3PO_4 و NaCl بطريقة التبادل الأيوني المباشر. وعند قيم مختلفة للدوال الحامضية 13,5 و 8 و 6 و 4 $\text{pH} =$ حيث ضبطت دالة الحموضة بإضافة قطرات من HNO_3 بالنسبة للأوساط الحامضية أما للأوساط القاعدية فقد ضبطت دالة الحموضة بواسطة NaOH وقد استخدم الماء المقطر كوسط لضبط الـ pH و بعد ذلك تم قياس تركيز المتحرر من الأنيونين (C_t) بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الأعظم

2-7- الدراسات الحركية Kinetic studies

تم دراسة حركية التحرر بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية لكلا الأنيونين المتحررين إلى محاليل مختلفة التراكيز 0.05 و 0.005 و 0.5 Mol.L^{-1} من Na_2CO_3 و Na_3PO_4 و NaCl , وفي الدوال الحامضية المختلفة 13,5 و 8 و 6 و 4 $\text{pH} =$ وذلك بأخذ 3.5 غم من كل محلول ومن ثم إضافة 0.001 غم من المركب النانوي الهجينى و بعد ذلك تم قياس مقدار الامتصاص لها وهكذا تمت متابعة الزيادة في مقدار الامتصاص في أزمنة متعاقبة عند الطول الموجي الأعظم لكل أيون لمعرفة رتبة التفاعل و تحديد أعلى سرعة لتحرر كلا الأنيونين باختلاف الأوساط و التراكيز لكل وسط وكذلك دراسة تأثير سرعة التنافذ على حركية التحرر .

2-8- دراسة النسبة المئوية لتحرر (2,4-D) و (4- CPA) من بين طبقات المركب النانوي الهجينى

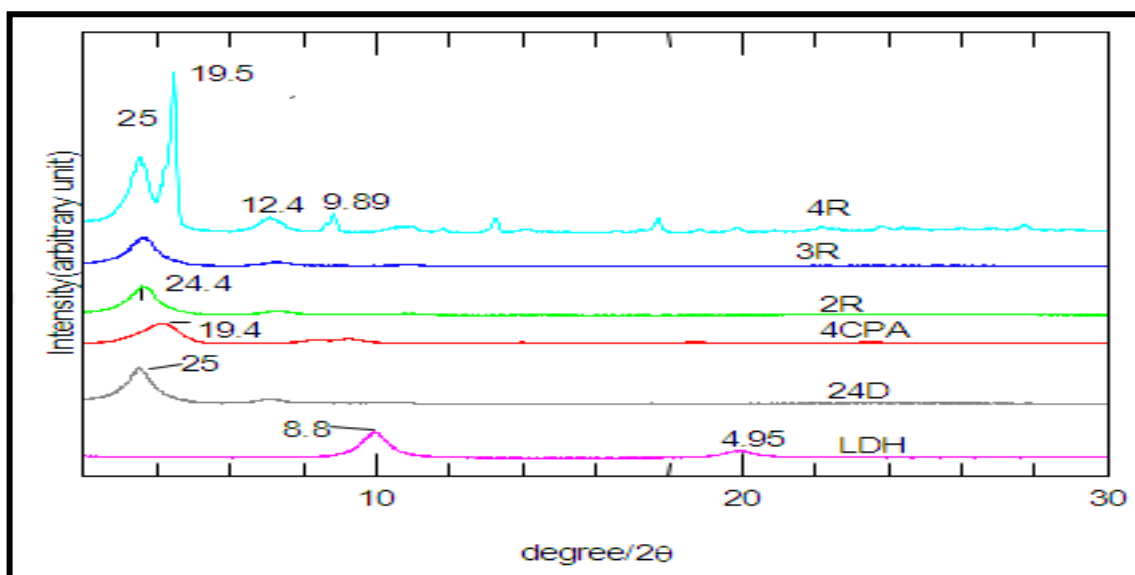
تم تتبع دراسة النسبة المئوية للتحرر بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية لكلا الأنيونين المتحررين وذلك بأخذ 3.5 مل من محلول HCl بتركيز 2M ومن ثم إضافة 0.001 غم من المركب النانوي الهجينى و بعد ذلك تم قياس مقدار الامتصاص لها عند الطول الموجي الأعظم لكل أيون لمعرفة التركيز الكلي للأيون السالب داخل الطبقة (C_T) , وبقسمة التركيز عند كل زمن (C_t) المستخرجة في الفقرة أعلاه على التركيز الكلي وحسب المعادلة التالية يتم حساب النسبة المئوية للتحرر .

$$\text{Release\%} = \frac{C_t}{C_T} \times 100 \dots\dots (1-2)$$

تشخيص المركبات Identification Composition

9-2- طيف حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction

الشكل (2-5) يوضح طيف حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction من خلال الاختلاف في قيمة سمك الطبقة قبل وبعد عملية إقحام كلا الأنيونين العضويين مرة كلاً على انفراد ومرة أخرى بأقحام الأنيونين معاً داخل الطبقة وذلك باستخدام قانون براك (70) $n\lambda = 2d\sin\theta$ حيث كانت قيمة $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ و $n=1$, أن الاختلاف في قيمة سمك الطبقة يمكن أن ينسب إلى تأثير الحجم و التوجيه الفراغي للجزيء العضوي في الطبقة ثنائية الهيدروكسيد (71). ويبين الشكل أن المستويات البلورية (h k l) التي توضح المستويات (003) و (006) و (009). فكانت قيم (d) للمستوي البلوري (003) عند زاوية 5.026° قبل عملية الإقحام 8.8 \AA , بعد إقحام الايون العضوي 2,4-D وحده في الطبقة للمستوي البلوري نفسه وعند الزاوية 1.815° أصبحت قيمة $d = 25 \text{ \AA}$ أما عند إقحام 4-CPA وحده خلال الطبقة عند (003) والزاوية 2.274° فقد أصبحت قيمة $d = 19.4 \text{ \AA}$, وعند ملاحظة هذا التغير الكبير في قيمة (d) بعد عملية الإقحام يتضح أن هذه الأيونات السالبة تقع ما بين الطبقات بصورة عمودية وليست بصورة أفقية (56) فلو كانت أفقية لما ظهر هذا التغير الكبير في قيمة (d), ولكن عند إقحام كلا الأنيونين في الطبقة في أن واحد باختلاف النسبة المولية (R=2 و 3 و 4) نلاحظ ظهور قيمتان لسمك الطبقة (d) عند النسبة المولية (R=4) المستوي نفسه 25 و 19.5 \AA تعود إلى 2,4-D و 4-CPA على التوالي كما تظهر قيمتان لسمك الطبقة للمستويين البلوريين (009) و (006) تساوي 12.4 و 9.89 \AA على التوالي هذا يعني استقرارية تلك الأطوار الهجينة وهي كمزيج تكون أكثر وضوحاً مما لو كانت وحدها في الطبقات ثنائية الهيدروكسيد كما يتضح من ذلك أن النسبة المولية 4 هي النسبة الفضلى في التكوين للمركبات النانوية الهجينة بشكل واضح لكلا الأنيونين



الشكل (2-5) : أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقة ثنائية الهيدروكسيد (LDH) و 2,4-D-Zn/Al-LDH و 4-CPA-Zn/Al-LDH و DCPA-Zn/Al-LDH

2-10 - طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

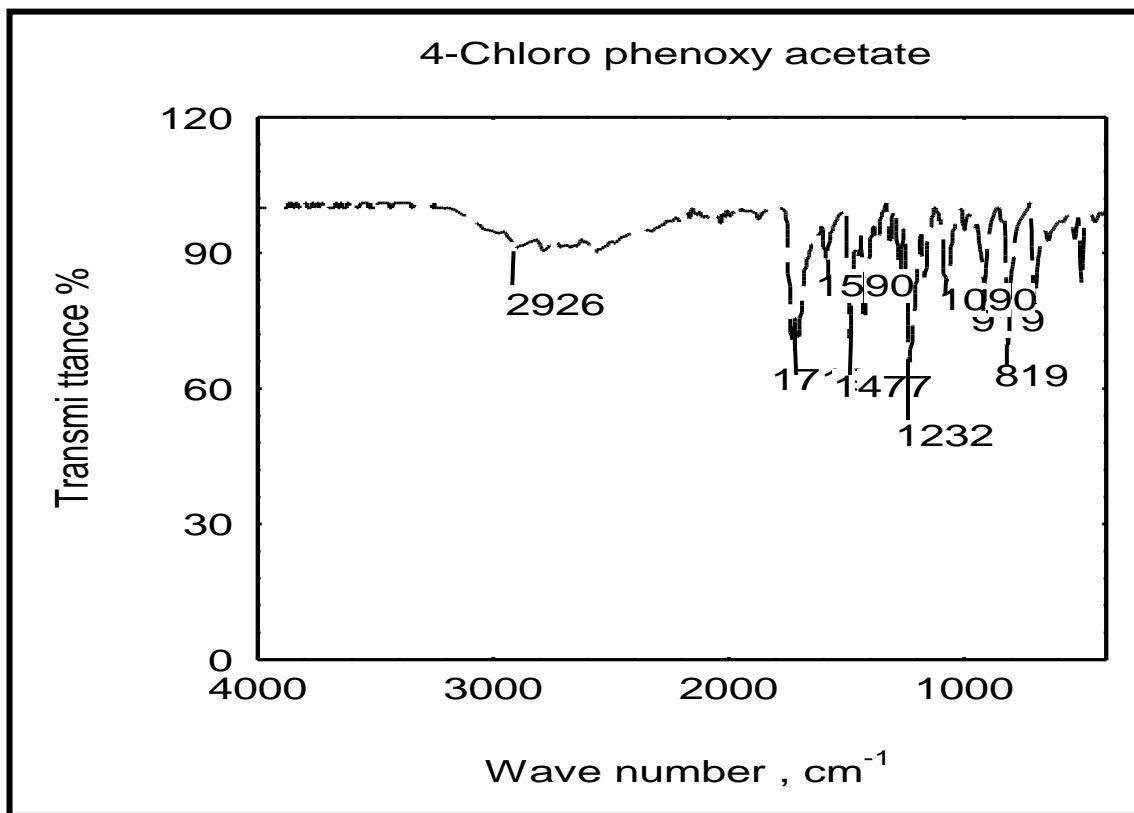
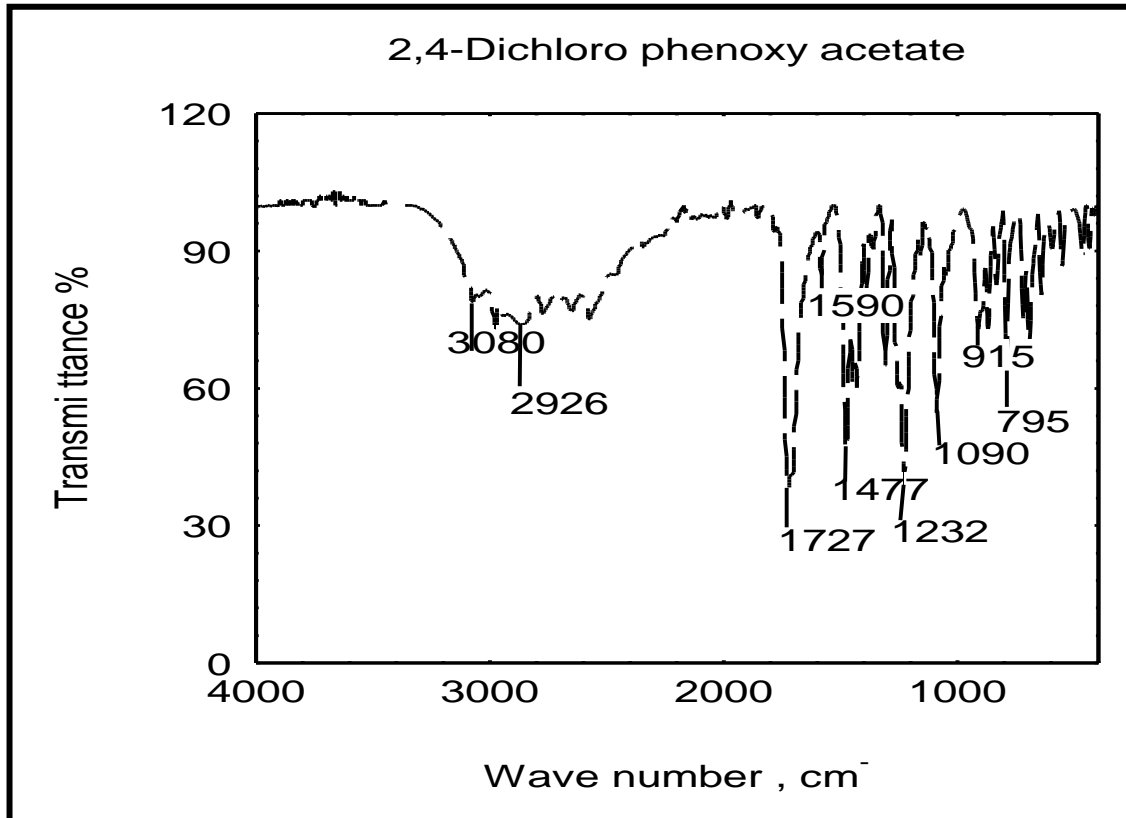
استخدمت تقنية قياس الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المركبات المحضرة , إذ تم تشخيص المبيدات الفينوكسية (2,4-Dichloro phenoxy acetate) و (4-chloro phenoxy acetate) و طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-NO₃-LDH) وكذلك المركبات النانوية الهجينة (DCPA-Zn/Al-LDH)

2-10-1 - طيف الأشعة تحت الحمراء لمبيدات الأدغال الفينوكسية (2,4-D) و (4-CPA)

أظهرت المبيدات الفينوكسية العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة , فقد ظهرت اهتزازات المط لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH₂) الألفاتية عند 2926 cm⁻¹ أما مجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH₂) الأروماتية تظهر حزمة اهتزاز مط عند 3080 cm⁻¹ في (2,4-D) ولكن تلاحظ أن هذه الحزمة غير واضحة في (4-CPA) , أما امتصاص الانحناء لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH₂) الأروماتية تظهر عند (795 cm⁻¹ و 819 cm⁻¹) على التوالي . أما الحزمة المميزة الظاهرة عند 1727 cm⁻¹ و 1719 cm⁻¹ فأنها تعود الى مجموعة (C=O) الحامضية لـ (2,4-D) و (4-CPA) على التوالي . أما بالنسبة لمجموعة (C=C) الأروماتية تظهر حزمتان مميزتان عند 1590 cm⁻¹ و 1477 cm⁻¹ . أما اهتزازات المط الأثيرية (C-O-C) غير المتناظرة و المتناظرة فأنها تظهر عند 1232 cm⁻¹ و 1090 cm⁻¹ على التوالي . كما أظهرت الاطياف حزماً مميزة لتردد مط مجموعة (Ar-Cl) عند 915 cm⁻¹ و 919 cm⁻¹ لـ (2,4-D) و (4-CPA) على التوالي (72) . كما هو موضح في الجدول (3-2) وشكل (2-6)

جدول (3-2) : الحزم المميزة ومواقعها لـ 2,4-D و 4-CPA بوحدات سم⁻¹

Herbicides	ν_{C-H} Aliphatic	ν_{C-H} Aromatic	δ_{C-H} Aromatic	C=O Acid	C=C Aromatic	$\nu_{asC-O-C}$ Ether	ν_{sC-O-C} Ether	ν_{Ar-Cl}
2,4-D	2926	3080	795	1727	1590 و 1477	1232	1090	915
4-CPA	2926	----	819	1719	1590 و 1477	1232	1090	919



شكل (6-2) : أطياف الأشعة تحت الحمراء لمبيدات الأذغال الفينوكسية (2,4-Dichlorophenoxy acetate) و (4-Chlorophenoxy acetate)

2-10-2 - طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقات الخارصين/ ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (Zn/Al-NO₃-LDH)

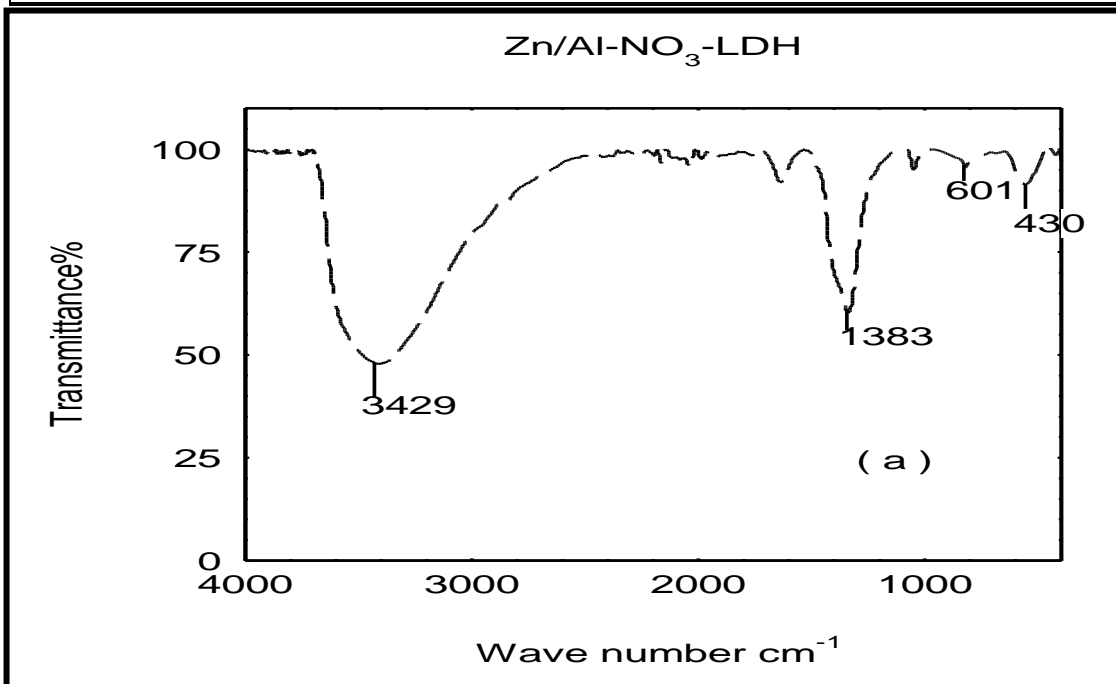
أظهرت طبقات الخارصين/ ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد العديد من الحزم المميزة عند ترددات معينة , حيث ظهرت حزمة اهتزاز المط لمجموعة (O-H) عند 3429cm^{-1} (71). أما الحزمة المميزة الظاهرة عند 1383cm^{-1} فأنها تعود الى مجموعة (NO₃) الموجودة بين الطبقات (73) , كما تشير الحزمتان 430cm^{-1} و 601cm^{-1} الى اهتزازات الأصرة (Zn-O) و (Al-O) على التوالي في الطبقة الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد (74) . كما هو موضح في الجدول (4-2) و شكل (a (7-2))

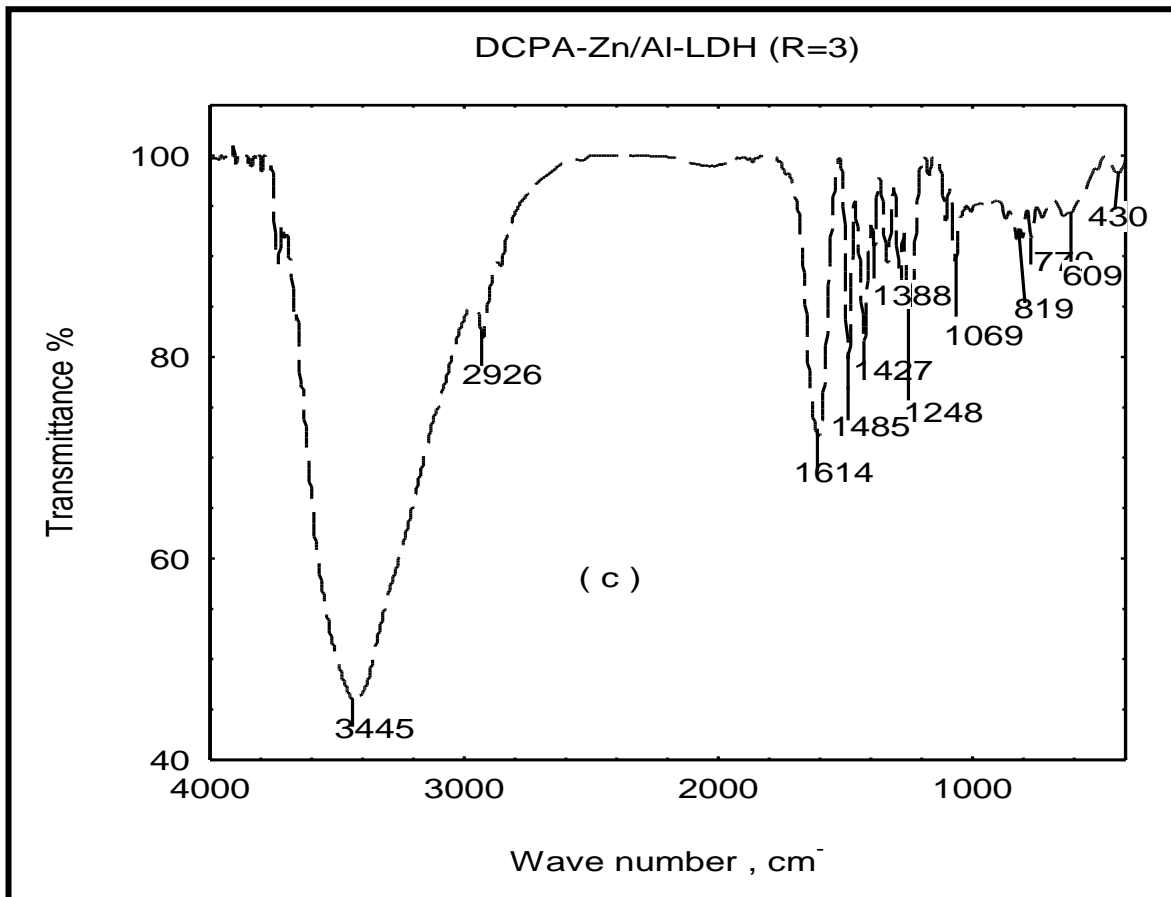
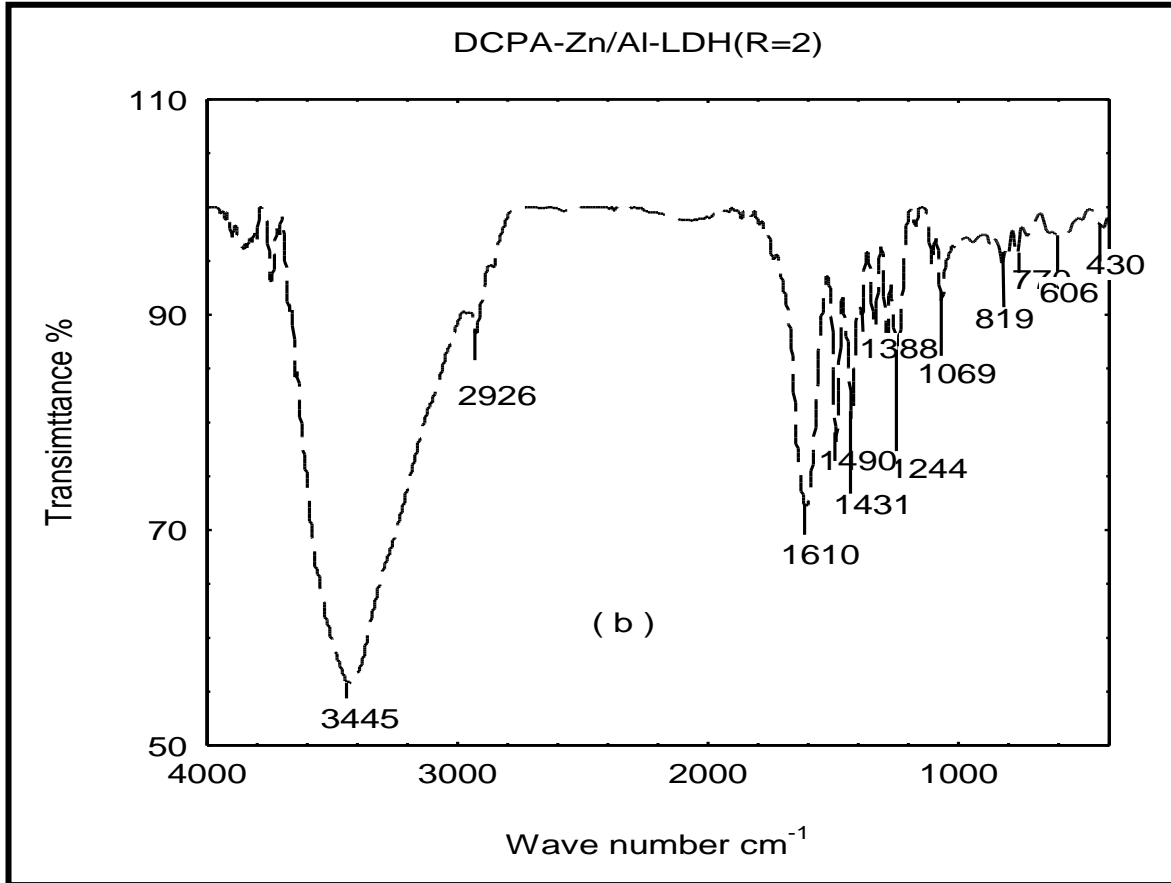
3-10-2 . طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية الهجينة (DCPA-Zn/Al-LDH)

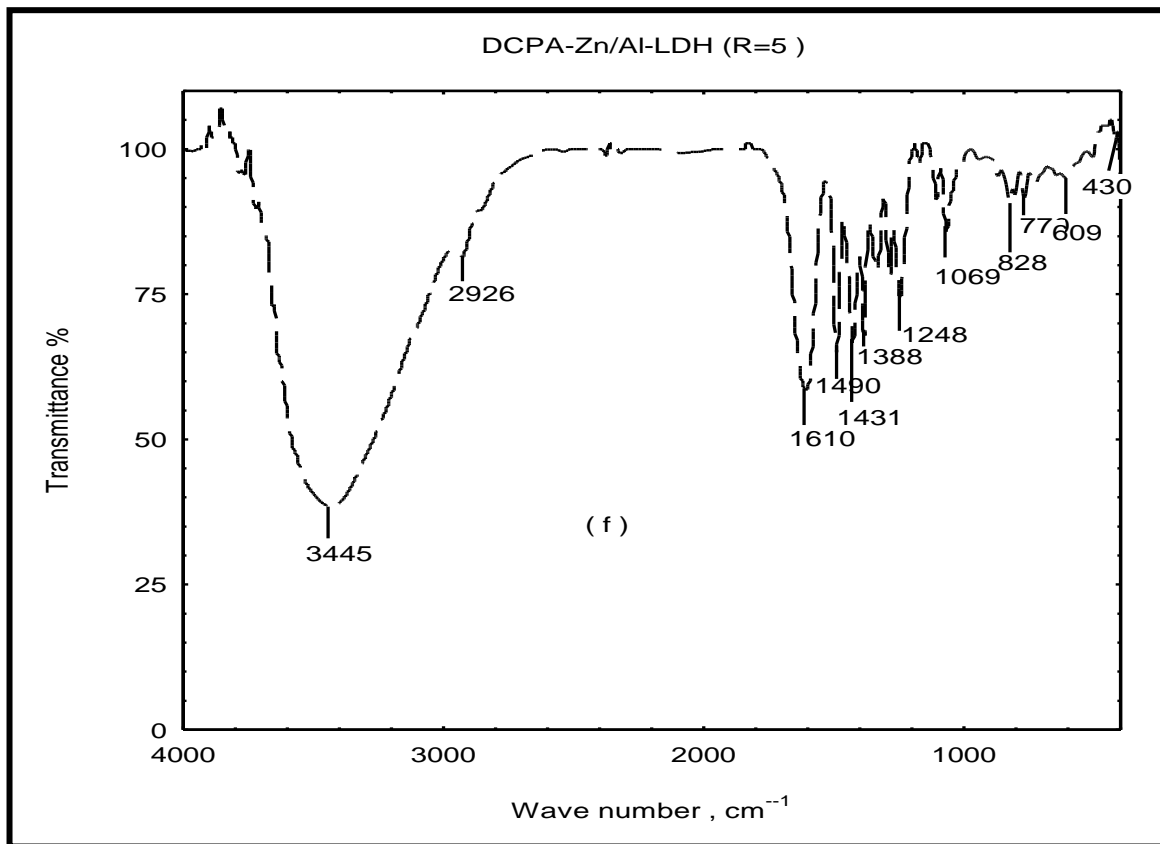
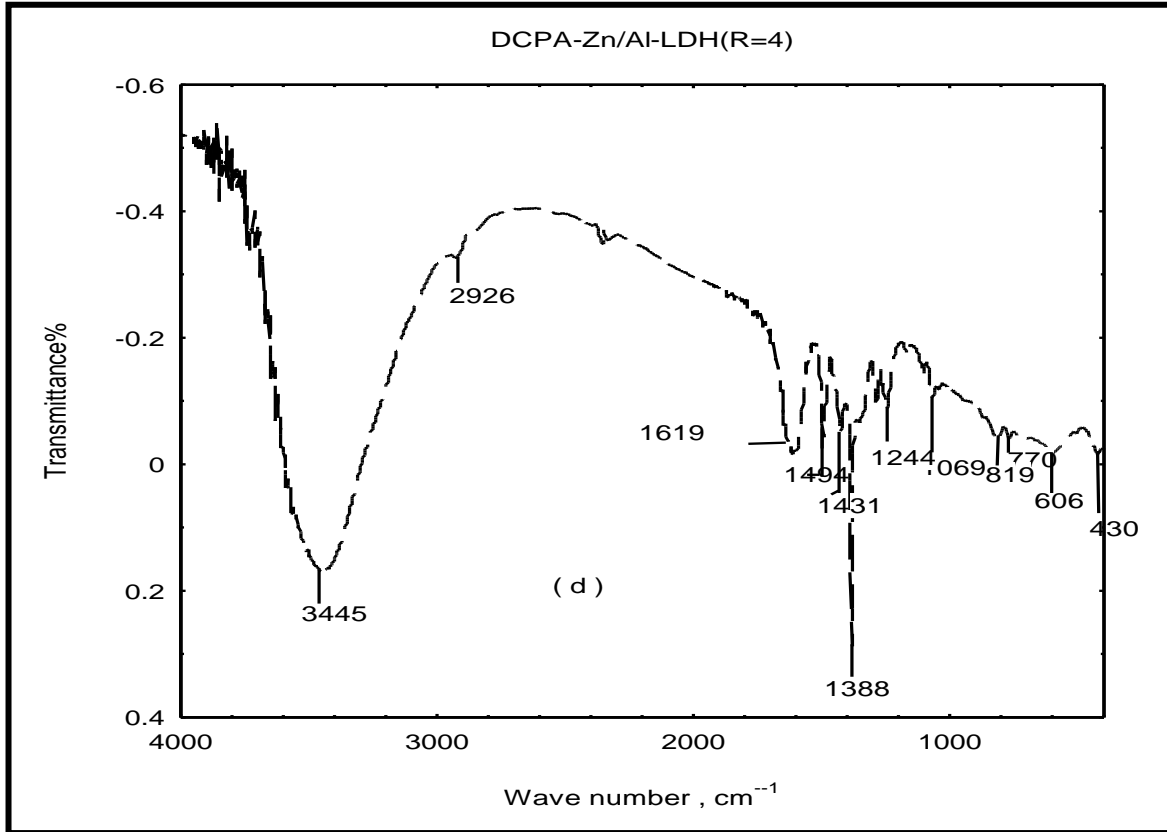
أظهر المركبات النانوية الهجينة العديد من الحزم المميزة الجديدة دلة على نجاح عملية أقحام كلا الأنيونين العضويين (2,4-D و 4-CPA) بين طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد مقارنة بالحزم المميزة للطبقات ثنائية الهيدروكسيد حيث لوحظ أن جميع الحزم في المركبات النانوية الهجينة باختلاف النسب المولية (R = 2 و 3 و 4 و 5) المحضرة منها تكون ثابتة تقريبا , حيث تشير القمة العريضة عند 3445cm^{-1} الى اهتزاز المط لمجموعة (O-H) باختلاف النسب المولية . أما الحزمة عند 2926cm^{-1} فتشير الى اهتزازات المط لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH₂) الالفاتية . أما امتصاص الانحناء لمجموعة (C-H) التابعة لمجموعة (CH₂) الاروماتية تظهر عند 770cm^{-1} . أما الحزمة المميزة الظاهرة عند التردد $1619-1610\text{cm}^{-1}$ فأنها تعود الى مجموعة (C=O) الحامضية . كما تشير الحزمتان عند 1494cm^{-1} و 1431cm^{-1} الى مجموعة (C=C) الاروماتية (72) أما ظهور الحزمة المميزة عند 1388cm^{-1} فأنه يشير الى وجود مجموعة (NO₃⁻) بين طبقات المركبات النانوية الهجينة (73) . أما اهتزازات المط الايثرية (C-O-C) غير المتناظرة و المتناظرة فأنها تظهر عند 1244cm^{-1} و 1069cm^{-1} على التوالي . كما أظهرت الأطياف حزمة مميزة لتردد مط مجموعة (Ar-Cl) عند 819cm^{-1} (72) كما تشير الحزمتان 430cm^{-1} و 606cm^{-1} الى اهتزازات الأصرة (Zn-O) و (Al-O) على التوالي (74) كما هو موضح في الجدول (4-2) و الأشكال (b , c , d ,f (7-2)) .

الجدول (4-2) : الحزم المميزة ومواقعها للطبقات ثنائية الهيدروكسيد و المركبات النانوية الهجينة بوحدات سم⁻¹

الاهتزازات	المركبات النانوية الهجينة				الطبقة ثنائية الهيدروكسيد
	R2	R3	R4	R5	
ν O-H	3445	3445	3445	3445	3429
ν C-H Aliphatic	2926	2926	2926	2926	----
C=O Acid	1610	1614	1619	1610	----
C=C Aromatic	1494 , 1431	1494 , 1431	1494 , 1431	1494 , 1431	----
ν NO ₃	1388	1388	1388	1388	١٣٨٣
ν S C-O-C Ether	1069	1069	1069	1069	----
ν AS C-O-C Ether	١٢٤٤	1248	1244	1248	----
ν Ar-Cl	819	819	819	819	----
ν Zn-O	430	430	430	430	430
ν Al-O	606	609	606	609	٦٠١
δ C-H Aromatic	770	770	770	770	----







الإشكال (7-2) (a , b , c , d , f) : أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية الهجينة والطبقات ثنائية الهيدروكسيد

11-2- التحليل الحراري التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG)

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

1-11-2- التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط كحولي :-

DCPA-Zn/Al=2-LDH - 1-1-11-2

الشكل (a(8-2)) يوضح قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية ($R = 2$) حيث تشير القمة الأولى عند 129 م° الواقعة ضمن المدى الحراري (63- 166 م°) إلى فقدان سريع في الوزن تصل نسبته 7 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على السطح (75). أما القمة الثانية عند 269 م° ضمن المدى الحراري (202-297 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن يصل إلى 17 % بسبب بداية تكسر كلا الأنينين 2,4-D و 4-CPA وكذلك خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد . كما تشير القمة الثالثة عند 323 م° ضمن المدى الحراري (297-344) إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 6 % و يعزى ذلك إلى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات إلى ثنائي أوكسيد الكربون وثنائي أوكسيد النايتروجين. أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 4 % عند 443 م° ضمن المدى الحراري (413-482 م°) تشير إلى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب إلى أوكسيد الخارصين ZnO و أوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيميائي (76). كما هو موضح في الجدول (5-2)

DCPA-Zn/Al=3-LDH -2-1-11-2

الشكل (b (8-2)) يوضح قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية ($R = 3$) حيث تشير القمة الأولى عند 100 م° ضمن المدى الحراري (53-133 م°) إلى فقدان سريع في الوزن يصل إلى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على السطح (75). أما القمة الثانية عند 182 م° ضمن المدى الحراري (133-212 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 6 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد . كما تشير القمة الثالثة عند 311 م° ضمن المدى الحراري (246-408 م°) إلى فقدان في الوزن تصل نسبته 36 % تعزى إلى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات إلى ثنائي

أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الناتروجين أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 29 % عند 877 م° ضمن المدى الحراري (942-766 م°) فتشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب الى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيماوي (76). كما هو موضح في الجدول (5-2)

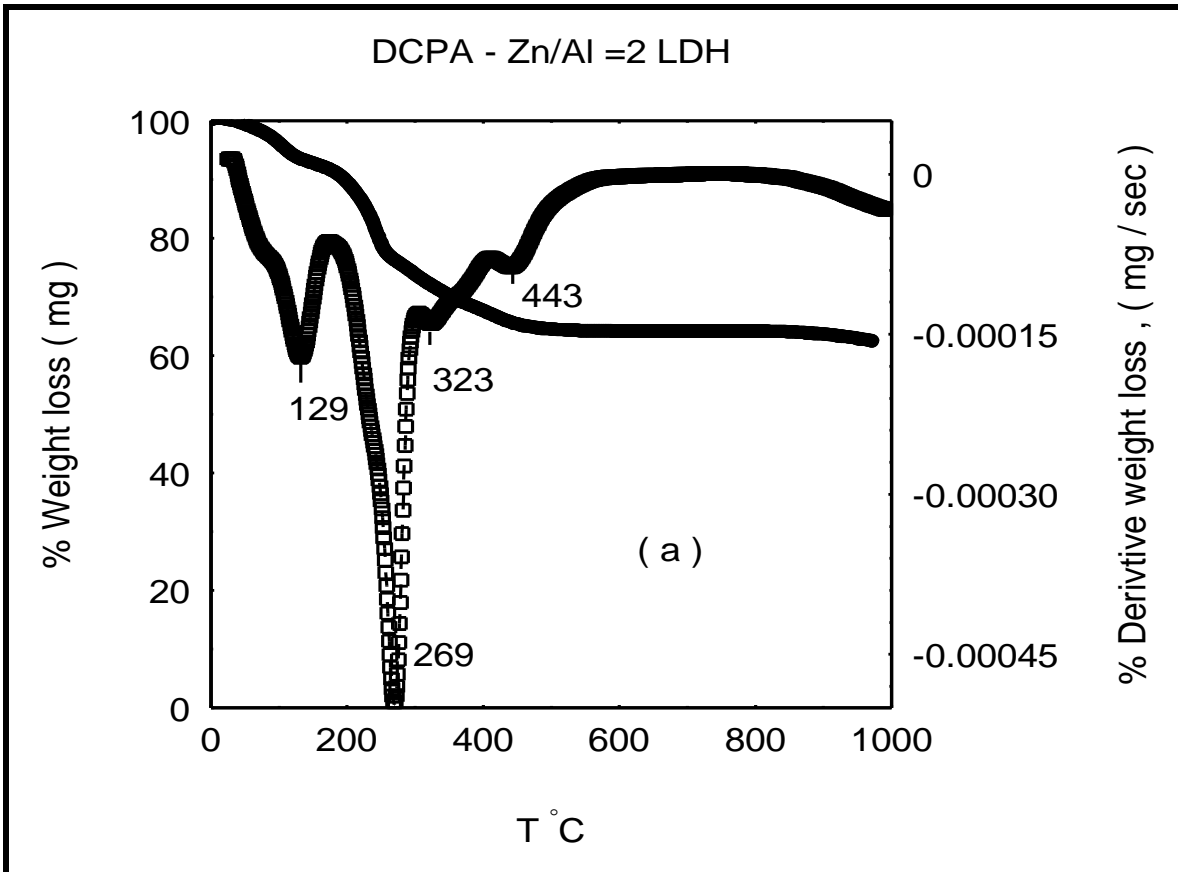
DCPA-Zn/Al= 4-LDH - 3-1-11-2

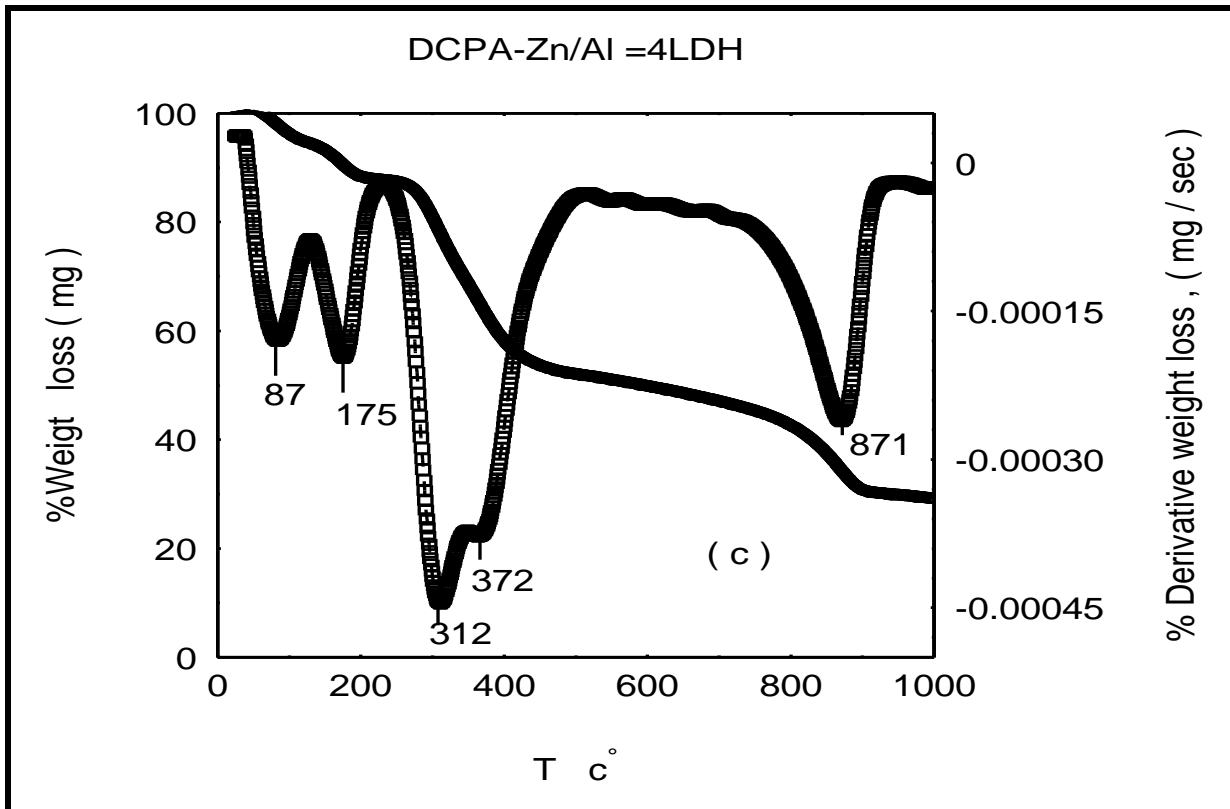
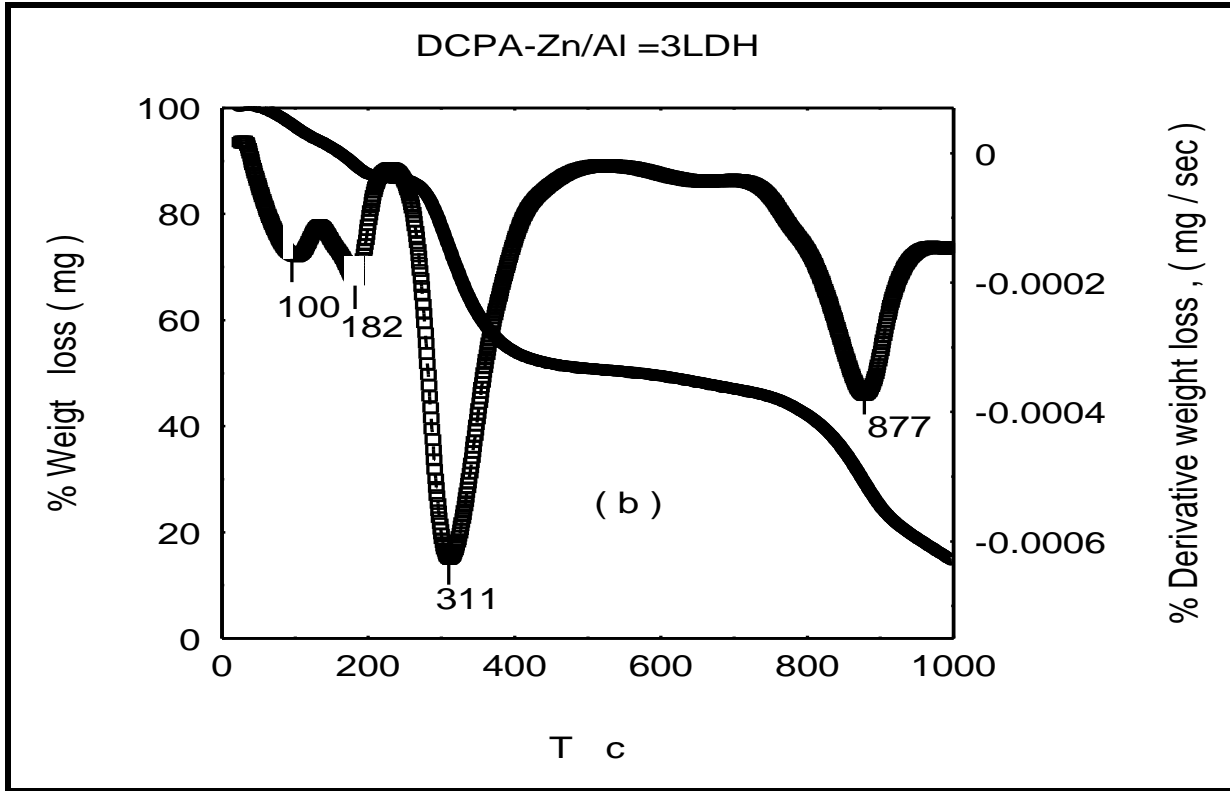
الشكل ((8-2) b) يوضح قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجين المحضر عند النسبة المولية (R = 4) حيث تشير القمة الأولى عند 87 م° الواقعة ضمن المدى الحراري (126-45 م°) الى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على السطح (75). أما القمة الثانية عند 175 م° ضمن المدى الحراري (225-126 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 6 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد. و تشير القمة الثالثة عند 312 م° ضمن المدى الحراري (340-245 م°) الى فقدان في الوزن تصل نسبته 35 % تعزى الى بداية تكسر كلا الأنوينين 2,4-D و 4-CPA أما القمة الرابعة عند 372 م° ضمن المدى الحراري (386-340 م°) فأنها تشير الى فقدان في الوزن تصل نسبته 17 % و تعزى الى تحول الايونات الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أكسيد الكربون وثنائي اوكسيد النايتروجين . أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 20 % عند 871 م° ضمن المدى الحراري (922-782 م°) فأنها تشير إلى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيماوي (76). كما هو موضح في الجدول (5-2)

الجدول (5-2) : قيم درجات الحرارة البدائية (T_i) والنهائية (T_f) والقصى (T_{pe}) وكذلك قيم الخسارة في وزن المركبات المحضرة في وسط كحولي باختلاف درجات الحرارة

Notes	T _i	T _{pe}	T _f	%Wight loss	Sample
خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على السطح	63 °C	129 °C	166 °C	7 %	R2
بداية تكسر كلا الأنوينين 2,4-D و 4-CPA	202 °C	269 °C	297 °C	17%	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي اوكسيد الكربون و ثنائي اوكسيد الناترجين	297 °C	323 °C	344 °C	6 %	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين و اوكسيد الألمنيوم	413 °C	443 °C	482 °C	4%	
خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على السطح	53 °C	100 °C	133 °C	6. %	R3
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	133 °C	182 °C	212 °C	6. %	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي اوكسيد الكربون و ثنائي اوكسيد الناترجين	246 °C	311 °C	408 °C	36%	

تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين و اوكسيد الألمنيوم	766 °C	877 °C	942 °C	29%	R4
خروج جزيئات الماء الممتازة فيزيائيا على السطح	45 °C	87 °C	126 °C	6. %	
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	126 °C	175 °C	225 °C	6%	
2,4-D بداية تكسر كلا الأنيونين 4-CPA	245 °C	312 °C	340 °C	35%	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي اوكسيد الكربون و ثنائي اوكسيد النتروجين	340 °C	372 °C	386 °C	17%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين و اوكسيد الألمنيوم	782 °C	871 °C	922 °C	20%	





الأشكال (8-2) (a , b , c) : منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للمركبات النانوية الهجينة (DCPA-Zn/Al=2 LDH) و (DCPA-Zn/Al=3 LDH) و (DCPA-Zn/Al=4LDH)

2-11-2 - التحليل الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي :-

DCPA-Zn/Al=3LDH و DCPA-Zn/Al=2LDH -1-2-11-2

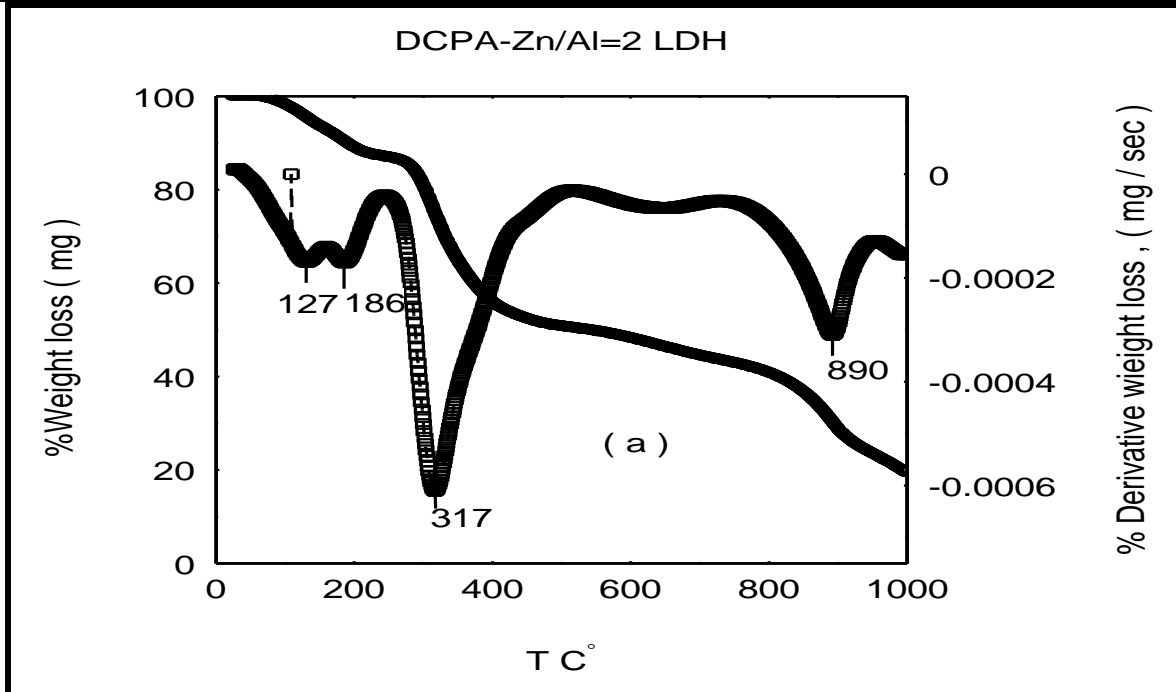
الشكلان ((9-2) a , b) يوضحان قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركبين المحضرين عند النسبة المولية (R = 2 و 3) حيث تشير القمة الأولى عند 127م° و 108م° ضمن المدى الحراري (107-160 م°) و (86-140 م°) الى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على سطح المركبات DCPA-Zn/Al=2LDH و DCPA-Zn/Al=3 LDH على التوالي (75). أما القمة الثانية عند 180 م° و 186م° ضمن المدى الحراري (160-204 م°) و (140-222 م°) في كلا المركبين على التوالي فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 5 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد . كما تشير القمة الثالثة عند 317 م° و 311 م° ضمن المدى الحراري (225-404 م°) و (222-400 م°) على التوالي الى فقدان في الوزن تصل نسبته 36 % و يعزى الى تحول الايونات السالبة الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أكسيد الكربون وثنائي اوكسيد الناتروجين . أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 20% في مركب DCPA-Zn/Al=2LDH و 23% في المركب DCPA-Zn/Al=3LDH عند 890 م° ضمن المدى الحراري (826-927 م°) فتشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب الى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيماوي (76) . كما هو موضح في الجدول (6-2)

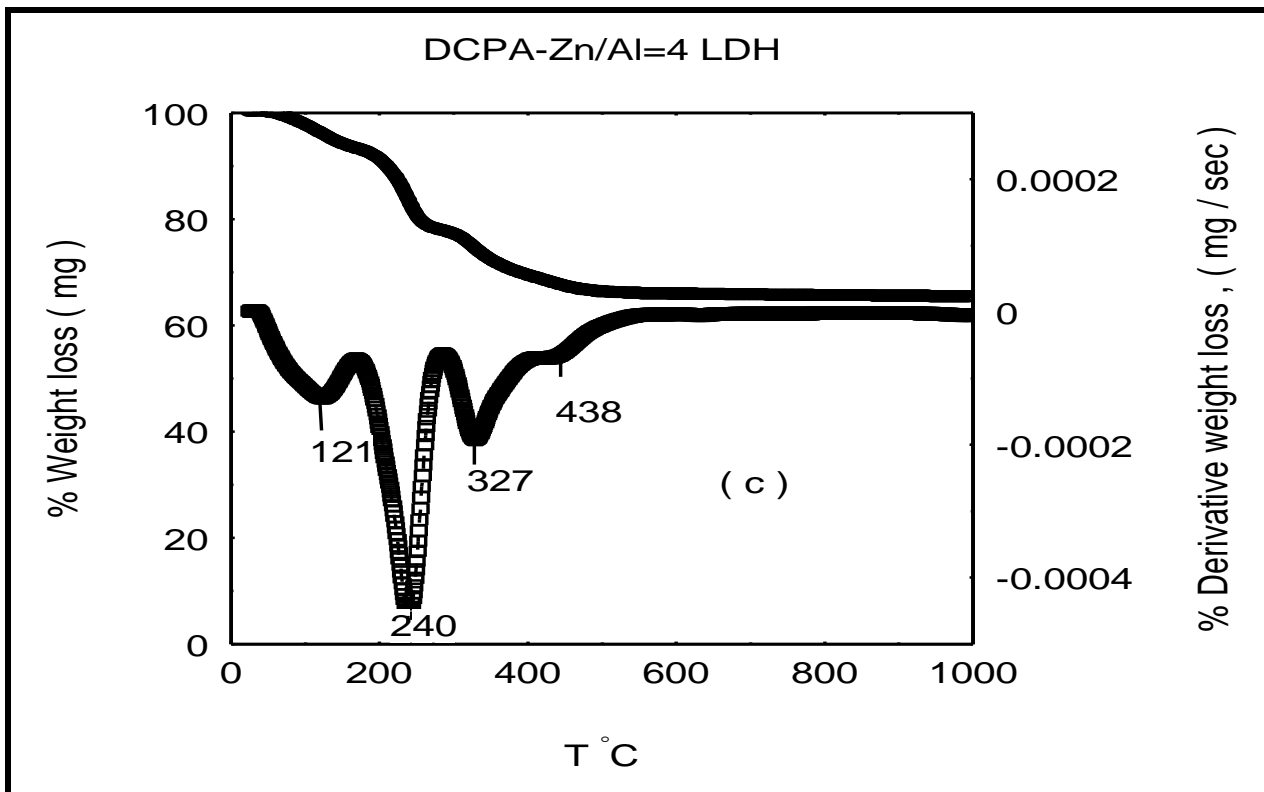
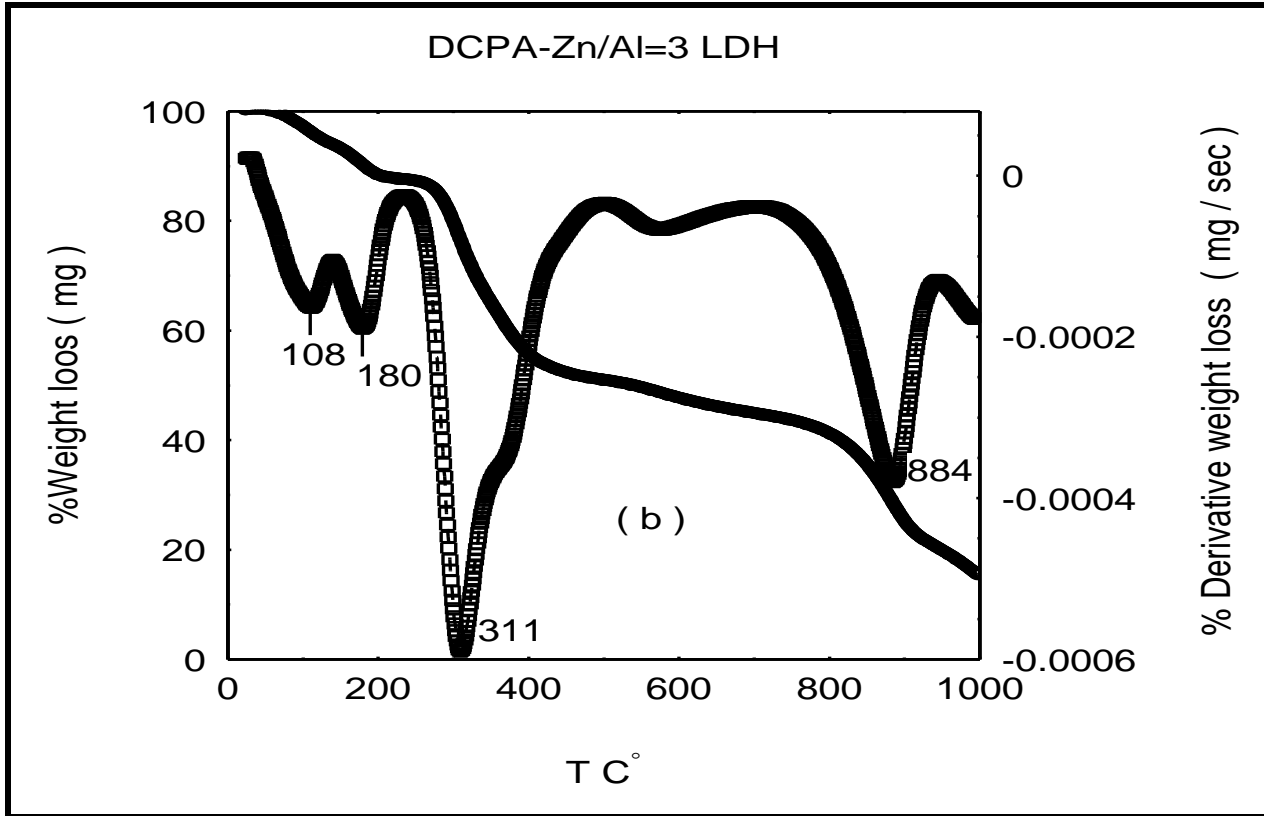
DCPA-Zn/Al=4 LDH -2-2-11-2

الشكل ((9-2) c) يوضح قمم منحنيات التحليل الحراري الوزني والتحليل الحراري الوزني التفاضلي للمركب النانوي الهجيني المحضر عند النسبة المولية (R = 4) حيث تشير القمة الأولى عند 121 م° الواقعة ضمن المدى الحراري (94-152 م°) الى فقدان سريع في الوزن يصل الى 6 % بسبب خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائياً على السطح (75). أما القمة الثانية عند 240°C ضمن المدى الحراري (172-260 م°) فأنها تبين أن هنالك فقداناً في الوزن تصل نسبته 15 % بسبب خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية مع سطح , وتشير كذلك الى بداية تكسر كلا الأنيونين 2,4-D و 4-CPA . كما تشير القمة الثالثة عند 327 م° ضمن المدى الحراري (300-357 م°) الى فقدان في الوزن تصل نسبته 11 % و يعزى ذلك الى تحول الايونات السالبة الموجودة داخل الطبقات الى ثنائي أكسيد الكربون وثنائي اوكسيد النايتروجين. أما المرحلة الأخيرة لفقدان الوزن الذي نسبته 15% عند 438 م° ضمن المدى الحراري (423-463 م°) فإنه يشير الى خروج هيدروكسيد المعدن وتحول السطح الصلب الى اوكسيد الخارصين ZnO و اوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيماوي (76) . كما هو موضح في الجدول (6-2)

الجدول (6-2) : قيم درجات الحرارة البدائية (T_i) والنهائية (T_f) والقصى (T_{pe}) وكذلك قيم الخسارة في وزن المركبات المحضرة في وسط مائي باختلاف درجات الحرارة

Notes	T_i	T_{pe}	T_f	% Wight loss	Sample
خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائيا على السطح	107 °C	127 °C	160 °C	6%	R2
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	160 °C	186 °C	204 °C	5 %	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي وكسيد الكربون و ثنائي وكسيد الناترجين	225 °C	317 °C	404 °C	36%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين و اوكسيد الألمنيوم	826 °C	890 °C	927 °C	20%	
خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائيا على السطح	86 °C	108 °C	140 °C	6%	R3
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	140 °C	180 °C	222 °C	5%	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي اوكسيد الكربون و ثنائي اوكسيد الناترجين	222 °C	311 °C	400 °C	36%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين و اوكسيد الألمنيوم	826 °C	8٨٤ °C	927 °C	23%	
خروج جزيئات الماء الممتزة فيزيائيا على السطح	94 °C	121 °C	152 °C	6%	R4
خروج جزيئات الماء المرتبط بأواصر هيدروجينية	172 °C	240 °C	260 °C	15%	
تحول الأيونات السالبة إلى ثنائي وكسيد الكربون و ثنائي وكسيد الناترجين	300 °C	327 °C	357 °C	11%	
تحول السطح الصلب إلى اوكسيد الخارصين و اوكسيد الألمنيوم	423 °C	438 °C	463 °C	15%	





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

جدول (7-2) : يوضح المقارنة بين المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط كحولي و المحضرة في وسط مائي من حيث درجة تفككها .

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

وعند ملاحظة قيم درجات الحرارة تكسر هذه المركبات والمدرجة في الجدول (7-2) يلاحظ أن درجة التفكك الحراري للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي تكون غالباً أقل مقارنة بدرجة تفكك المركبات المحضرة في وسط كحولي و هذا يعني أن المركبات المحضرة في وسط كحولي هي أكثر استقرارا من المركبات المحضرة في وسط مائي, وأن أفضل نسبة مولية لتحضير المركبات النانوية الهجينة في وسط كحولي تكون عند (R = 4).

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

CHAPTER THREE الفصل الثالث

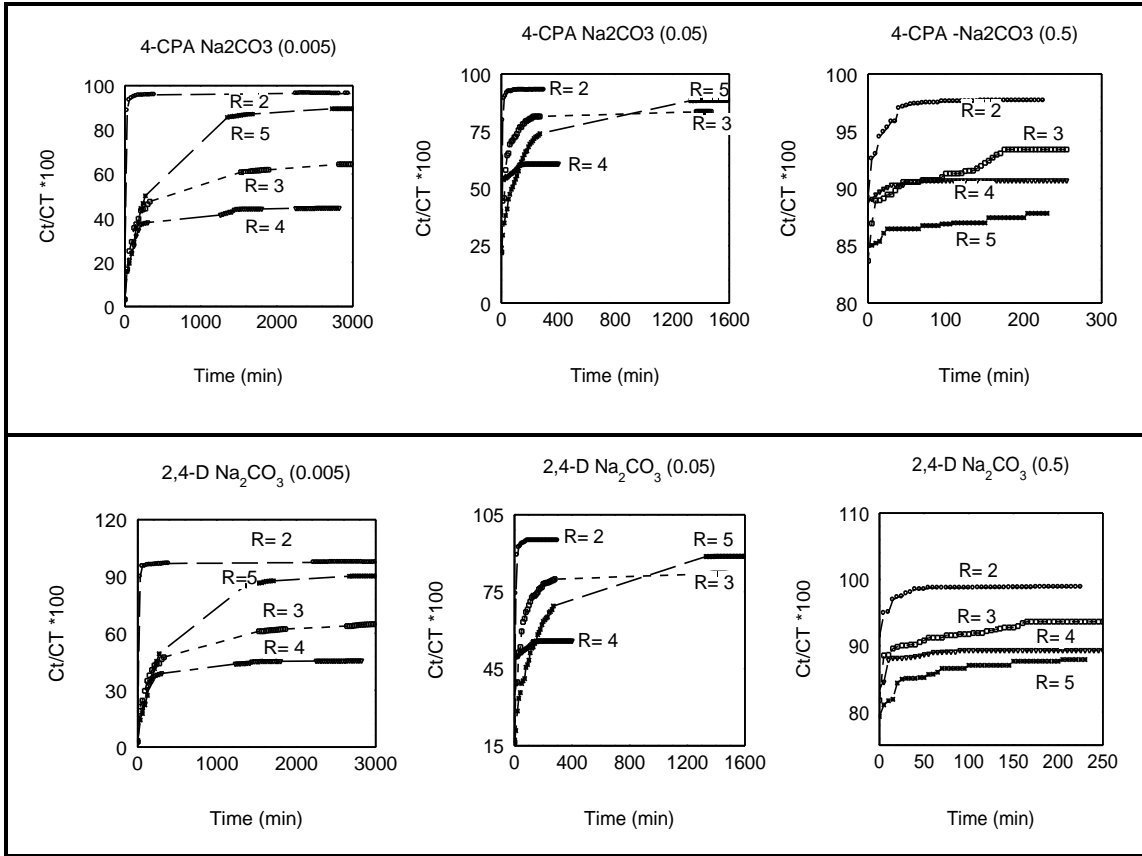
Results and Discussion النتائج والمناقشة

1-3- دراسة النسبة المئوية لتحرر 2,4-D و 4-CPA من بين طبقات المركب الهجيني DCPA-Zn/Al-LDH

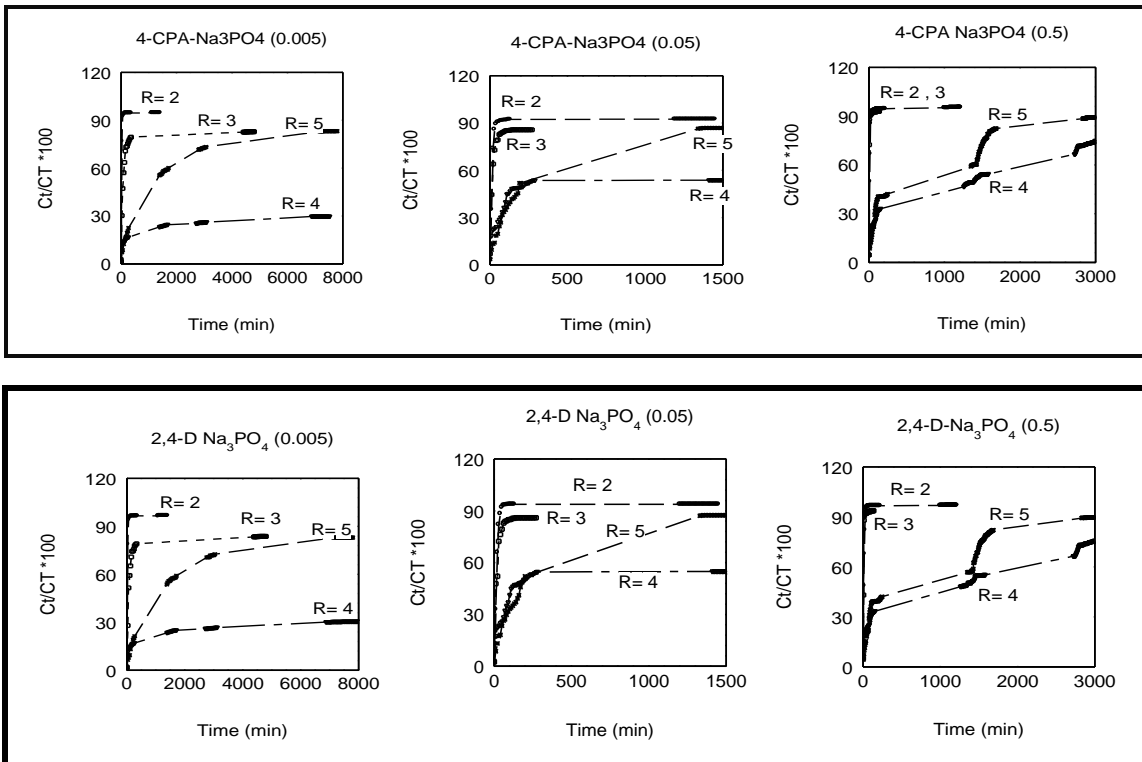
أجريت دراسة النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA , 2,4-D) من بين طبقات المركبات المحضرة في وسط أيثانولي وكذلك في وسط مائي وعند كل نسبة مولية محضرة (R = ٢ و ٣ و ٤ و ٥) خلال أوساط مختلفة (NaCl و Na₃PO₄ و Na₂CO₃) وبتراكيز مختلفة لكل وسط (0.5 و 0.05 و 0.005 (L⁻¹. Mol) باستخدام المعادلة الخطية التالية :

$$\text{Release\%} = \frac{C_t}{C_T} \times 100 \dots\dots (1-3)$$

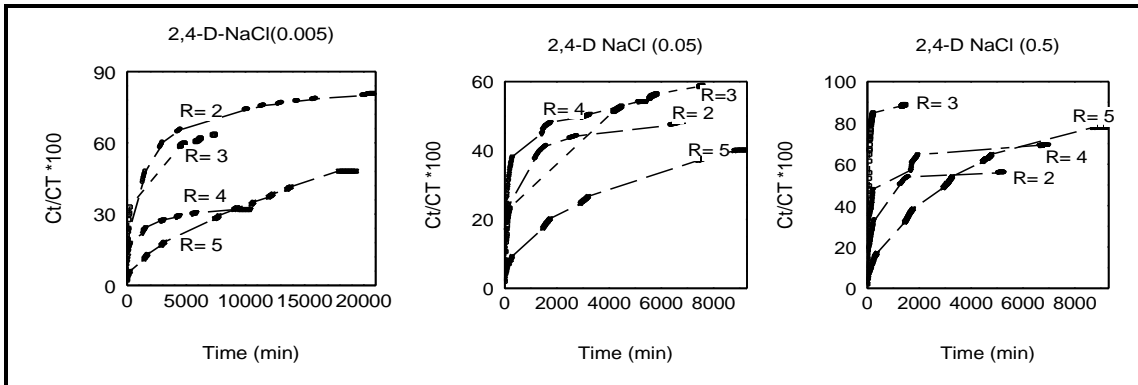
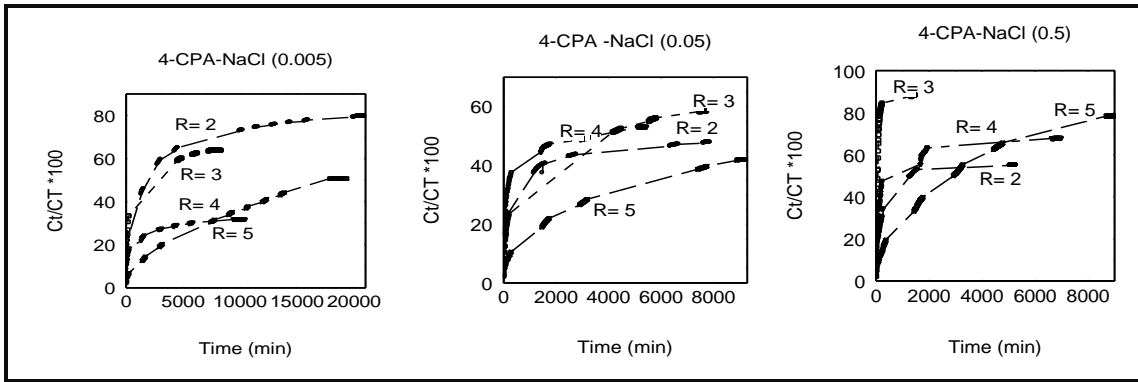
و عن طريق رسم قيم $\frac{C_t}{C_T} \times 100$ مقابل الزمن (t) كما في الأشكال (1-3) و (2-3) و (3-3) و (4-3) و (5-3) و (6-3) , نستخرج قيم النسبة المئوية لتحرر 2,4-D و 4-CPA وزمن التحرر و المدرجة في الجدولين (1-3) و (2-3) .



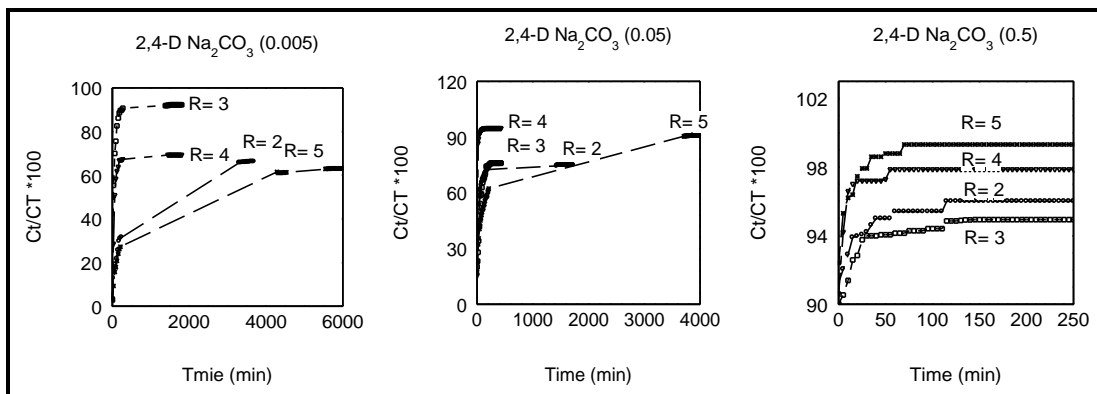
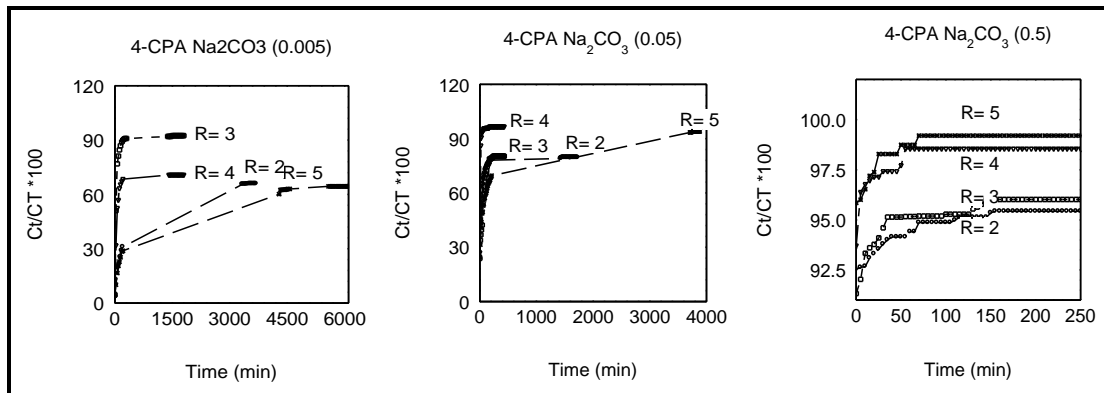
شكل (1-3): النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي والمتحرر عند الوسط المائي لكربونات الصوديوم .



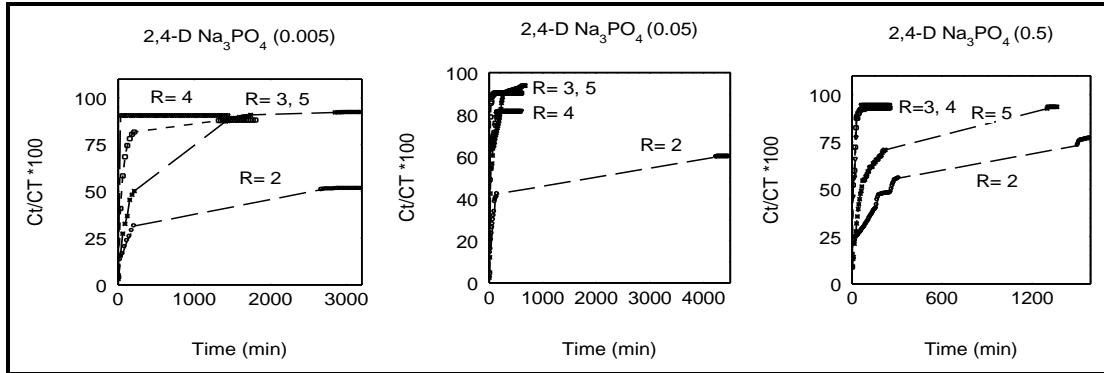
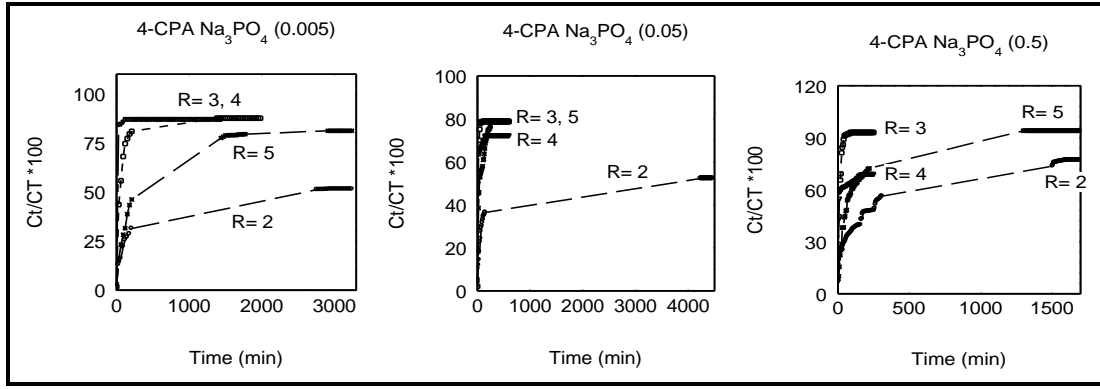
شكل(2-3): النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي والمتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



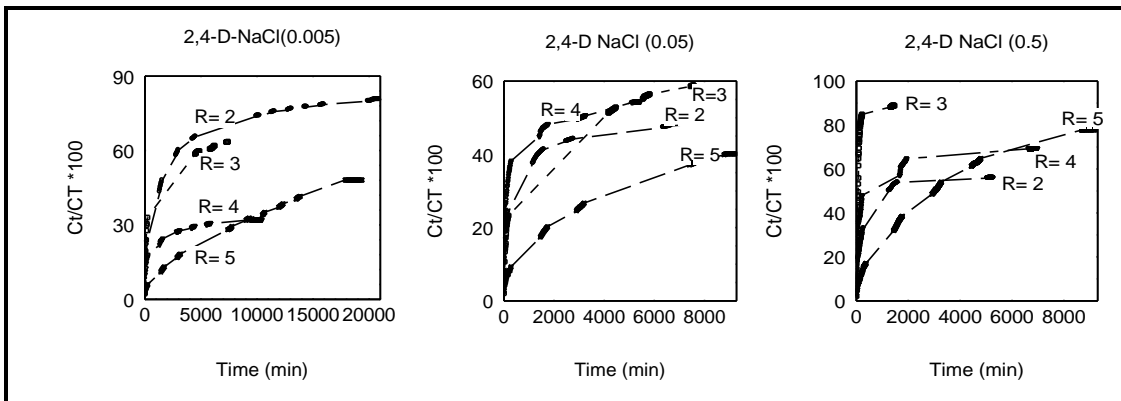
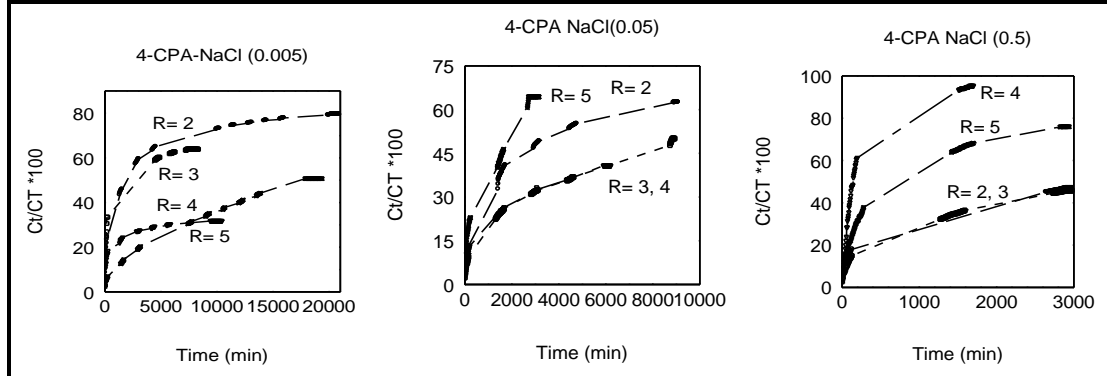
شكل (3-3) : النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي والمتحرر عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم .



شكل (3-4) : النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الوسط المائي لكربونات الصوديوم .



شكل (3-5): النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم.



شكل (3-6): النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم.

الجدول (1-3): قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي وقيم زمن التحرر باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية

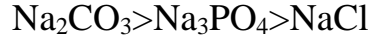
R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	%4-CPA	t(min)	% 2,4-D	t (min)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	97	40	98	45
		0.05	9 ^o	40	94	80
		0.005	9 ^٣	150	96	120
	Na ₃ PO ₄	0.5	94	134	96	60
		0.05	92	80	93	60
		0.005	9 ^o	135	97	140
	NaCl	0.5	53	1540	54	1612
		0.05	44	2767	44	2549
		0.005	70	6506	86	4586
3	Na ₂ CO ₃	0.5	93	170	93	165
		0.05	81	210	٨٠	210
		0.005	61	1520	6١	1212
	Na ₃ PO ₄	0.5	92	80	92	20
		0.05	85	80	8 ^o	70
		0.005	80	322	٨٠	312
	NaCl	0.5	85	228	85	210
		0.05	52	4428	5 ^٣	4120
		0.005	٥0	4515	٦٠	4468
4	Na ₂ CO ₃	0.5	90	40	98	60
		0.05	60	130	56	136
		0.005	44	1440	42	1150
	Na ₃ PO ₄	0.5	70	2767	73	2813
		0.05	53	260	54	268
		0.005	52	52	73	3126
	NaCl	0.5	36	1925	65	1966
		0.05	47	1641	48	1737
		0.005	20	4210	24	1542
5	Na ₂ CO ₃	0.5	86	50	87	150
		0.05	85	520	81	660
		0.005	8٢	1356	87	1510
	Na _٣ PO ₄	0.5	82	1653	83	1706
		0.05	82	971	8٤	859
		0.005	77	3642	24	1623
	NaCl	0.5	73	5993	76	6389
		0.05	٢٨	5644	36	5452
		0.005	38	5788	47	16271

جدول (2-3): قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي وقيم زمن التحرر باختلاف الأوساط و التراكيز الابتدائية

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	%4-CPA	t (min)	% 2,4-D	t(min)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	95	152	96	115
		0.05	78	231	78	160
		0.005	65	262	66	1757
	Na ₃ PO ₄	0.5	75	1555	76	1515
		0.05	48	1596	59	3084
		0.005	45	755	45	1600
	NaCl	0.5	40	2056	44	2346
		0.05	60	6501	60	6509
		0.005	37	9388	37	9037
3	Na ₂ CO ₃	0.5	96	143	97	115
		0.05	72	227	76	163
		0.005	91	233	92	286
	Na ₃ PO ₄	0.5	92	70	92	60
		0.05	70	90	90	80
		0.005	84	572	87	750
	NaCl	0.5	43	2089	50	3527
		0.05	44	7092	42	6509
		0.005	27	9090	29	9989
4	Na ₂ CO ₃	0.5	98	55	98	56
		0.05	96	84	96	68
		0.005	71	222	73	211
	Na ₃ PO ₄	0.5	92	81	94	80
		0.05	72	169	81	166
		0.005	87	124	90	40
	NaCl	0.5	93	1331	94	1644
		0.05	77	5211	77	5244
		0.005	58	11728	58	8740
5	Na ₂ CO ₃	0.5	99	70	99	70
		0.05	63	1807	66	204
		0.005	60	1298	62	3891
	Na ₃ PO ₄	0.5	90	2898	91	3000
		0.05	78	260	91	303
		0.005	77	1500	90	1550
	NaCl	0.5	69	1698	74	2596
		0.05	64	2730	64	2730
		0.005	58	5757	58	8818

من خلال النتائج المقاسة والمستحصل عليها من الرسم والمدرجة في الجدولين السابقة يلاحظ ما يلي :

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



ويعود السبب في ذلك إلى أن أيون الكربونات يكون الكتروافايل أقوى مقارنة بأيونات الفوسفات والكلوريدات بالإضافة إلى أن شكل ايون الكربونات مثلث مستوي فهو ضمن مستويات الطبقات ثنائية الهيدروكسيد وهذا يجعل دخوله بين الطبقات أسرع مقارنة بأيون الفوسفات الذي يكون على شكل هرم مربع القاعدة , أما بالنسبة لأيون الكلوريد فأن ألفتة تجاه هذه الطبقات تكون قليلة.

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

ويعزى السبب في ذلك إلى الإعاقة الفراغية التي تسببها ذرتا الكلور في (2,4-D) حيث تعمل على سحب الكثافة الالكترونية مما يقلل من الارتباط بين الايون و سطح المركب النانوي الهجينى لذلك سوف يتحرر (2,4-D) بصورة أسرع .

ثالثاً : أن النسبة المئوية للتحرر باختلاف النسب المولية لـ Zn/Al للمركبات المحضرة في وسط أيثانولي تتبع التسلسل التالي: $R=2>3>5>4$.

أما بنسبة للمركبات المحضرة في وسط مائي فأن النسبة المئوية للتحرر باختلاف النسب المولية لـ Zn/Al تتبع التسلسل التالي : $R = 4>3>5>2$.

رابعاً : أعلى قيمة للنسبة المئوية للتحرر تزداد غالباً بزيادة التراكيز الابتدائية للأوساط , وقد يعود السبب إلى أنه كلما زاد تركيز الأيونات الداخلة (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) سوف يزداد التنافس مع الأيونات (2,4-D , 4-CPA) الموجودة داخل الطبقات مما يؤثر على سرعة تحرر الأنيون المرتبط مع الطبقة .

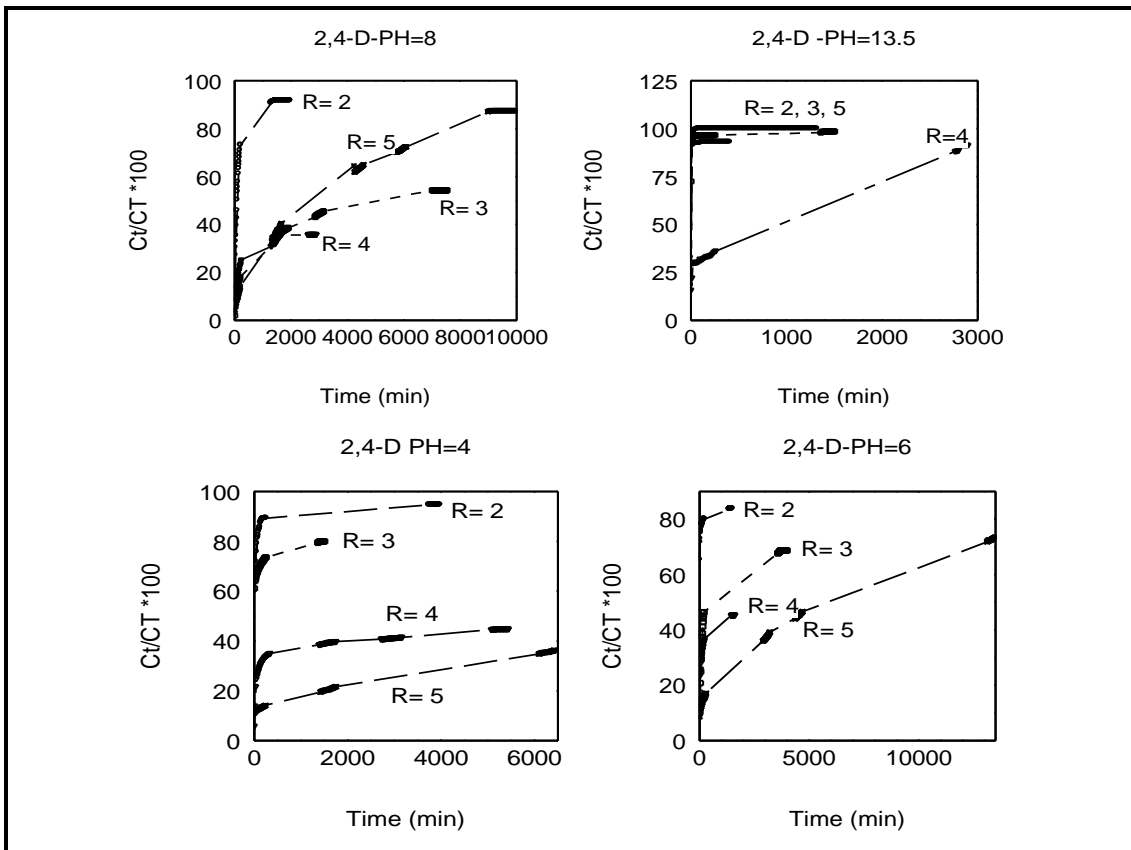
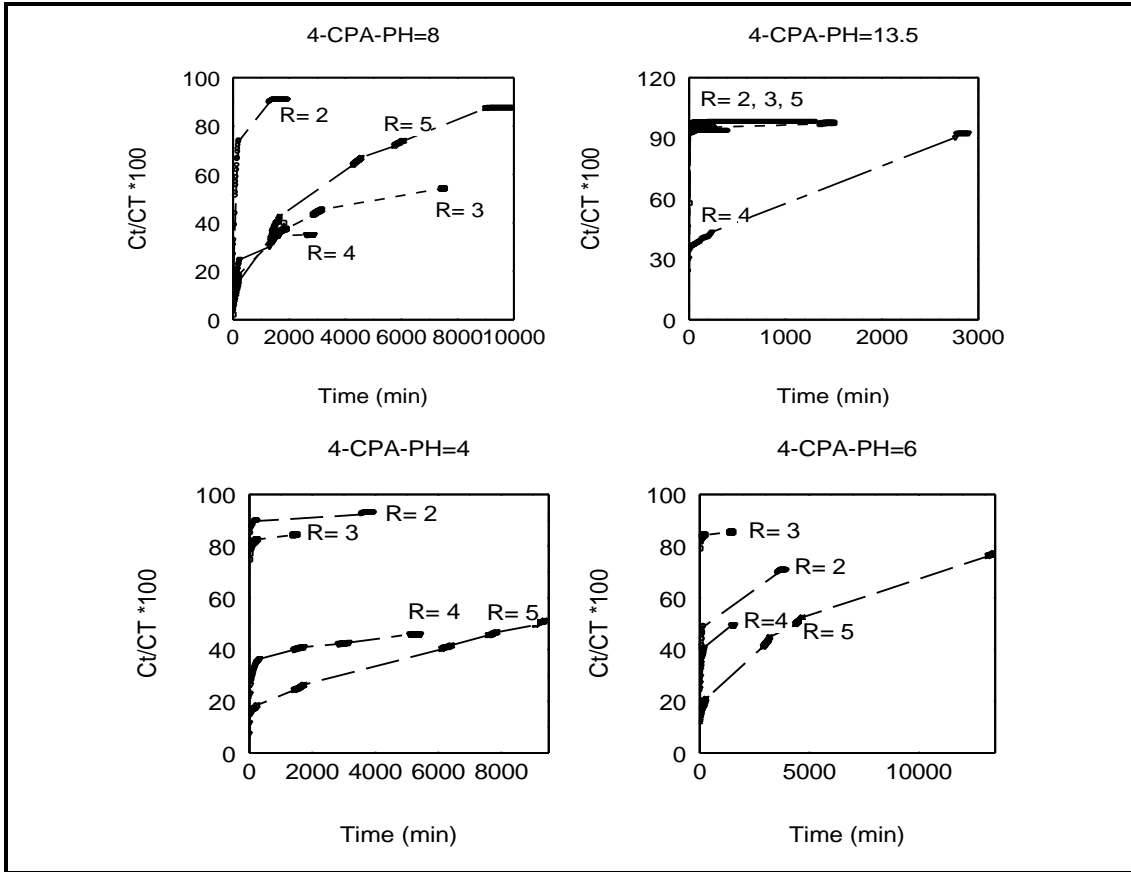
خامساً : أن زمن التحرر يكون أعلى في حالة الطبقات المحضرة في وسط مائي مقارنة مع الطبقات المحضرة في الوسط الأيثانولي ما عدا بعض القيم في النسبة المولية ($R = 4$) وهذا يشير الى أن المركبات النانوية الهجينة المحضرة في الوسط المائي تكون فعاليتها في التبادل الأيوني أقل من المركبات المحضرة في الوسط الأيثانولي .

2-3 - تأثير تغير الدالة الحامضية على النسبة المئوية للتحرر

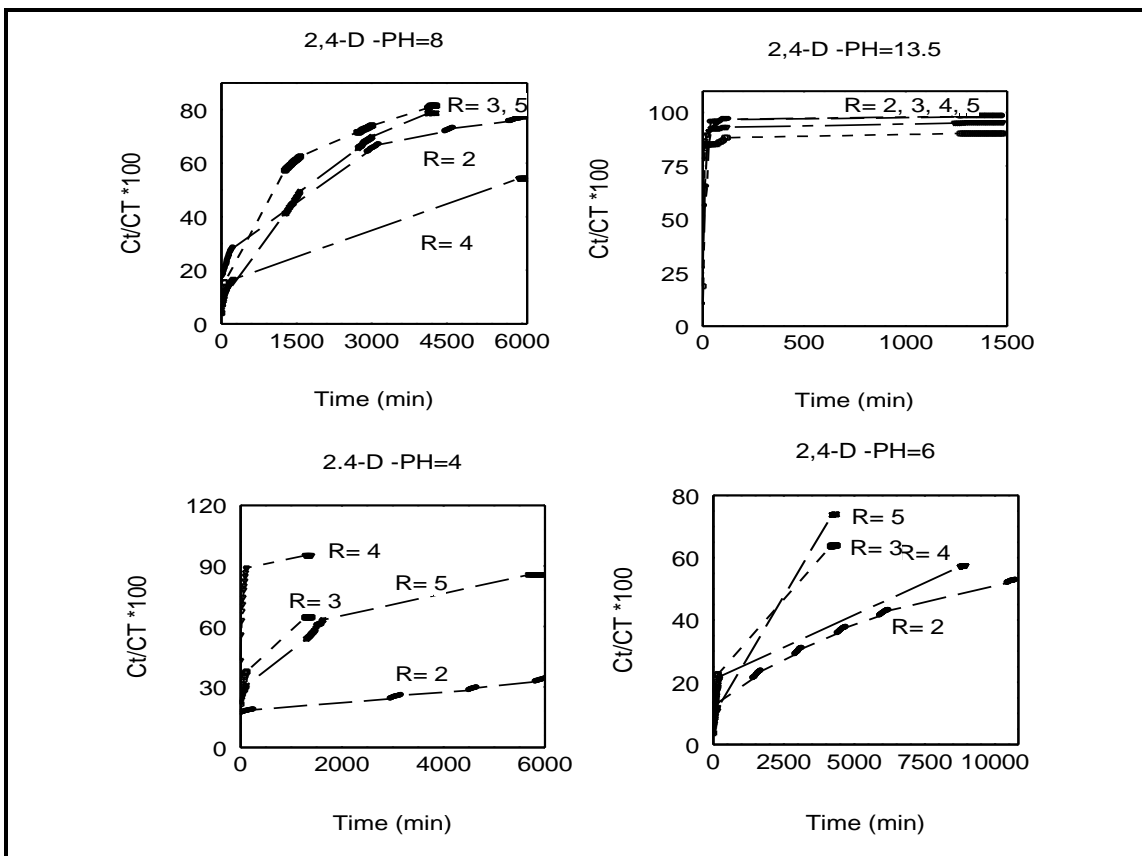
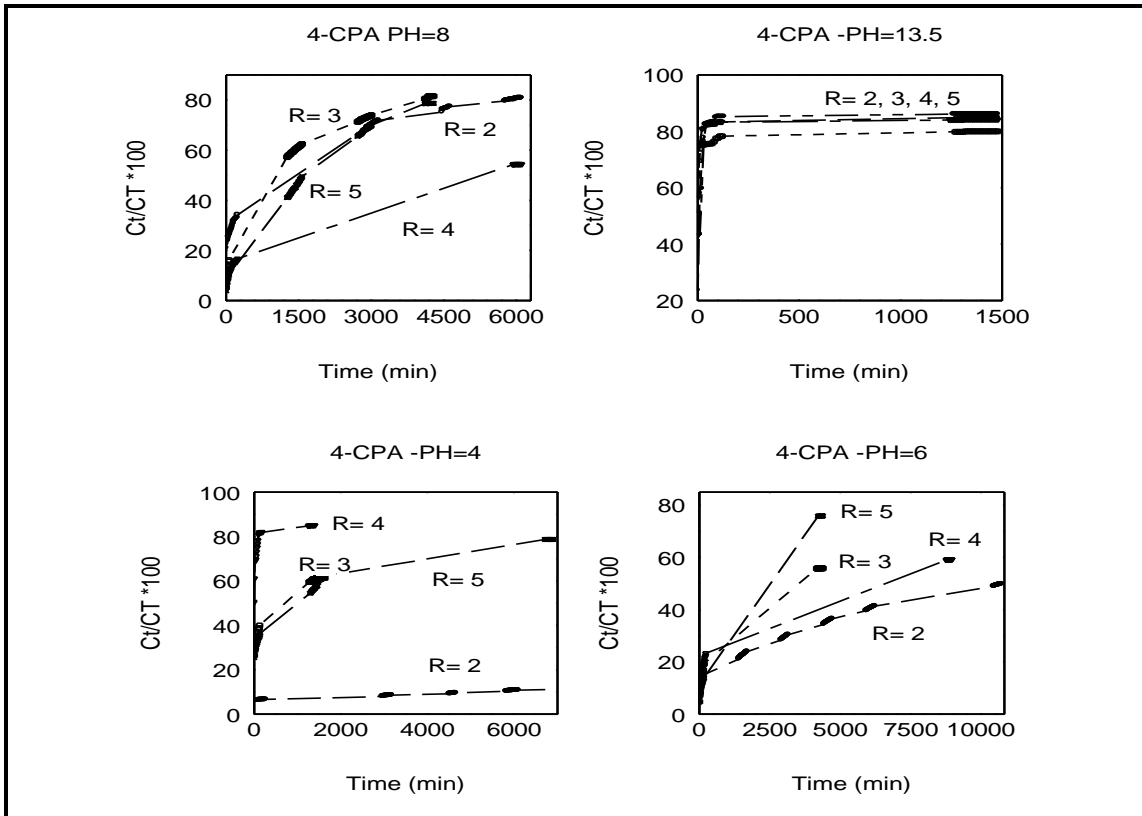
تمت دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية عند ($\text{pH} = 4$ و 6 و 8 و 13.5) على تحرر كلا الأنيونين من بين طبقات الم ركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي وفي وسط مائي باختلاف النسب المولية ($R= 2,3,4,5$) لكلا الوسطين , باستخدام المعادلة (3-1) و عن

طريق رسم قيم $100 \frac{C_t}{C_T} \times$ مقابل الزمن (t) كما في الأشكال (3-7) و (3-8) تم استخراج قيم

النسبة المئوية لتحرر 2,4-D و 4-CPA و زمن التحرر المدرجة في الجدولين (3-3) و (4-3)



الأشكال (7-3): النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي والمتحرر عند الدوال الحامضية المختلفة.



الأشكال (8-3) : النسبة المئوية لتحرر كلا الأنويين (4-CPA و 2,4-D) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي والمتحرر عند الدوال الحامضية المختلفة .

الجدول (3-3) : قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي وقيم زمن التحرر باختلاف الدوال الحامضية .

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

الجدول (4-3) : قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي وقيم زمن التحرر باختلاف الدوال الحامضية .

R	pH	%4-CPA	t(min)	% 2,4-D	t(min)
2	13.5	86	85	97	112
	8	72	3168	72	3590
	6	43	6380	46	7492
	4	8	962	20	483
3	13.5	79	124	88	100
	8	77	3340	77	3262
	6	54	3421	62	3444
	4	52	287	57	848
4	13.5	84	85	95	60
	8	51	5174	51	5205
	6	51	5881	51	5900
	4	82	112	93	306
5	13.5	86	85	97	112
	8	75	3355	75	3496
	6	73	3284	73	3995
	4	62	1645	71	2643

ومن خلال قيم النسبة المئوية لتحرر المدرجة في الجدولين (3-3) و (4-3) يلاحظ ما يلي :

أولاً : أن النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي 2,4-D غالباً ما تكون أعلى من النسبة المئوية لتحرر الايون العضوي 4-CPA للسبب نفسه المذكور سابقاً

ثانياً : أن أعلى قيمة للنسبة المئوية لتحرر كلا الايونين الوسط الأيثانولي باختلاف الدوال , عند $R=2$ كانت تتبع الترتيب التالي $13.5 > 8 = 4 > 6$ أما بنسبه لـ $R=3$ فأنة يتبع التسلسل التالي : $13.5 > 4 \approx 6 > 8$ ولكن له الترتيب الاتي : $13.5 > 6 > 4 = 8$ أما بالنسبة للترتيب : $13.5 > 8 > 6 > 4$ فهو ينسب إلى $R=5$.

أما بالنسبة للمركبات المحضرة في وسط مائي لجميع النسب المولية لـ Zn/Al المختلفة فإن النسبة المئوية لتحرر باختلاف الدوال الحامضية تتبع التسلسل التالي : $13.5 > 8 \geq 6 > 4$.

وهذا يشير الى أن (pH = 13.5) تكون أفضل وسط لتحرر في جميع الحالات وأن اقل نسبة لتحرر عند (pH = 4) ماعدا النسبة المولية عند (R = 2 , 3) في وسط أيثانولي , وهذا يدل على أن تحرر هذين الأيونين يميلان بصورة أكبر الى الأوساط القاعدية مما في حالة الأوساط الحامضية .

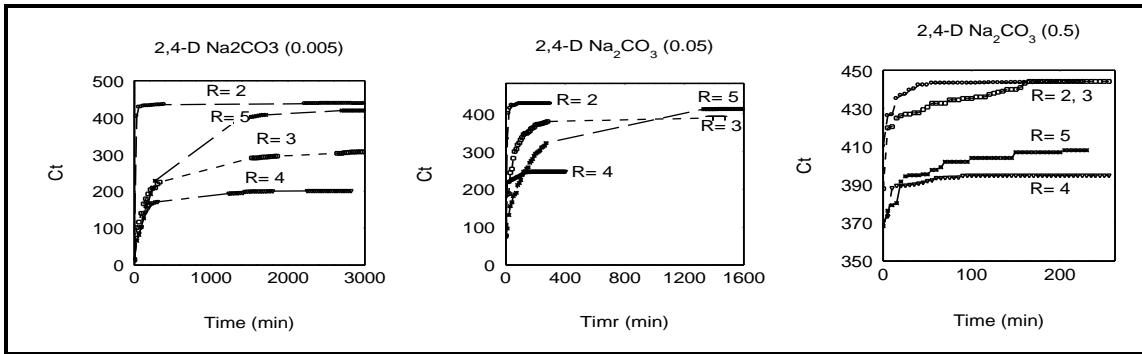
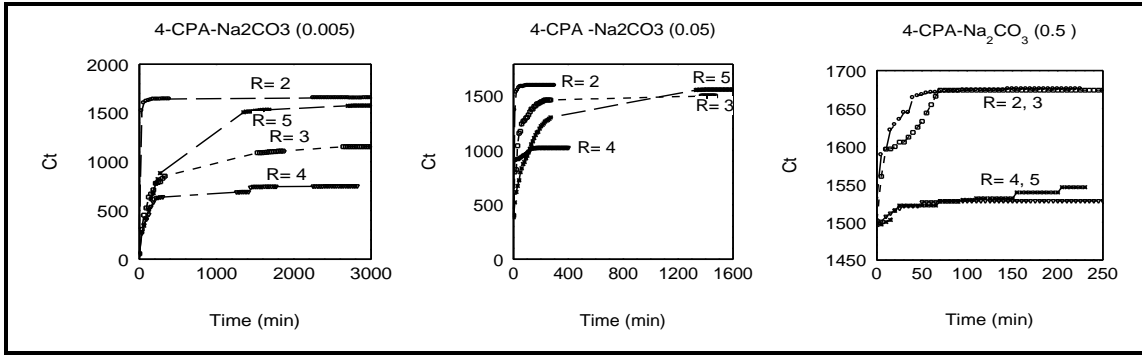
رابعاً : أن قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند (pH = 13.5) تكون أعلى من قيم النسبة المئوية لتحرر كلا الأيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي ما عدا في حالة الأيون 2,4-D عند النسبة المولية (R = 4 و 5) تكون على العكس من ذلك .

3-3- حركيات التبادل الأيوني Ion Exchange Kinetics

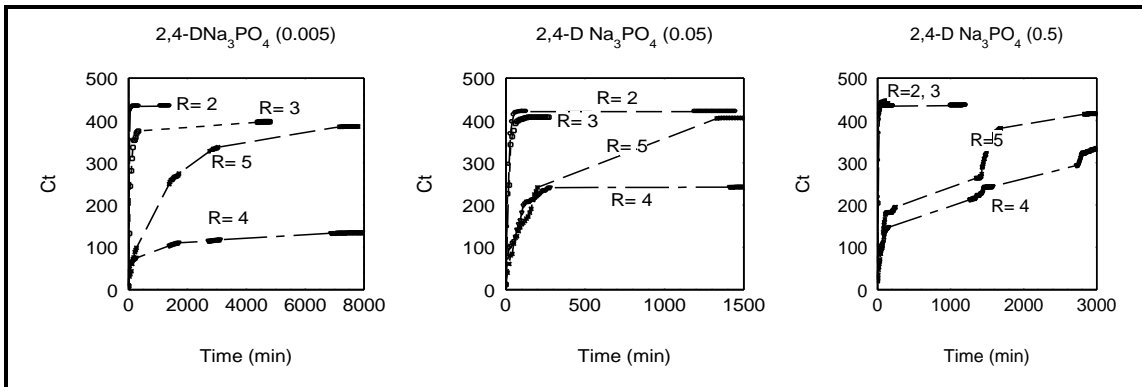
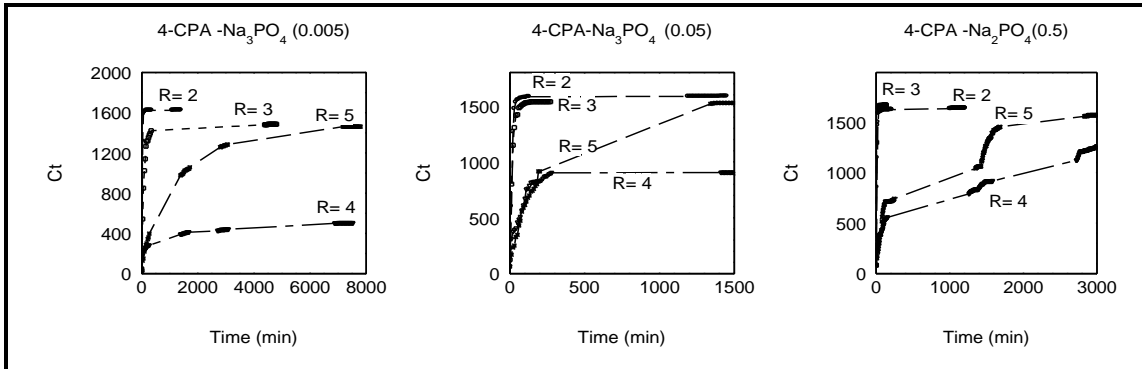
دراسة حركية التبادل الأيوني تم تطبيق معادلات (Ho و Mckay)⁽¹⁵⁾ استناداً إلى معادلات Lagergran⁽¹⁶⁾ وقد طبقت أولاً على افتراض أن عملية التبادل الأيوني تخضع لمعادلة الرتبة الصفرية ومعادلتها الخطية هي :-

$$C_t = K_0 t \dots\dots (2-3)$$

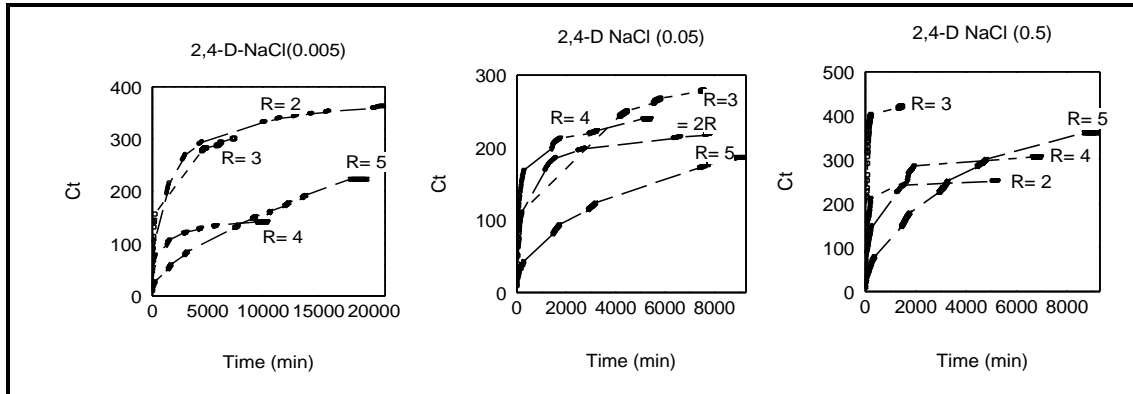
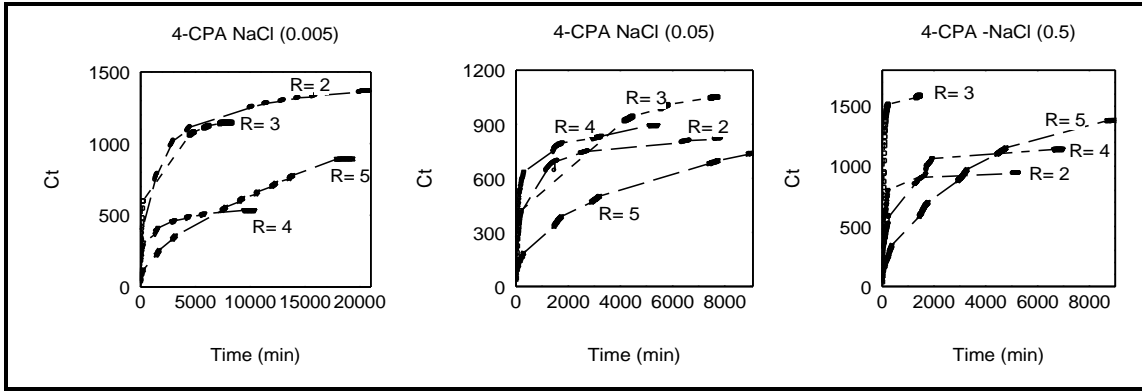
وفقاً لمعادلة الرتبة الصفرية أعلاه فقد تم رسم قيم (C_t) مقابل الزمن (t) كما في الأشكال (9-3) و (10-3) و (11-3) و (12-3) و (13-3) و (14-3) لكلا الأيونين (2,4-D , 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات المحضرة في كلا الوسطين الأيثانولي و المائي وباختلاف النسب المولية التي اشرنا لها سابقاً , خلال الأوساط و التراكيز المختلفة , حيث تم استخراج قيم ثابت السرعة للرتبة الصفرية (K₀) وقيم (t²) المدرجة في الجدولين (5-3) و (6-3) .



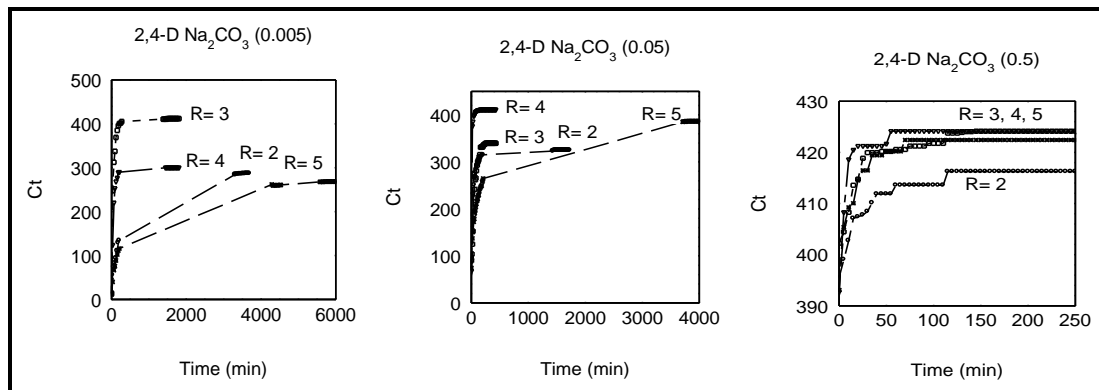
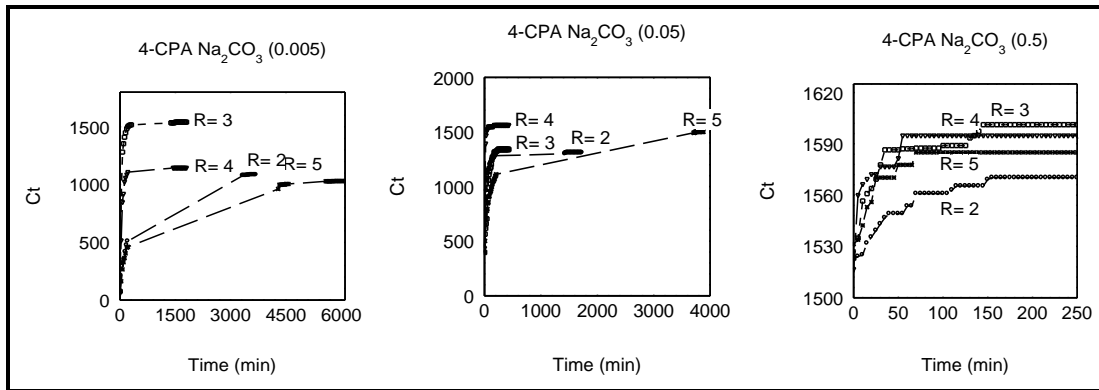
شكل (9-3) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .



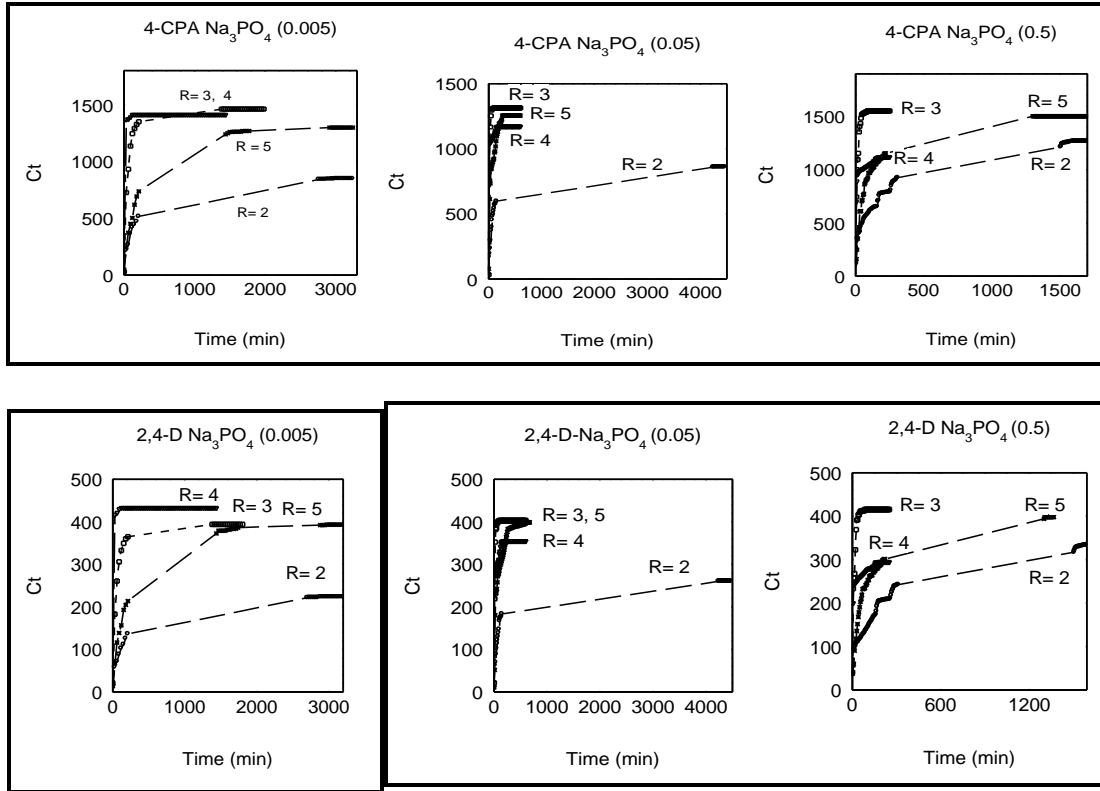
شكل (10-3) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



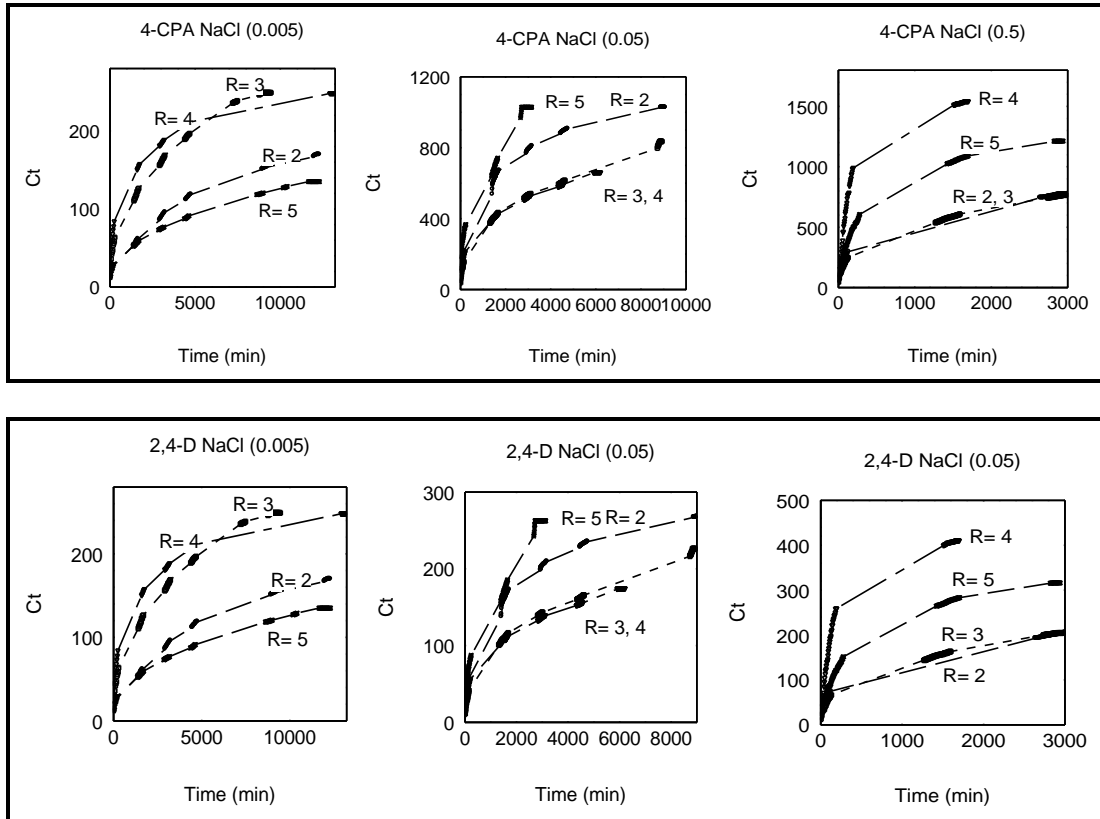
شكل (11-3) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيتانولي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم .



شكل (12-3) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .



شكل (3-13) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



شكل (3-14) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم .

جدول (3-5) : قيم (r^2 و K_0) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي خلال الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) والتراكيز الابتدائية المختلفة .

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	K_0 (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_0 (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.2966	0.4011	0.0556	0.3401
		0.05	0.0892	0.1563	0.2691	0.1760
		0.005	0.0357	0.0525	0.0122	0.0572
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.2222	0.0854	0.0261	0.0585
		0.05	0.0876	0.0589	0.0240	0.0629
		0.005	0.1673	0.0913	0.0443	0.0906
	NaCl	0.5	0.4330	0.0582	0.0265	0.5460
		0.05	0.0378	0.6122	0.0101	0.6232
		0.005	0.0280	0.6463	0.00838	0.6322
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.4072	0.7934	0.1055	0.6741
		0.05	0.6971	0.4165	0.2943	0.5192
		0.005	0.1720	0.7187	0.0529	0.6415
	Na ₃ PO ₄	0.5	3.0601	0.1722	1.0300	0.2270
		0.05	2.1021	0.3323	0.6092	0.3533
		0.005	0.0417	0.1533	0.0126	0.1999
	NaCl	0.5	0.2650	0.2716	0.0746	0.2723
		0.05	0.0742	0.8632	0.0208	0.8734
		0.005	0.0717	0.8890	0.00223	0.9069
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0559	0.3995	0.0359	0.3484
		0.05	0.4490	0.2909	0.1132	0.2482
		0.005	0.0880	0.4833	0.0267	0.4622
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.3872	0.7331	0.0579	0.9325
		0.05	0.1521	0.2670	0.0422	0.2763
		0.005	0.0281	0.7433	0.00673	0.7580
	NaCl	0.5	0.0517	0.6270	0.0283	0.7211
		0.05	0.0514	0.6750	0.0154	0.7081
		0.005	0.0203	0.7243	0.00556	0.7283
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1672	0.8551	0.1080	0.6790
		0.05	1.2800	0.7842	0.4433	0.8372
		0.005	0.3103	0.8903	0.1152	0.8143
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.6402	0.6773	0.0997	0.9033
		0.05	0.6813	0.8152	0.1871	0.8382
		0.005	0.1383	0.7416	0.0338	0.7292
	NaCl	0.5	0.1185	0.8990	0.0585	0.9681
		0.05	0.2342	0.3060	0.1134	0.5422
		0.005	0.2561	0.4321	0.2154	0.6435

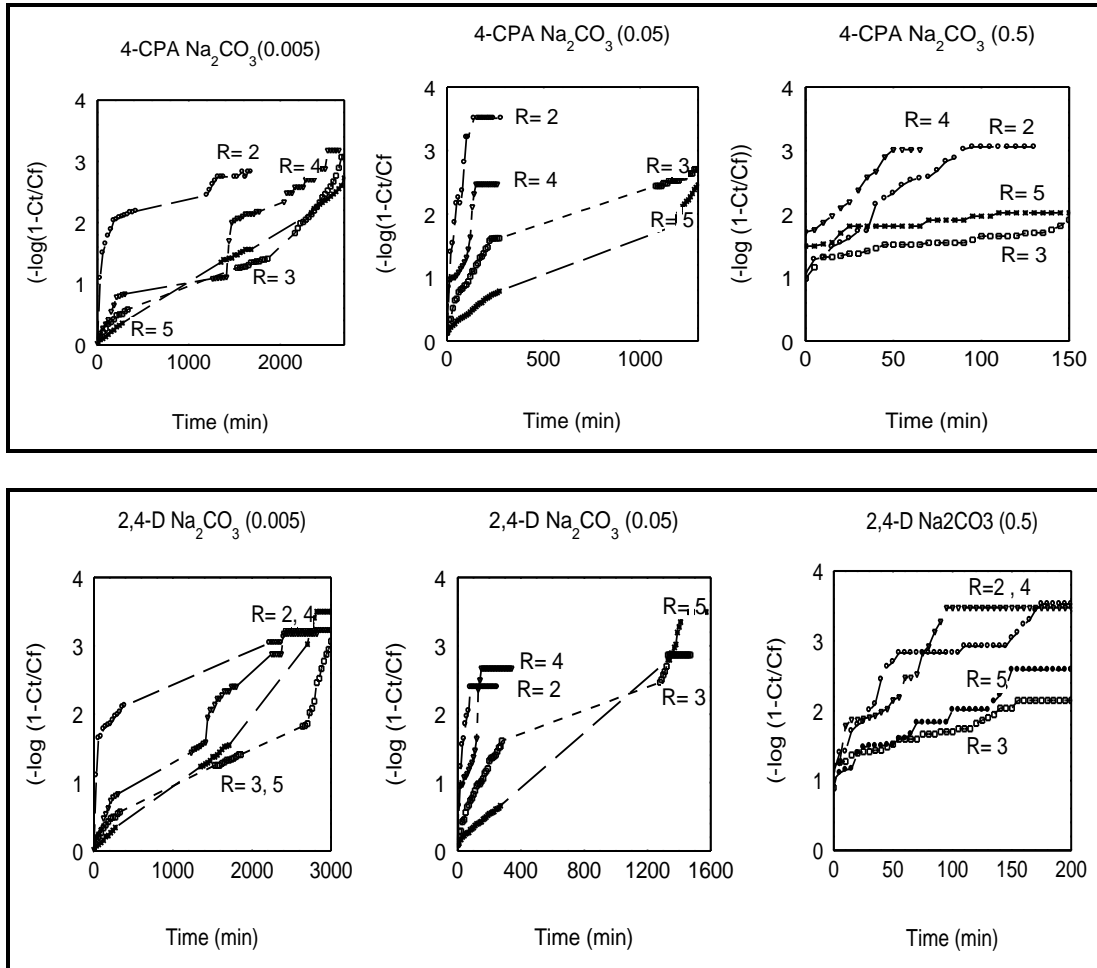
جدول (6-3) : قيم (r^2 و K_0) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي خلال الأوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) والتراكيز الابتدائية المختلفة .

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	K_0 (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_0 (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1581	0.7591	0.0462	0.5842
		0.05	0.7820	0.4400	0.1182	0.3311
		0.005	0.2633	0.3552	0.0746	0.3562
	Na ₃ PO ₄	0.5	1.5552	0.9243	0.0663	0.5000
		0.05	0.4053	0.4845	0.0870	0.5151
		0.005	0.1962	0.6950	0.0387	0.7240
	NaCl	0.5	0.1490	0.8742	0.0395	0.8600
		0.05	0.0919	0.8374	0.0207	0.8133
		0.005	0.0426	0.9193	0.0112	0.9066
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1763	0.6233	0.0470	0.5291
		0.05	1.3822	0.5835	0.4071	0.5883
		0.005	0.1560	0.1610	0.0499	0.1834
	Na ₃ PO ₄	0.5	1.6822	0.3061	0.4562	0.2755
		0.05	0.3601	0.1266	0.1044	0.1172
		0.005	0.1835	0.2711	0.0566	0.2844
	NaCl	0.5	0.1501	0.9083	0.0376	0.8953
		0.05	0.0697	0.9253	0.0177	0.9322
		0.005	0.0303	0.9400	0.0623	0.9433
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1162	0.3886	0.0314	0.2224
		0.05	0.6510	0.1850	0.2011	0.1715
		0.005	0.1390	0.2077	0.0412	0.2092
	Na ₃ PO ₄	0.5	1.2501	0.3755	0.3162	0.5172
		0.05	0.3340	0.2061	0.1442	0.2671
		0.005	0.1371	0.0829	0.0357	0.0686
	NaCl	0.5	0.5222	0.7500	0.1422	0.7881
		0.05	0.0691	0.9034	0.0183	0.8991
		0.005	0.0386	0.7633	0.1022	0.7591
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.115	0.4511	0.0433	0.3644
		0.05	0.905	0.6214	0.1544	0.5583
		0.005	0.203	0.8050	0.0501	0.7292
	Na ₃ PO ₄	0.5	1.7011	0.6400	0.0746	0.4782
		0.05	0.9701	0.5370	0.2955	0.5873
		0.005	0.4077	0.7701	0.0800	0.6911
	NaCl	0.5	0.2733	0.6661	0.0753	0.8800
		0.05	0.2521	0.9063	0.0671	0.9811
		0.005	0.0781	0.9275	0.0202	0.9222

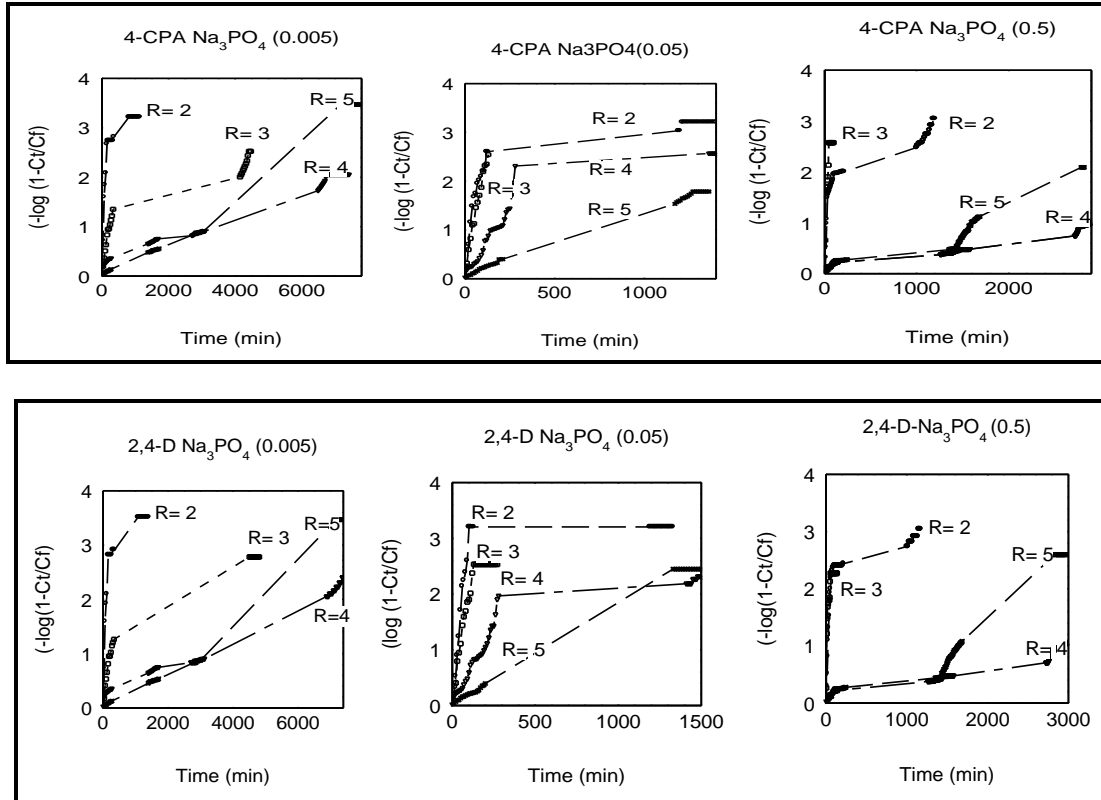
من خلال متابعة الرسوم السابقة يلاحظ انحراف القيم عن الخط المستقيم وعدم مرورها في نقطة الصفر مما يدل لا تخضع للرتبة الصفرية لذا تم تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة ومعادلتها الخطية هي :-

$$-\log \left(1 - \frac{C_t}{C_f} \right) = \frac{K_1 t}{2.303} \dots\dots\dots (3-3)$$

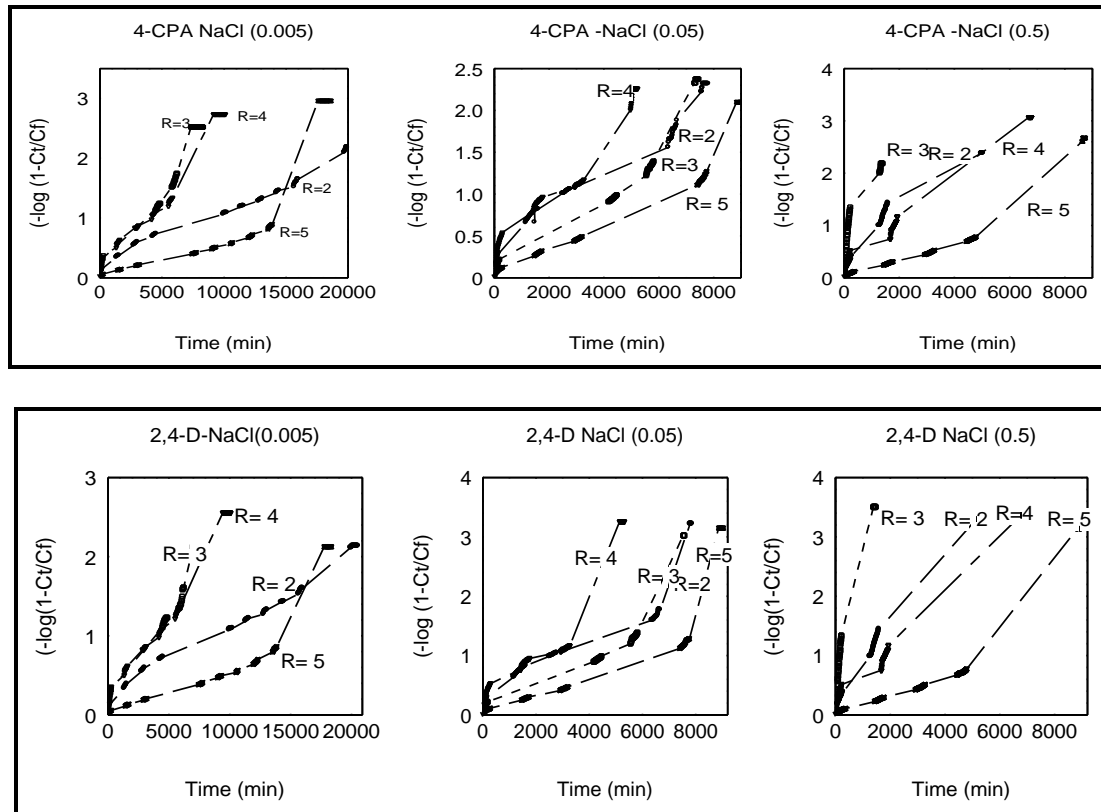
من خلال رسم قيم $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$ مقابل الزمن (t) كما في الأشكال (3-15) و (3-16) و (3-17) و (3-18) و (3-19) و (3-20) ، تم استخراج قيم ثابت السرعة للرتبة الأولى الكاذبة (K_1) وقيم (r^2) المدرجة في الجدولين (3-7) و (3-8) .



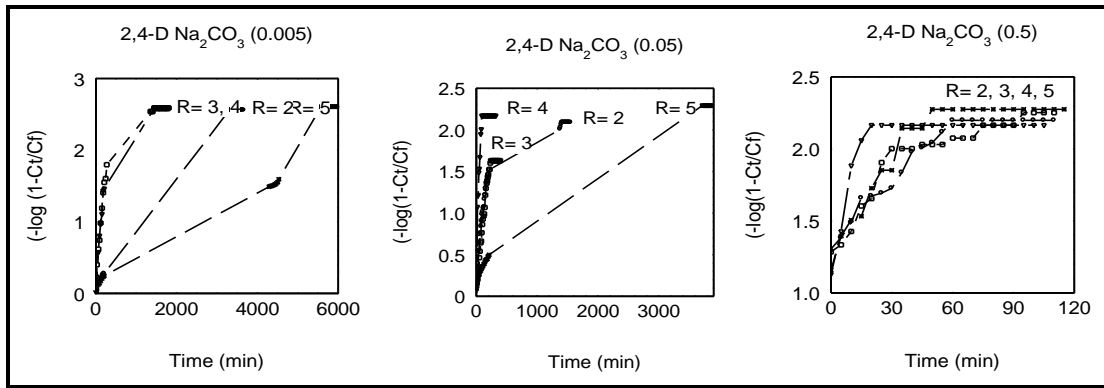
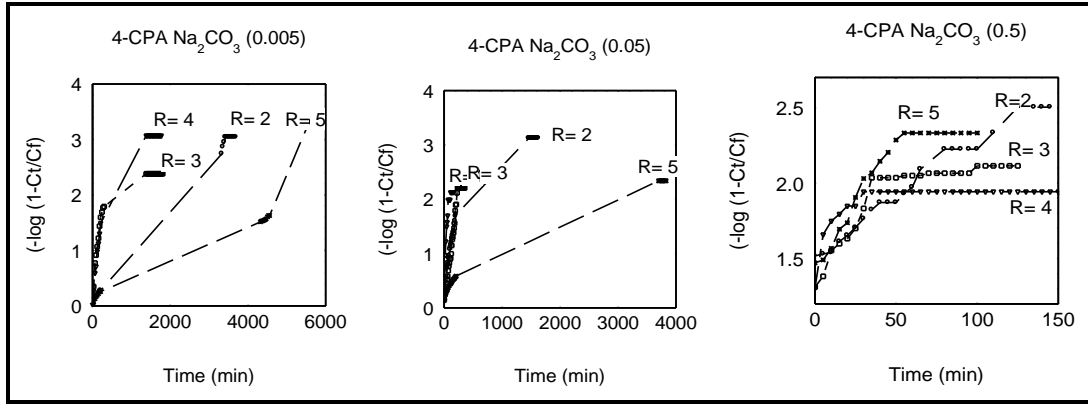
شكل (3-15) : معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكريونات الصوديوم .



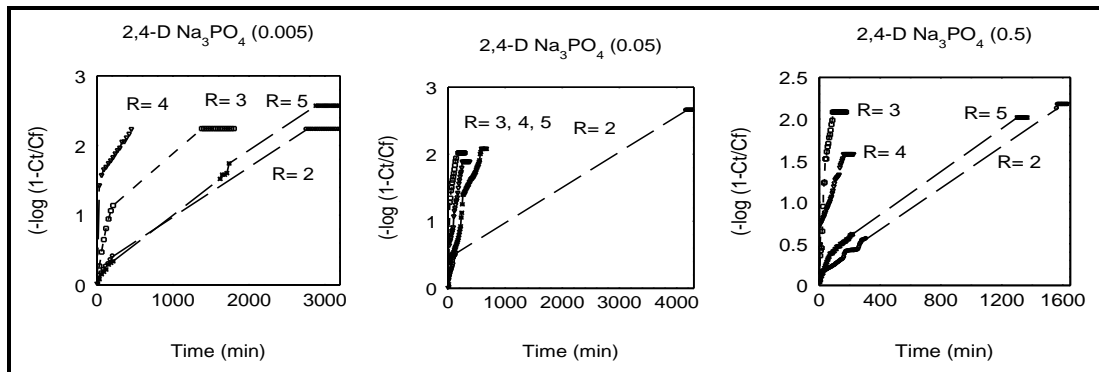
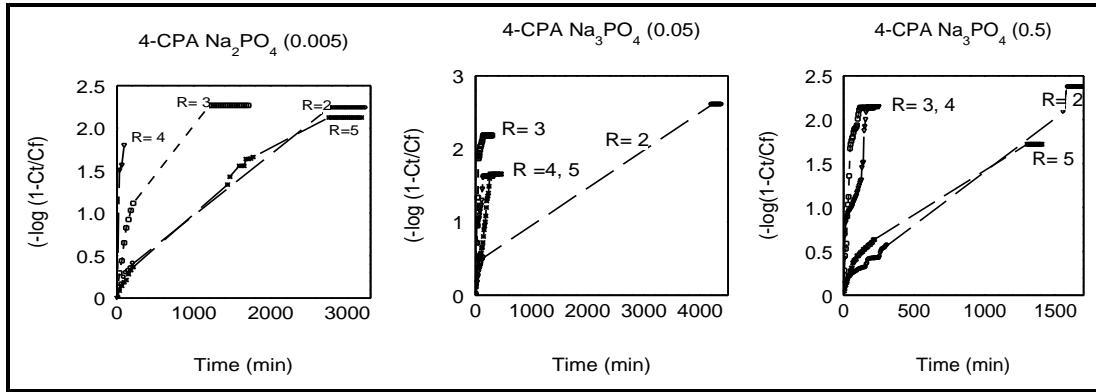
شكل (3-16) : معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



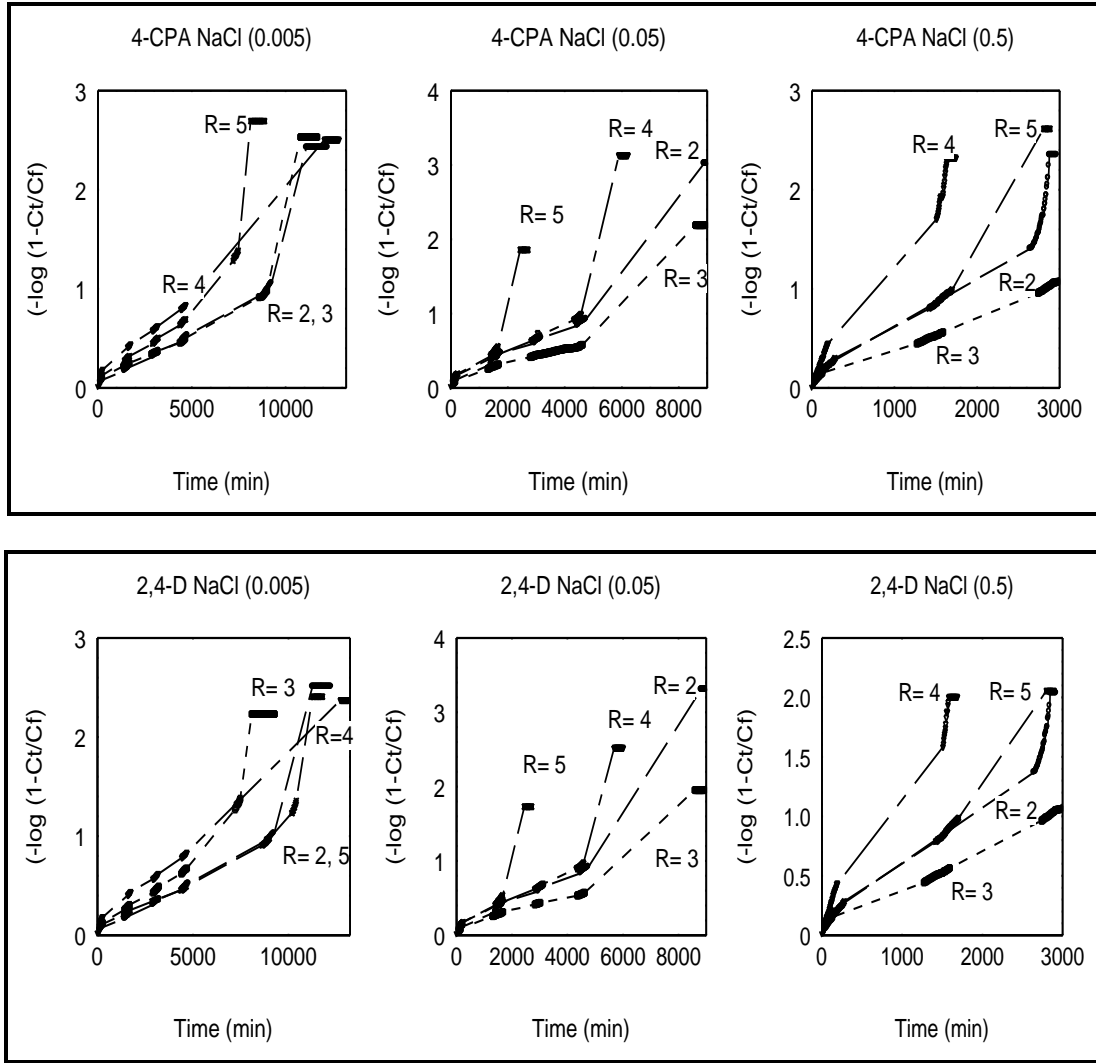
شكل (3-17) : معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكوريد الصوديوم .



شكل (18-3) : معادلة Lagergran للترتبة الأولى الكاذبة لكل الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .



شكل (19-3) : معادلة Lagergran للترتبة الأولى الكاذبة لكل الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



شكل (3-20) : معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكوريد الصوديوم .

جدول (7-3) : قيم (K_1 و r^2) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند أوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_1 (min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00540	0.6472	0.00370	0.6602
		0.05	0.00420	0.7183	0.00350	0.7123
		0.005	0.00030	0.6780	0.00020	0.7242
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00400	0.6774	0.00048	0.2750
		0.05	0.00050	0.4840	0.00024	0.1700
		0.005	0.00005	0.5933	0.00076	0.5953
	NaCl	0.5	0.00013	0.8435	0.00014	0.8512
		0.05	0.00009	0.9295	0.00009	0.9143
		0.005	0.00038	0.9401	0.00038	0.9510
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00222	0.8160	0.00265	0.8540
		0.05	0.00059	0.8922	0.00076	0.7201
		0.005	0.00041	0.8781	0.00278	0.9333
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00890	0.7122	0.00733	0.7012
		0.05	0.00816	0.9863	0.00798	0.9811
		0.005	0.00010	0.6042	0.00128	0.8162
	NaCl	0.5	0.00044	0.7411	0.00049	0.7552
		0.05	0.00011	0.8890	0.00010	0.9165
		0.005	0.00011	0.8863	0.00011	0.8663
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00963	0.9323	0.00746	0.8665
		0.05	0.00049	0.8603	0.00547	0.8584
		0.005	0.00046	0.9333	0.00049	0.9723
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00011	0.9110	0.00011	0.8595
		0.05	0.00092	0.6721	0.00041	0.5273
		0.005	0.00007	0.8362	0.00011	0.8763
	NaCl	0.5	0.00011	0.8901	0.00013	0.9473
		0.05	0.00013	0.8880	0.00015	0.8782
		0.005	0.00008	0.8440	0.00009	0.9495
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.00173	0.8633	0.00338	0.9433
		0.05	0.00066	0.8714	0.00056	0.9702
		0.005	0.00043	0.9615	0.00046	0.9553
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.00031	0.0173	0.00015	0.7790
		0.05	0.00046	0.9755	0.00059	0.9281
		0.005	0.00013	0.9817	0.00017	0.9100
	NaCl	0.5	0.00012	0.8723	0.00013	0.9186
		0.05	0.00008	0.9022	0.00007	0.9070
		0.005	0.00005	0.6971	0.00004	0.6963

جدول (8-3) : قيم (K_1 و r^2) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند أوساط (الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة .

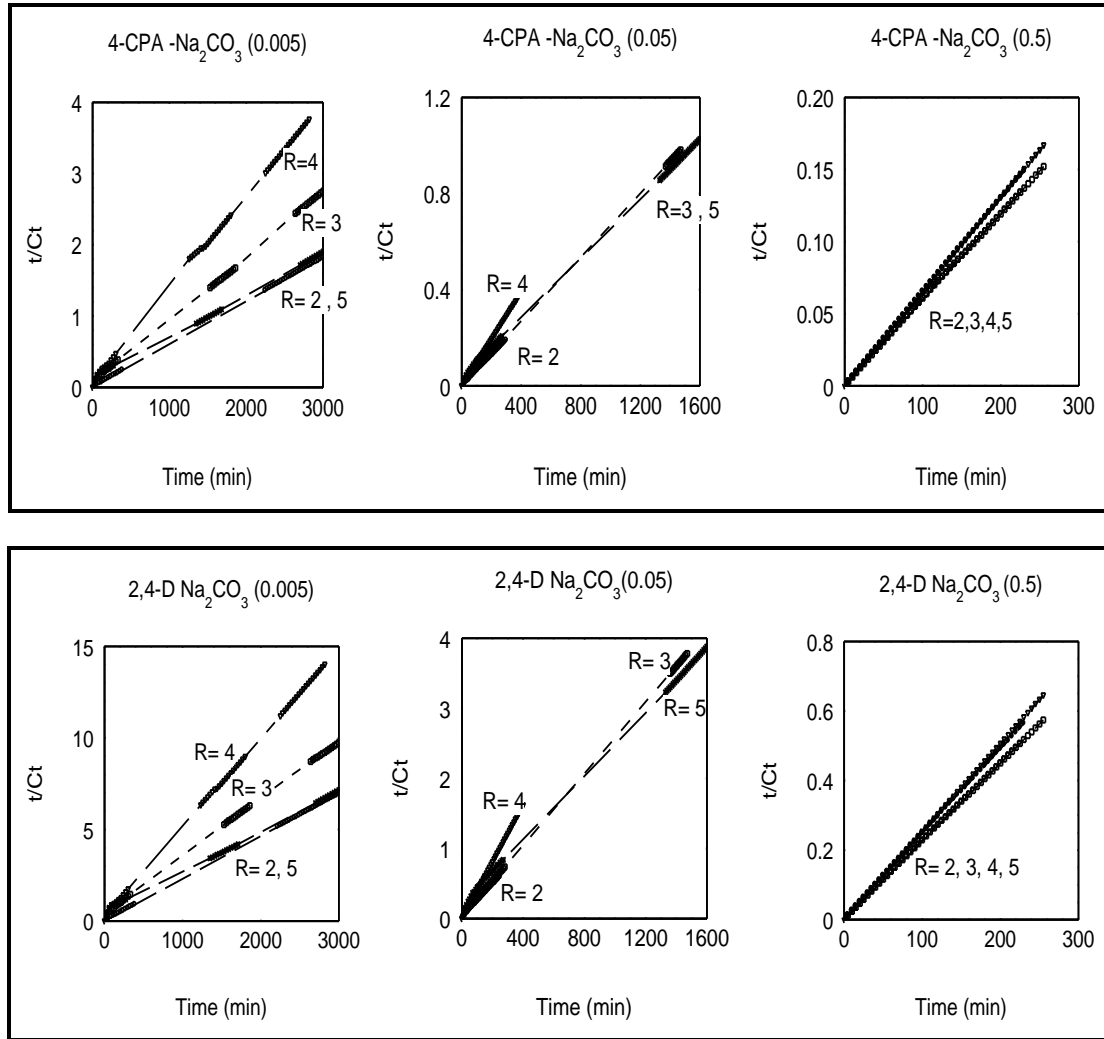
R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹) (4-CPA)	r ² (4-CPA)	K ₁ (min ⁻¹) (2,4-D)	r ² (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0031	0.9524	0.0034	0.8431
		0.05	0.0004	0.5233	0.0002	0.6164
		0.005	0.0004	0.8930	0.0003	0.8095
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0004	0.9274	0.0002	0.5342
		0.05	0.0003	0.6477	0.0001	0.9182
		0.005	0.0002	0.7921	0.0002	0.8331
	NaCl	0.5	0.0002	0.8522	0.0001	0.8822
		0.05	0.0001	0.9475	0.0001	0.9244
		0.005	0.00005	0.9365	0.00005	0.9255
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0024	0.7593	0.0033	0.7975
		0.05	0.0029	0.9653	0.0039	0.9700
		0.005	0.0004	0.6942	0.0005	0.7441
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0119	0.9700	0.0120	0.9442
		0.05	0.0134	0.9721	0.0113	0.9442
		0.005	0.0006	0.9250	0.0005	0.9224
	NaCl	0.5	0.0002	0.8962	0.0001	0.9311
		0.05	0.00005	0.9383	0.0001	0.9364
		0.005	0.00005	0.8200	0.00005	0.8173
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0032	0.9101	0.0075	0.6263
		0.05	0.0046	0.7533	0.0082	0.9333
		0.005	0.0006	0.8864	0.0006	0.9811
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0045	0.7961	0.0048	0.6900
		0.05	0.0057	0.8400	0.0061	0.8792
		0.005	0.0060	0.8931	0.0050	0.8501
	NaCl	0.5	0.0004	0.9324	0.0004	0.8992
		0.05	0.0001	0.8973	0.0001	0.8685
		0.005	0.00006	0.9111	0.00006	0.9211
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0063	0.9260	0.0075	0.8931
		0.05	0.0001	0.6583	0.00007	0.7793
		0.005	0.00007	0.9241	0.00006	0.9200
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0004	0.7081	0.0001	0.7811
		0.05	0.0024	0.9701	0.0014	0.9552
		0.005	0.0034	0.9631	0.0003	0.9681
	NaCl	0.5	0.0002	0.8933	0.0003	0.8433
		0.05	0.0001	0.8695	0.0001	0.9100
		0.005	0.00008	0.8881	0.00008	0.8876

يلاحظ من خلال رسوم الرتبة الأولى الكاذبة انحراف القيم عن الخط المستقيم نسبياً مما يدل على عدم مطاوعة هذه العملية للرتبة الأولى الكاذبة لذلك طبقت معادلة الرتبة الثانية الكاذبة و معادلتها الخطية هي :-

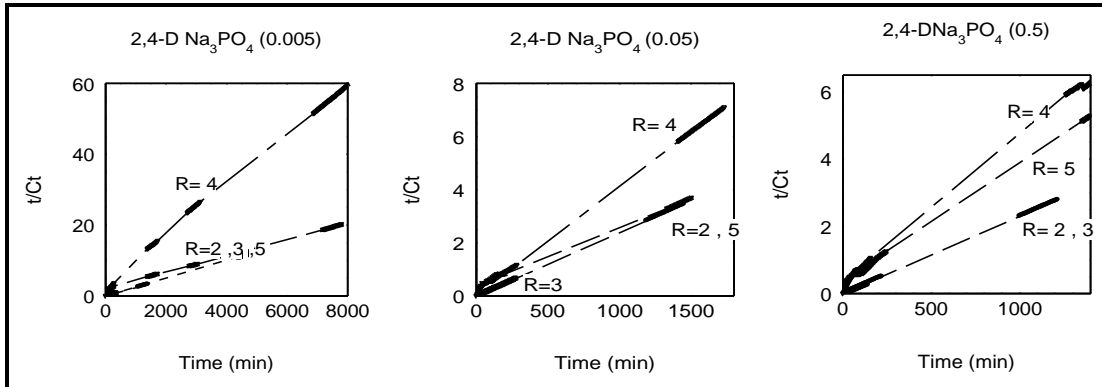
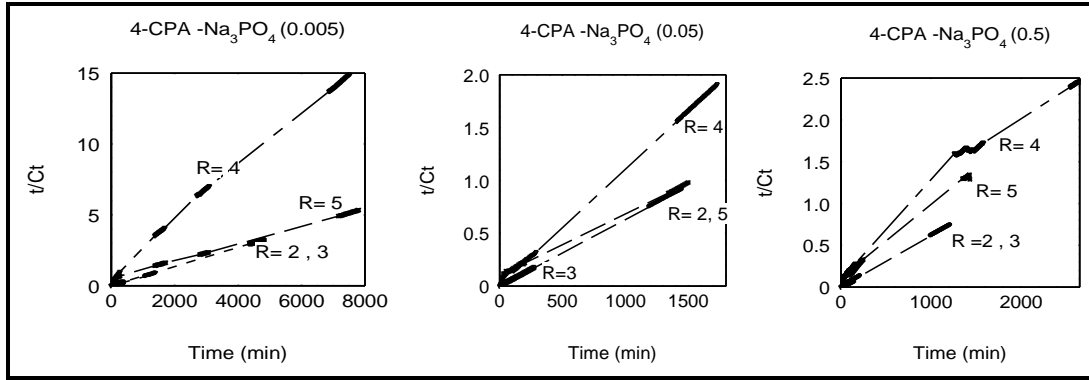
$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K_2 C_f^2} + \frac{t}{C_f} \dots\dots\dots (4-3)$$

عند رسم قيم $\frac{t}{C_t}$ مقابل الزمن (t) كما في الأشكال (21-3) و (22-3) و (23-3) و

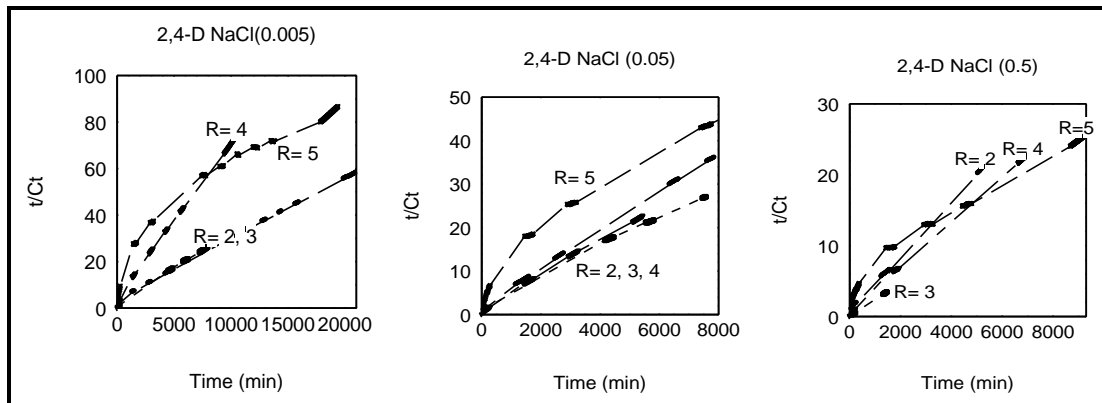
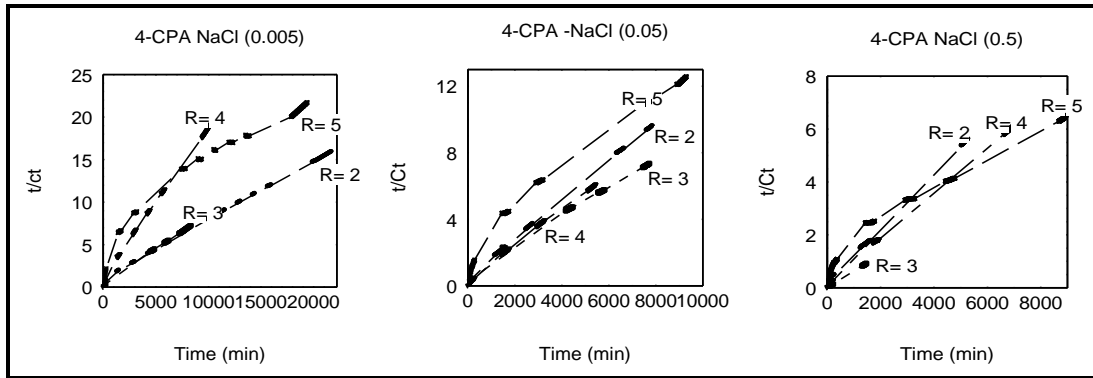
(24-3) و (25-3) و (26-3) , نحصل على الخط المستقيم والذي ميله $\frac{1}{C_f}$ و قطعة $\frac{1}{K_2 C_f^2}$ بالتالي تمكنا من استخراج قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة (K_2) و قيم (R^2) المدرجة في الجدولين (9-3) و (10-3) .



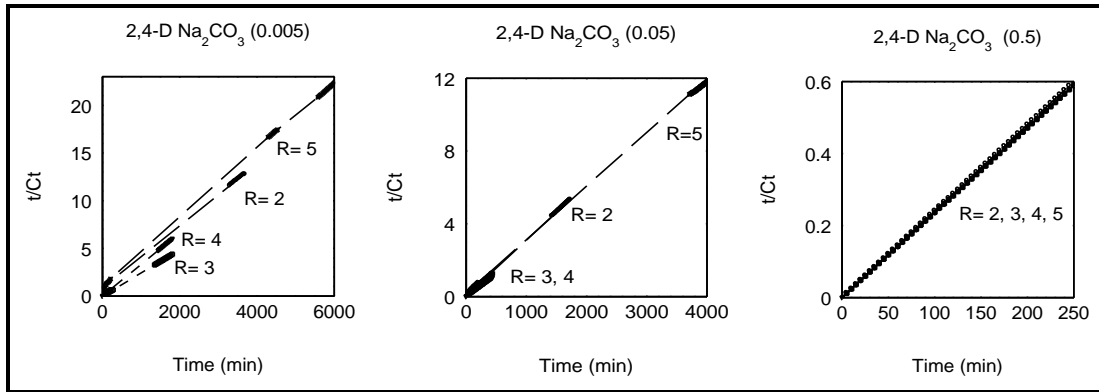
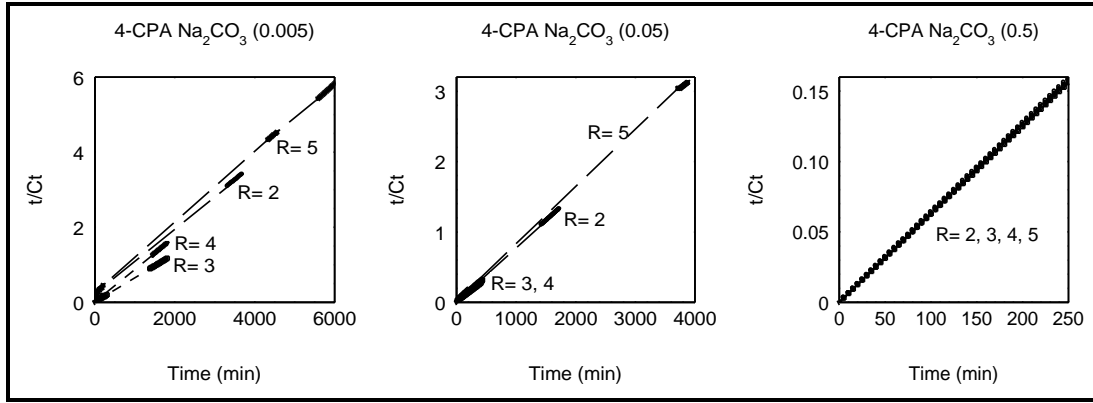
الأشكال (21-3) : معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .



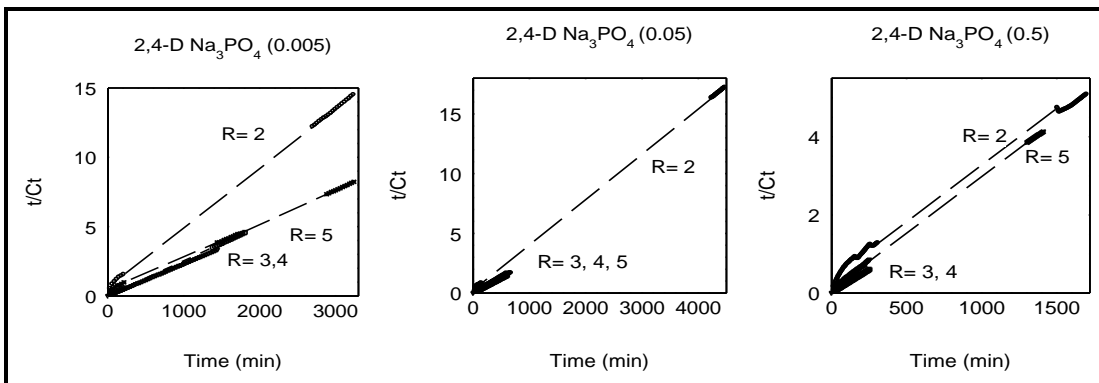
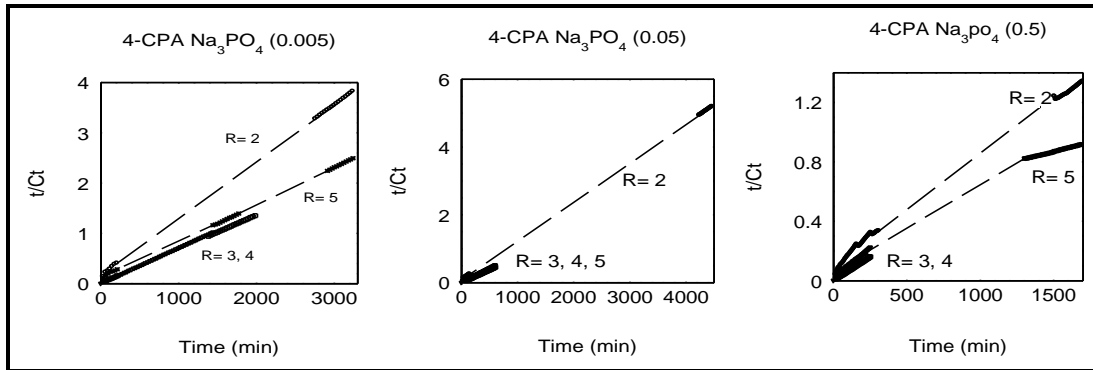
الأشكال (22-3) : معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



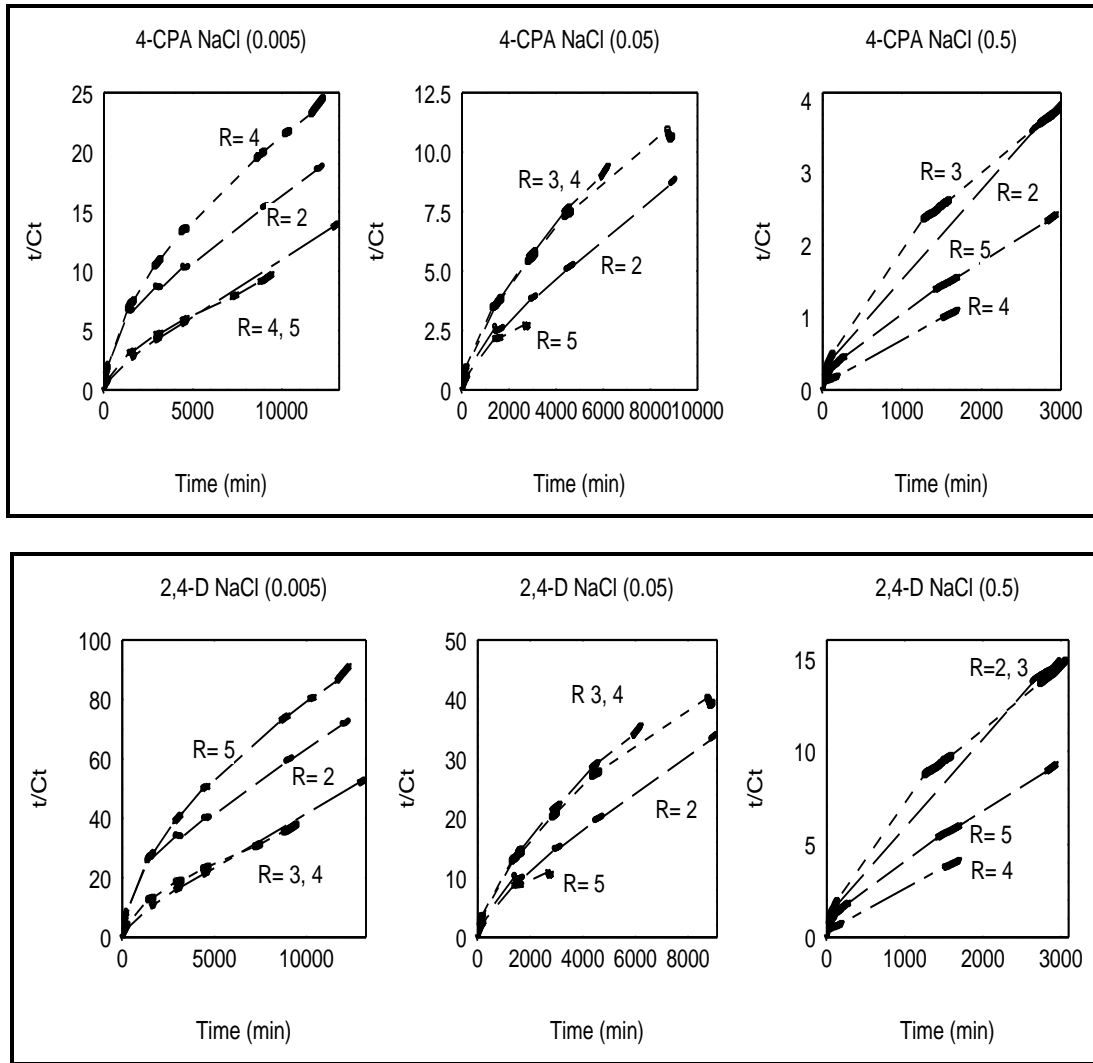
الأشكال (23-3) : معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم .



الأشكال (24-3) : معادلة Lagergran للترتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكاربونات الصوديوم .



الأشكال (25-3) : معادلة Lagergran للترتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لفوسفات الصوديوم .



الأشكال (26-3) : معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الوسط المائي لكلوريد الصوديوم .

جدول (9-3) : قيم (r^2 و K_2) لمعادلة الرتبة لثانية الكاذبة لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند الأوساط و التراكيز الابتدائية المختلفة .

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ . min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	28.032	0.9999	155.428	0.9999
		0.05	12.210	0.9999	30.030	0.9999
		0.005	1.700	0.9999	5.002	0.9999
	Na ₃ PO ₄	0.5	11.100	0.9999	14.221	0.9999
		0.05	5.011	0.9999	13.330	0.9999
		0.005	5.002	0.9999	11.100	0.9999
	NaCl	0.5	0.060	0.9999	0.221	0.9999
		0.05	0.030	0.9999	0.125	0.9872
		0.005	0.005	0.9999	0.021	0.9493
3	Na ₂ CO ₃	0.5	22.440	0.9999	71.201	0.9999
		0.05	2.004	0.9999	2.111	0.9999
		0.005	0.330	0.9999	0.603	0.9995
	Na ₃ PO ₄	0.5	11.403	0.9999	13.254	0.9994
		0.05	1.320	0.9999	4.721	0.9993
		0.005	0.172	0.9999	0.422	0.9999
	NaCl	0.5	0.200	0.9999	0.910	0.9999
		0.05	0.009	0.9933	0.032	0.9452
		0.005	0.007	0.9987	0.031	0.9711
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.6.224	0.9999	16.101	0.9999
		0.05	0.6.110	0.9999	12.322	0.9999
		0.005	0.0131	0.9999	0.611	0.9999
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.600	0.9695	0.171	0.9955
		0.05	0.073	0.9999	0.173	0.9999
		0.005	0.030	0.9974	0.211	0.9982
	NaCl	0.5	0.030	0.9999	0.131	0.9991
		0.05	0.025	0.9987	0.128	0.9982
		0.005	0.026	0.9987	0.110	0.9942
5	Na ₂ CO ₃	0.5	8.110	0.9999	9.945	0.9999
		0.05	0.810	0.9999	0.801	0.9962
		0.005	0.150	0.9913	0.521	0.9993
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.080	0.9374	5.340	0.9999
		0.05	0.020	0.9953	0.122	0.9975
		0.005	0.006	0.9984	0.101	0.9985
	NaCl	0.5	0.020	0.9733	0.080	0.9773
		0.05	0.005	0.9823	0.019	0.9573
		0.005	0.001	0.9333	0.004	0.9672

جدول (10-3) : يوضح قيم (r^2 و K_2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الأوساط و التراكيز الابتدائية المختلفة .

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	3.921	0.9999	45.202	0.9999
		0.05	0.801	0.9999	3.121	0.9999
		0.005	0.122	0.9992	0.593	0.9992
	Na ₃ PO ₄	0.5	1.002	0.9942	4.213	0.9984
		0.05	0.421	0.9999	1.110	0.9999
		0.005	0.040	0.9999	0.221	0.9999
	NaCl	0.5	0.032	0.9984	0.110	0.9985
		0.05	0.005	0.9881	0.027	0.9873
		0.005	0.003	0.9566	0.010	0.9484
3	Na ₂ CO ₃	0.5	4.009	0.9999	46.409	0.9999
		0.05	0.302	0.9993	2.321	0.9993
		0.005	0.220	0.9999	2.433	0.9999
	Na ₃ PO ₄	0.5	2.201	0.9999	9.141	0.9999
		0.05	1.100	0.9999	2.363	0.9999
		0.005	0.004	0.9999	0.901	0.9999
	NaCl	0.5	0.030	0.9623	0.040	0.9622
		0.05	0.006	0.9474	0.029	0.9484
		0.005	0.005	0.9792	0.025	0.9711
4	Na ₂ CO ₃	0.5	10.201	0.9999	18.117	0.9999
		0.05	3.540	0.9999	1.242	0.9999
		0.005	0.522	0.9999	2.001	0.9999
	Na ₃ PO ₄	0.5	2.493	0.9995	4.120	0.9994
		0.05	2.323	0.9999	4.090	0.9999
		0.005	0.634	0.9999	0.050	0.9999
	NaCl	0.5	0.030	0.9994	0.111	0.9993
		0.05	0.010	0.9764	0.040	0.9855
		0.005	0.008	0.9945	0.035	0.9965
5	Na ₂ CO ₃	0.5	1.413	0.9999	9.014	0.9999
		0.05	0.430	0.9996	1.130	0.9994
		0.005	0.074	0.9911	0.200	0.9863
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.217	0.9999	0.951	0.9999
		0.05	0.203	0.9994	0.503	0.9972
		0.005	0.039	0.9986	0.090	0.9951
	NaCl	0.5	0.010	0.9941	0.050	0.9983
		0.05	0.010	0.9143	0.032	0.9112
		0.005	0.003	0.9785	0.011	0.9783

ومن ملاحظة قيم (r^2) المدرجة في الجداول (5-3) و (6-3) و (7-3) و (8-3) و (9-3) و (10-3) لكل رتبة على التوالي سوف يتضح أن قيم (r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة هي الأكثر انطباقاً (إي أنها الأقرب إلى الواحد الصحيح) , ومن هذا نستنتج أن حركات التبادل الأيوني تخضع للرتبة الثانية الكاذبة .

وعند ملاحظة قيم ثابت السرعة لرتبه الثانية الكاذبة k_2 المدرجة في الجدولين (9-3) و (10-3) نستنتج ما يأتي :

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



للسبب نفسه المذكور سابقاً .

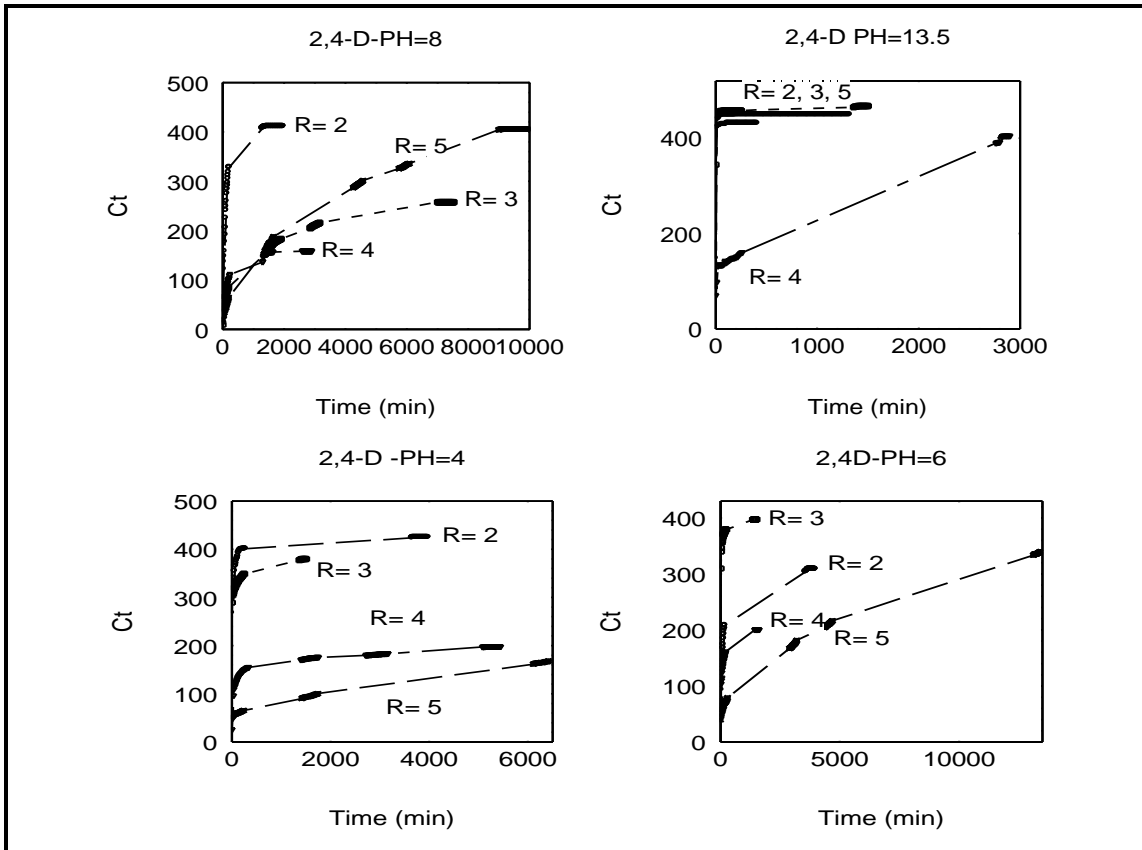
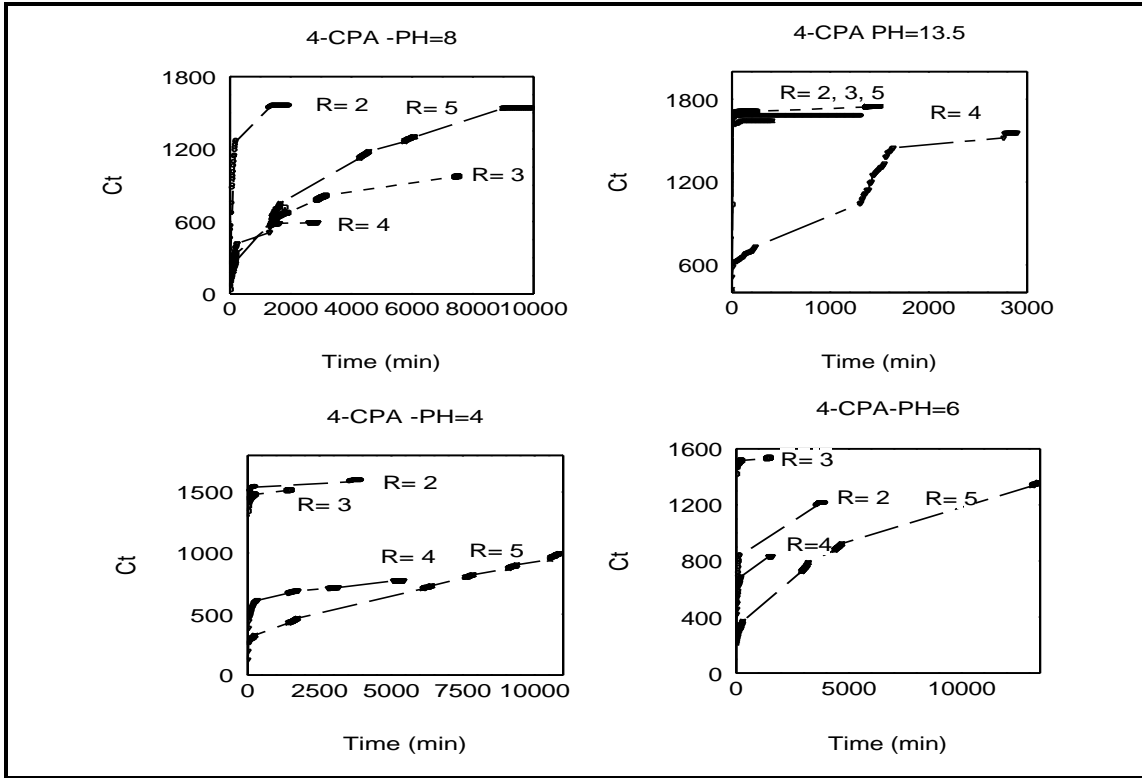
ثانياً: سرعة حركية التبادل الأيوني تزداد بزيادة التراكيز الابتدائي المختلفة للأوساط , للسبب نفسه المذكور سابقاً .

ثالثاً: أن سرعة حركية الأيون العضوي 4-CPA اقل عند مقارنتها بسرعة حركية الايون العضوي 2,4-D , للسبب نفسه المذكور سابقاً

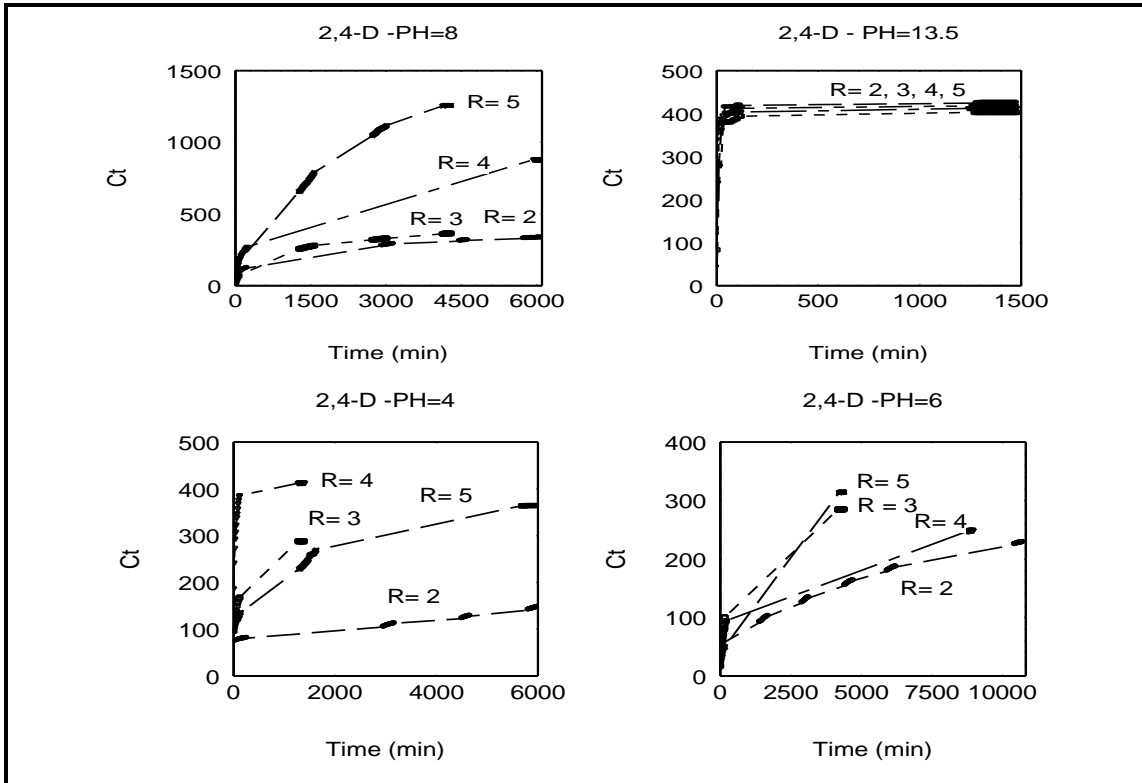
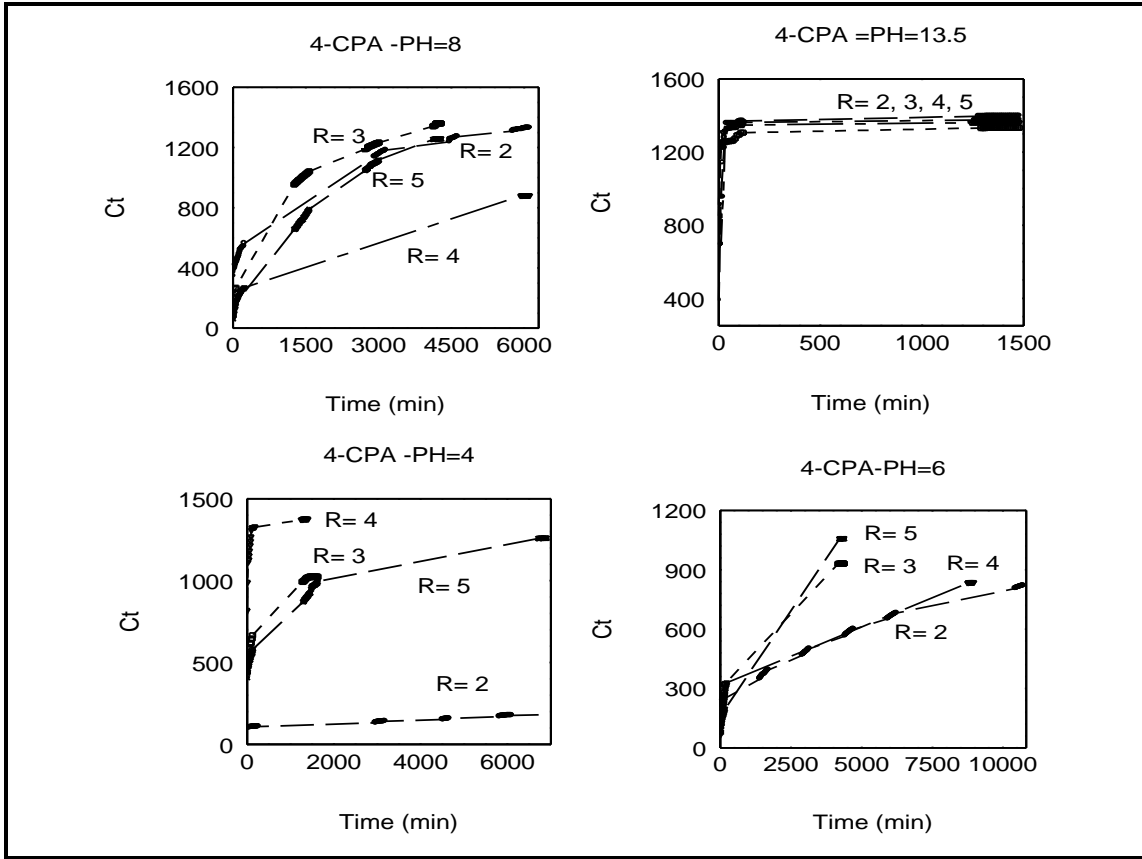
رابعاً : أن حركية التبادل الأيوني لكلا الأنوينين (2,4-D و 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي أسرع مقارنة بحركية التبادل الأيوني لكلا الأنوينين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي .

3-4- تأثير تغير الدوال الحامضية على سرعة حركية التبادل الأيوني

تمت دراسة تأثير تغير الدوال الحامضية عند ($\text{pH} = 4$ و 6 و 8 و 13.5) على حركية التبادل الأيوني باستخدام نفس معادلات Lagergran التي تم ذكرها سابقاً , حيث افترض أن حركية التبادل الأيوني تخضع للرتبة الصفرية عن طريق رسم قيم (C_t) مقابل الزمن طبقاً للمعادلة (2-3) كما في الأشكال (3-27) و (3-28) حيث استخرجت قيم (K_0) و (r^2) المدرجة في الجدولين (3-11) و (3-12) .



الأشكال (27-3) : معادلة Lagergran للترتبة الصفيرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة .



الأشكال (28-3) : معادلة Lagergran للرتبة الصفرية لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة .

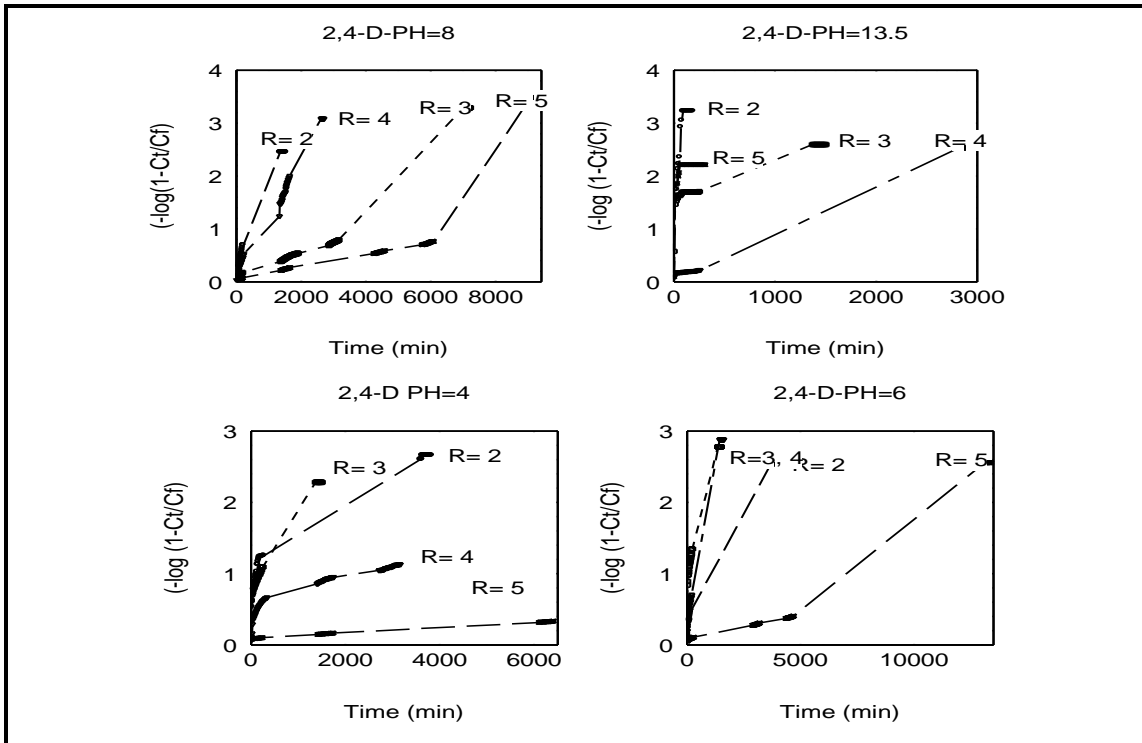
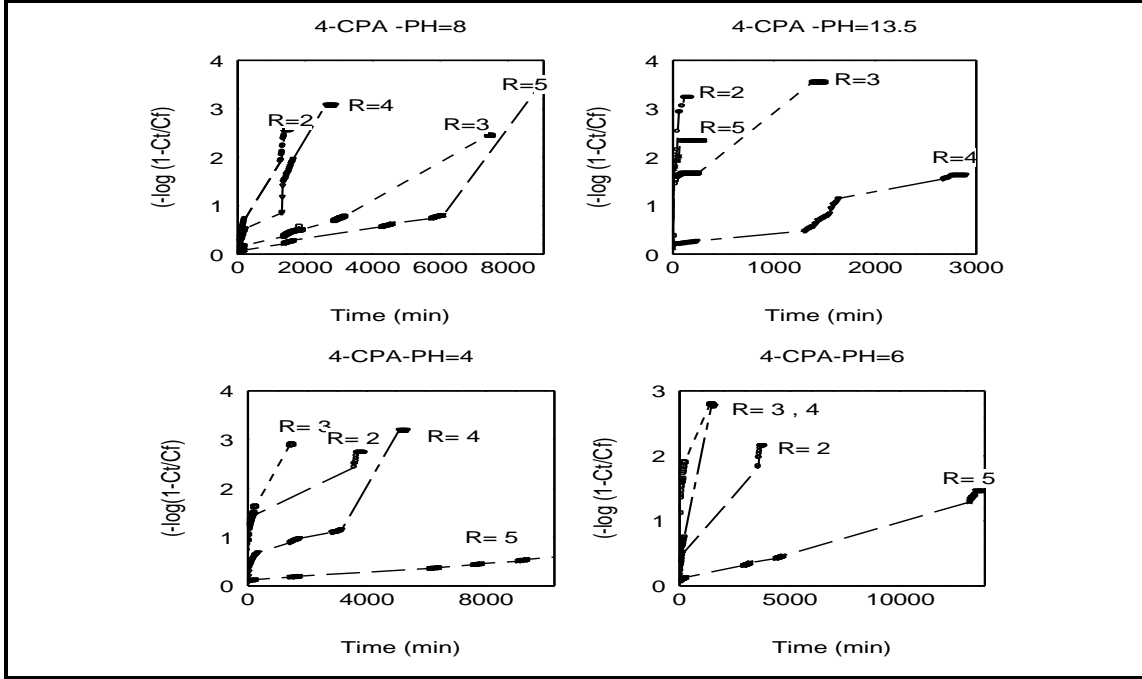
جدول (11-3) : قيم (K_0 و r^2) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة .

R	pH	K_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.0335	0.0281	0.0114	0.0282
	8	0.3280	0.6122	0.0690	0.6041
	6	0.1172	0.8233	0.0309	0.8324
	4	0.0169	0.5334	0.0066	0.4182
3	13.5	0.0408	0.0982	0.0065	0.1430
	8	0.1592	0.9263	0.0266	0.9062
	6	0.0231	0.5571	0.0229	0.6935
	4	0.0429	0.6432	0.0033	0.8342
4	13.5	0.4661	0.9444	0.1060	0.9055
	8	0.0978	0.7465	0.0025	0.7066
	6	0.1630	0.6842	0.0406	0.6300
	4	0.0398	0.6910	0.0096	0.6993
5	13.5	0.4452	0.0841	0.1270	0.0846
	8	0.2491	0.9172	0.0455	0.9054
	6	0.1224	0.9053	0.0296	0.9122
	4	0.0857	0.9071	0.0147	0.9101

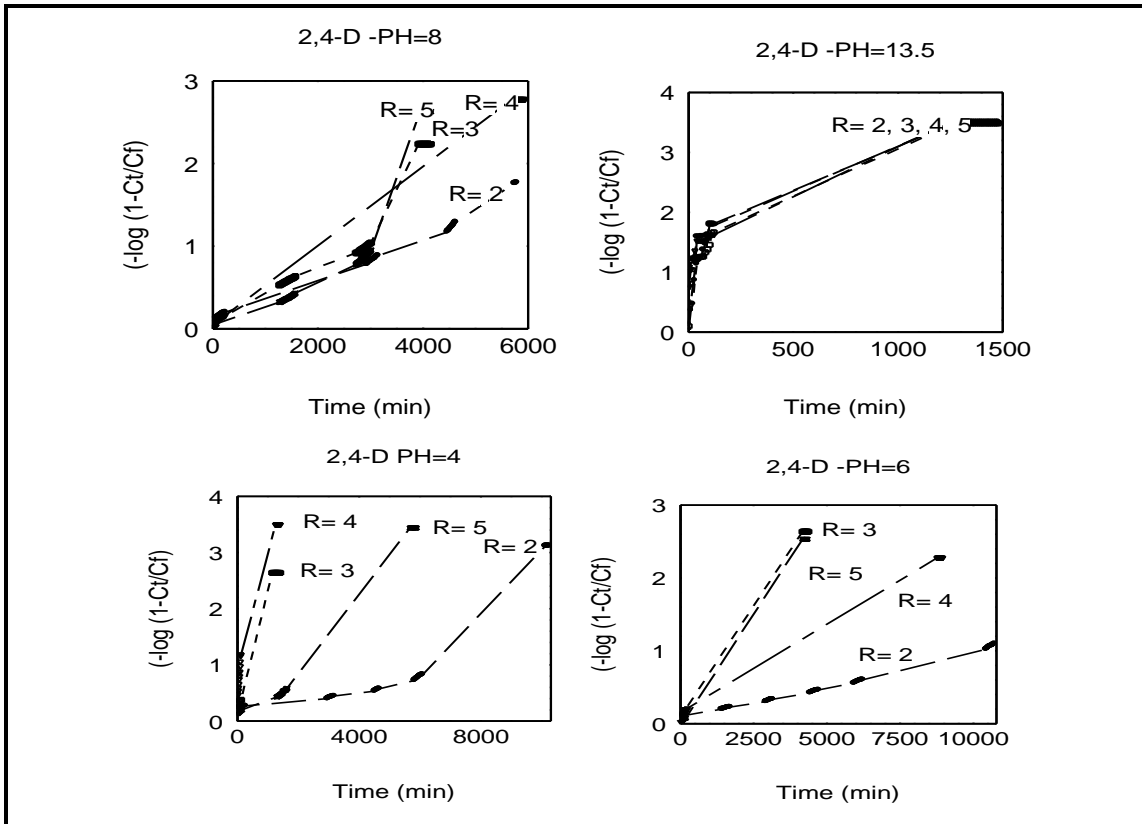
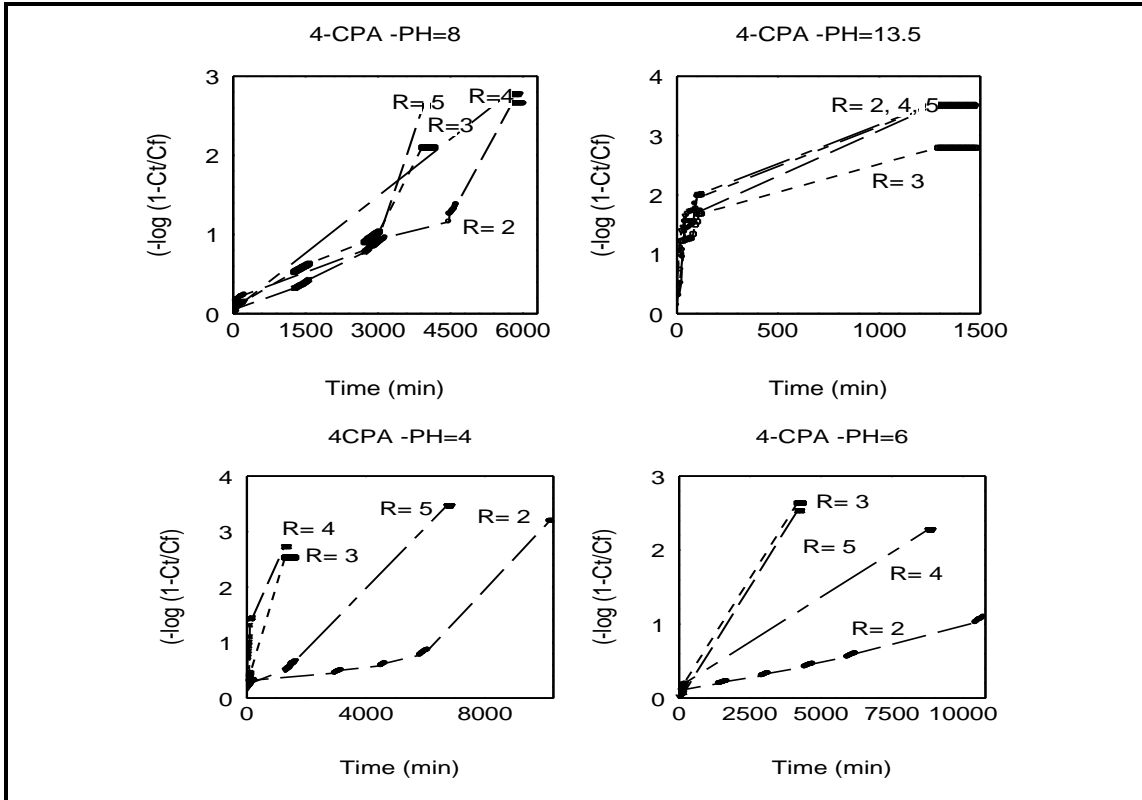
جدول (12-3) : قيم (K_0 و r^2) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة .

R	pH	K_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.0667	0.0981	0.0196	0.0917
	8	0.1361	0.9161	0.0393	0.8572
	6	0.7133	0.9432	0.0153	0.9591
	4	0.0096	0.7973	0.0103	0.9755
3	13.5	0.0412	0.1800	0.0183	0.0898
	8	0.2321	0.8352	0.0628	0.8353
	6	0.1832	0.9381	0.0561	0.9353
	4	0.2223	0.7432	0.1100	0.9602
4	13.5	0.0276	0.0960	0.0098	0.3561
	8	0.1052	0.8881	0.0279	0.8831
	6	0.0749	0.9551	0.0190	0.9684
	4	0.1011	0.3491	0.0426	0.3211
5	13.5	0.0664	0.1101	0.0256	0.0949
	8	0.2563	0.9372	0.0669	0.9364
	6	0.1753	0.8272	0.0541	0.8117
	4	0.2142	0.9322	0.0448	0.8775

عند ملاحظة الرسوم للرتبة الصفرية يتضح انحراف القيم المرسومة عن الخط المستقيم وعدم مرورها في نقطة الصفر لذا تم تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة من خلال رسم قيم $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$ مقابل الزمن (t) طبقاً للمعادلة (3-3) كما في الأشكال (29-3) و (30-3) حيث استخرجت قيم (K_1) و (r^2) المدرجة في الجدولين (13-3) و (14-3).



الأشكال (29-3) : معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة .



الأشكال (30-3) : معادلة Lagergran للرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة .

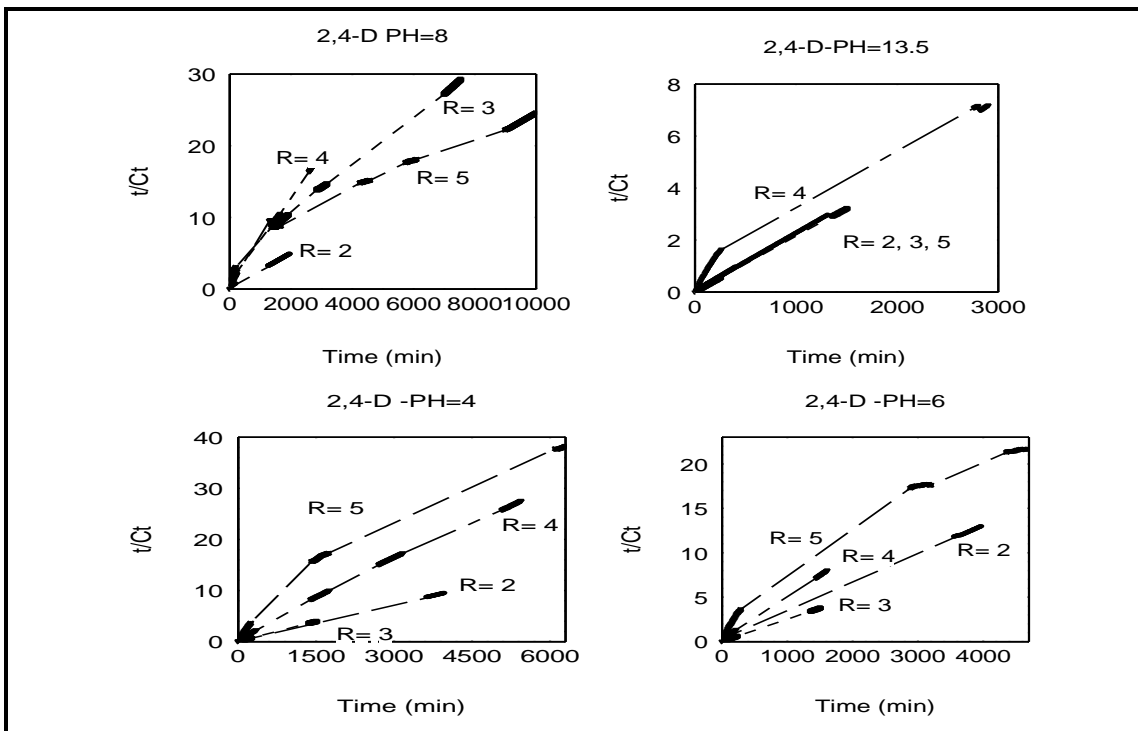
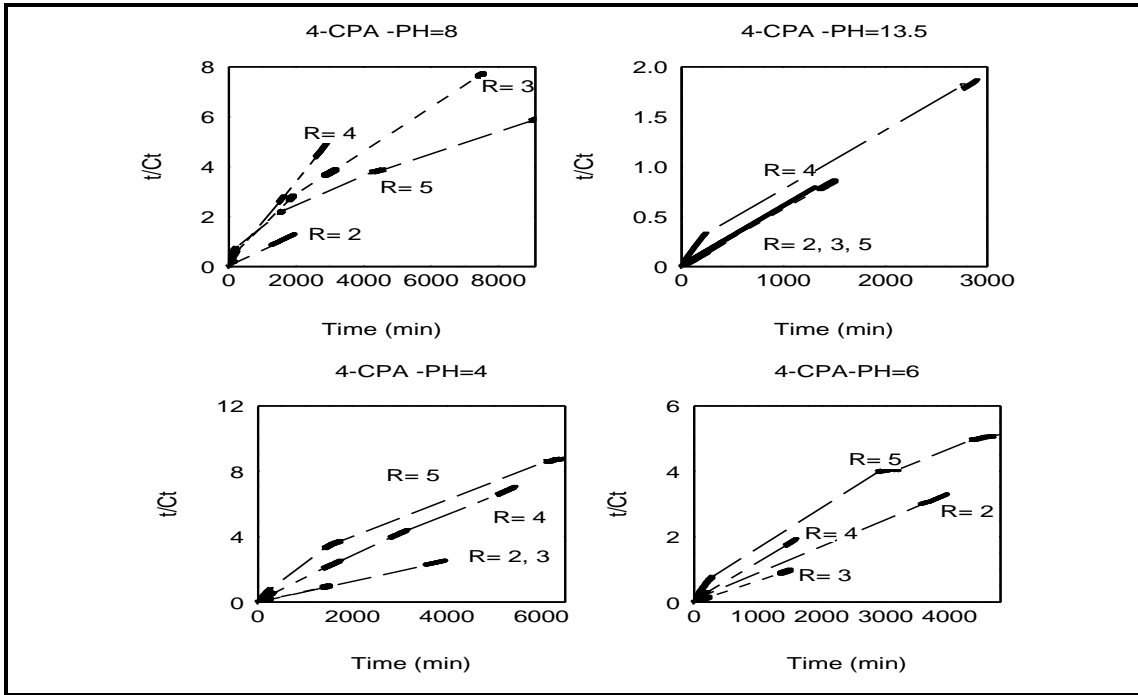
جدول (13-3) : قيم (r^2 و K_1) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة

R	pH	K_1 (min^{-1}) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_1 (min^{-1}) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.00464	0.66500	0.00512	0.69110
	8	0.00050	0.83720	0.00056	0.88420
	6	0.00014	0.84230	0.00013	0.76820
	4	0.00007	0.60900	0.00012	0.85240
3	13.5	0.00048	0.19000	0.00015	0.25140
	8	0.00007	0.84230	0.00018	0.93350
	6	0.00028	0.80010	0.00047	0.87540
	4	0.00030	0.74920	0.00031	0.71400
4	13.5	0.00012	0.93230	0.00019	0.93120
	8	0.00455	0.93000	0.00103	0.93400
	6	0.00055	0.92820	0.00132	0.89850
	4	0.00016	0.83620	0.00014	0.88100
5	13.5	0.00798	0.58330	0.00590	0.52530
	8	0.00008	0.08040	0.00008	0.65120
	6	0.00032	0.97920	0.00031	0.90640
	4	0.00036	0.84110	0.00352	0.85000

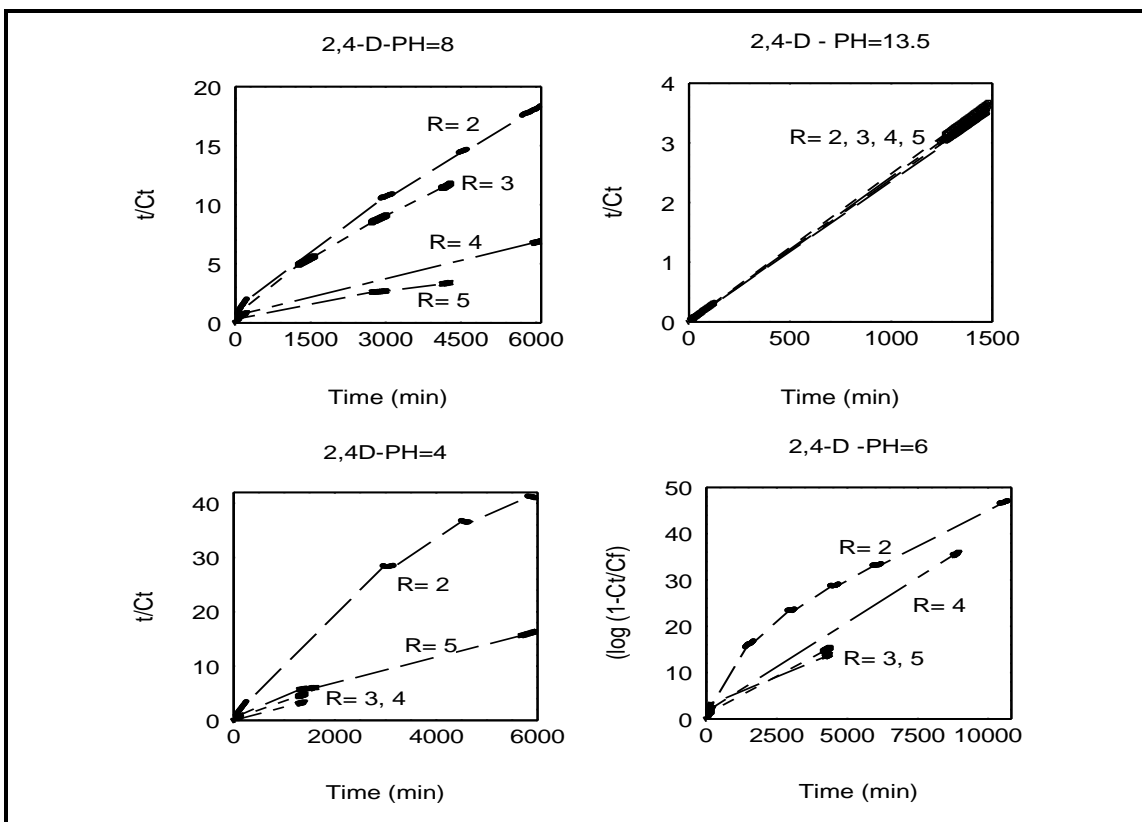
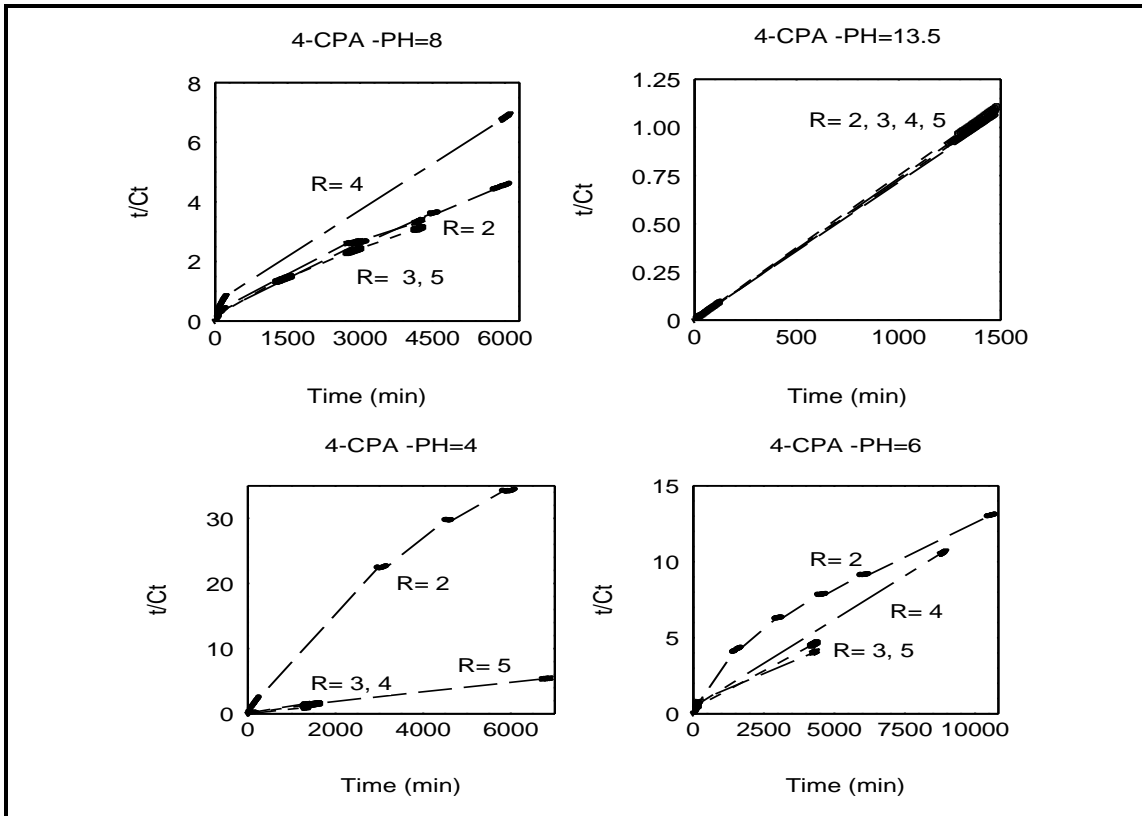
جدول (14-3) : قيم (r^2 و K_1) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة .

R	pH	K_1 (min^{-1}) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	K_1 (min^{-1}) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.00059	0.8842	0.00032	0.6081
	8	0.00013	0.9292	0.00013	0.9572
	6	0.00005	0.8751	0.00006	0.8262
	4	0.00005	0.8642	0.00072	0.8881
3	13.5	0.00037	0.8441	0.00065	0.9433
	8	0.00016	0.9652	0.00017	0.9442
	6	0.00022	0.7611	0.00023	0.7943
	4	0.00042	0.8443	0.00046	0.8001
4	13.5	0.00049	0.8553	0.00285	0.6152
	8	0.00010	0.6223	0.00011	0.6283
	6	0.00007	0.7832	0.00008	0.8500
	4	0.00052	0.8884	0.00021	0.9365
5	13.5	0.00056	0.8011	0.00042	0.7042
	8	0.00019	0.8551	0.00020	0.8511
	6	0.00021	0.7770	0.00019	0.8311
	4	0.00013	0.9322	0.00091	0.8582

من خلال رسوم الرتبة الأولى الكاذبة يلاحظ انحراف القيم عن الخط المستقيم لذا طبق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة عن طريق رسم قيم $\frac{t}{Ct}$ مقابل الزمن (t) طبقاً للمعادلة (3-4) كما في الأشكال (31-3) و (32-3) استخرجت قيم (K_2) و (r^2) المدرجة في الجدولين (3-15) و (3-16).



الأشكال (31-3) : معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة .



الأشكال (32-3) : معادلة Lagergran للرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة .

جدول (15-3) : قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي عند دوال حامضية مختلفة

R	pH	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	90.101	0.9999	263.010	0.9999
	8	5.531	0.9999	0.262	0.9999
	6	0.020	0.9999	0.090	0.9999
	4	0.233	0.9999	0.660	0.9999
3	13.5	0.970	0.9999	3.000	0.9999
	8	0.008	0.9854	0.032	0.9903
	6	0.150	0.9999	2.003	0.9999
	4	0.680	0.9999	0.865	0.9999
4	13.5	0.410	0.9974	0.990	0.9933
	8	0.069	0.9999	0.21	0.9984
	6	0.180	0.9999	0.81	0.9999
	4	0.050	0.9977	0.40	0.9975
5	13.5	25.300	0.9999	76.321	0.9999
	8	0.00 ^٩	0.9663	0.010	0.9674
	6	0.00 ^٣	0.9795	0.043	0.9725
	4	0.00 ^٦	0.9755	0.190	0.9553

جدول (16-3) : قيم (K_2 و r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة

R	pH	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (4-CPA)	r^2 (4-CPA)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	1.600	0.9999	4.430	0.9999
	8	0.007	0.9965	0.020	0.9952
	6	0.130	0.9453	0.262	0.9492
	4	0.921	0.9773	0.680	0.9682
3	13.5	1.601	0.9999	4.800	0.9999
	8	0.072	0.9833	0.026	0.9835
	6	0.040	0.9999	0.409	0.9999
	4	0.110	0.9994	0.160	0.9996
4	13.5	3.500	0.9999	3.733	0.9999
	8	0.229	0.9985	0.748	0.9999
	6	0.142	0.9999	0.430	0.9985
	4	0.622	0.9999	1.921	0.9999
5	13.5	1.800	0.9999	6.200	0.9999
	8	0.002	0.9734	0.012	0.9785
	6	0.018	0.9944	0.041	0.9922
	4	0.005	0.9944	0.046	0.9874

ومن ملاحظة قيم (r^2) المدرجة في الجداول (11-3) و (12-3) و (13-3) و (14-3) و (15-3) و (16-3) لكل رتبة على التوالي سوف يتضح أن قيم (r^2) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة هي الأكثر انطباقاً وهذا يدل على أن العملية تكون خاضعة للرتبة الثانية الكاذبة .

ومن خلال قيم ثابت السرعة لرتبة الثانية الكاذبة K_2 المدرجة في الجدولين (15-3) و (16-3) يلاحظ ما يأتي :

أولاً : من خلال قراءة قيم سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف الدوال الحامضية والنسب المولية أنه عند النسبة المولية ($R = 2$ و 5) يتبع التسلسل التالي: $6 > 4 > 8 > 13.5$ أما بالنسبة المولية ($R = 3$ و 4) فإنهما يتبعان التسلسل التالي: $8 > 4 > 6 > 13.5$.

أما بنسبة للمركبات المحضرة في وسط مائي فإن سرعة حركية التبادل الأيوني تتبع الترتيب التالي: $13.5 > 4 > 6 > 8$

يلاحظ من النتائج المتقدمة أن أعلى قيم لحركية التبادل الأيوني تحصل عند $pH = 13.5$ وقد يعزى السبب في ذلك إلى زيادة تركيز أيون الهيدروكسيد (OH^-) في المحلول مما يحدث تنافساً بينه وبين الأيونات المرتبطة مع الطبقة وبما أن أيون الهيدروكسيد صغير الحجم لذلك سوف تحصل عملية التبادل الأيوني بصورة أسرع مما هي عليه عند $pH=8$ الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروكسيد اقل . أما بنسبة لـ $pH=4,6$ فإن حركية التبادل الأيوني اقل إذا ما قورنت بحركية التبادل عند $pH=13.5$ وذلك لان حجم ايون النترات أكبر من ايون الهيدروكسيد .

ثانياً: أن سرعة حركية التبادل الأيوني للايون العضوي 4-CPA أصغر مما هو عليه في الايون العضوي 2,4-D , للسبب نفسه مذكور سابقاً .

3-5- تأثير سرعة التنافذ في عملية التبادل الأيوني

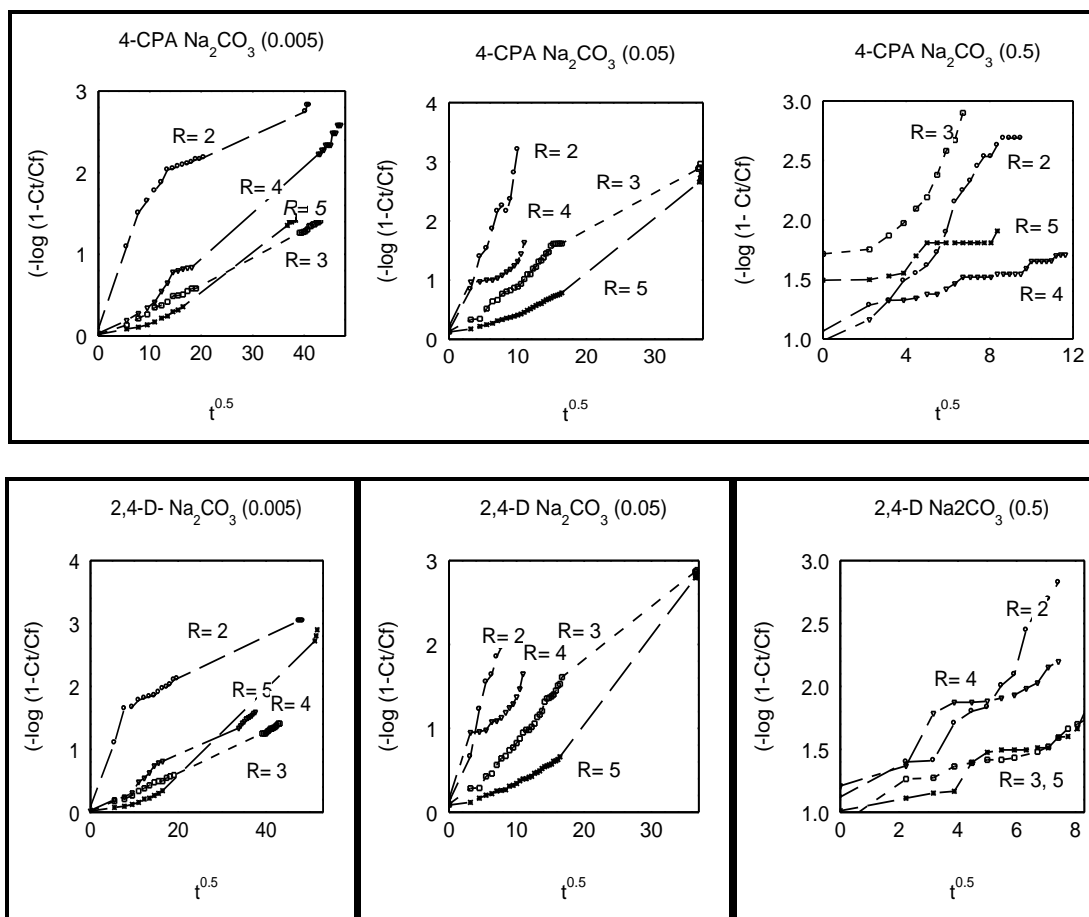
Intra particle Diffusion Rate Effect

تمت دراسة تأثير سرعة تنافذ كلا الأنيونين أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط و التراكيز المختلفة على حركية التبادل الأيوني وذلك من خلال النتائج المستحصل عليها من تطبيق المعادلة (17) (Bhaskar) الآتية :

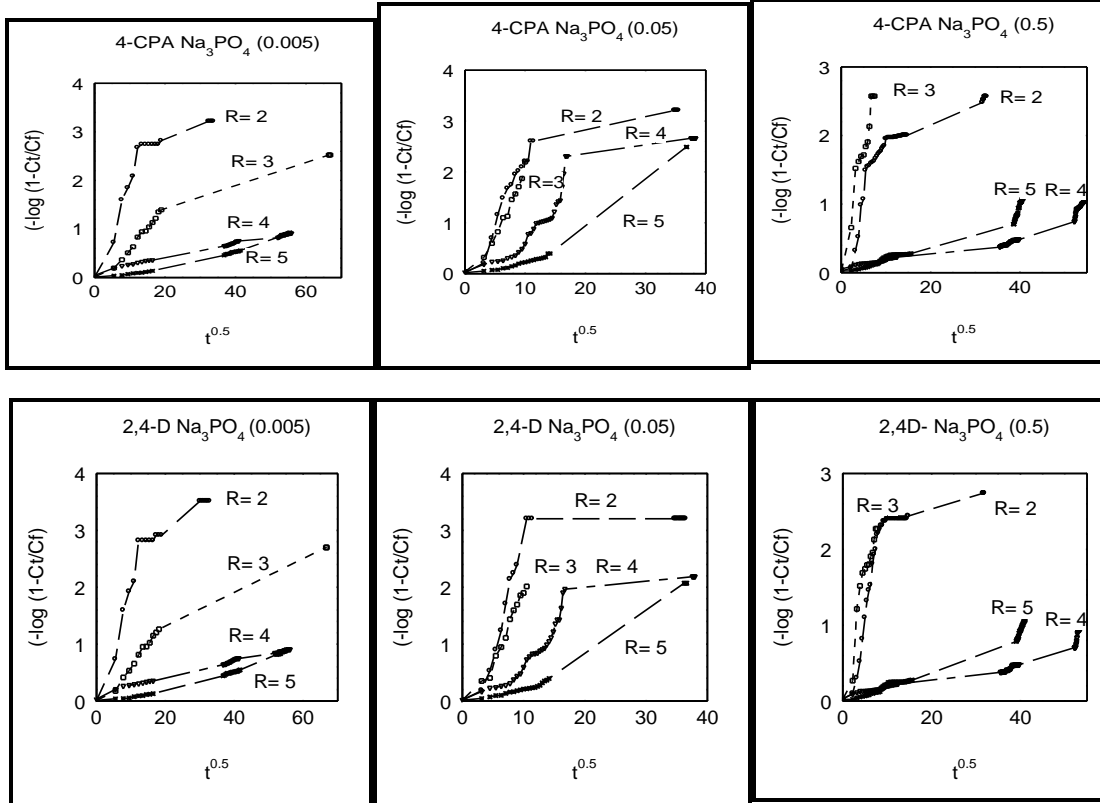
$$-\log \left(1 - \frac{C_t}{C_f} \right) = \frac{K_d t^{0.5}}{2.303} \dots (5-3)$$

بينت النتائج العملية حصولنا على الخط المستقيم نسبياً من رسم قيم $(-\log(1 - \frac{C_t}{C_f}))$ مقابل $t^{0.5}$ كما في الأشكال (33-3) و (34-3) و (35-3) و (36-3) و

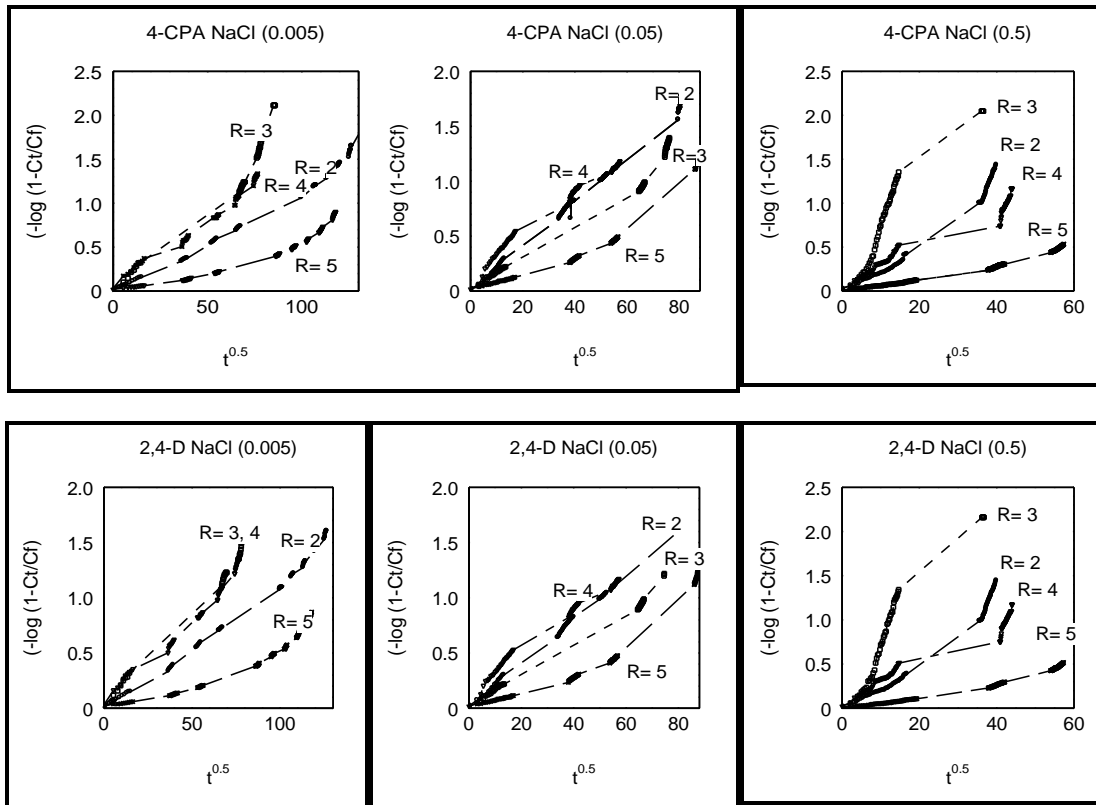
(37-3) و (38-3) ، والذي ميله يساوي $\frac{K_d}{2.303}$ حيث أن K_d هو ثابت سرعة التنافذ بوحدات ($\text{min}^{-0.5}$) المدرجة في الجدولين (17-3) و (18-3) ، تُعبر هذه الأشكال عن مدى تأثير التنافذ من خلال المسامية جزيئات المركب الهجيني على حركية التبادل الأيوني ، فإن قيم r^2 المدرجة في الجدولين (17-3) و (18-3) عندما تقترب من الخط المستقيم دله على وجود أعاقه للايونات الداخلة والخارجة أثناء عملية التبادل الأيوني ، وهذا يعني أن التنافذ المسامي له تأثير على مسيرة عملية التبادل الأيوني .



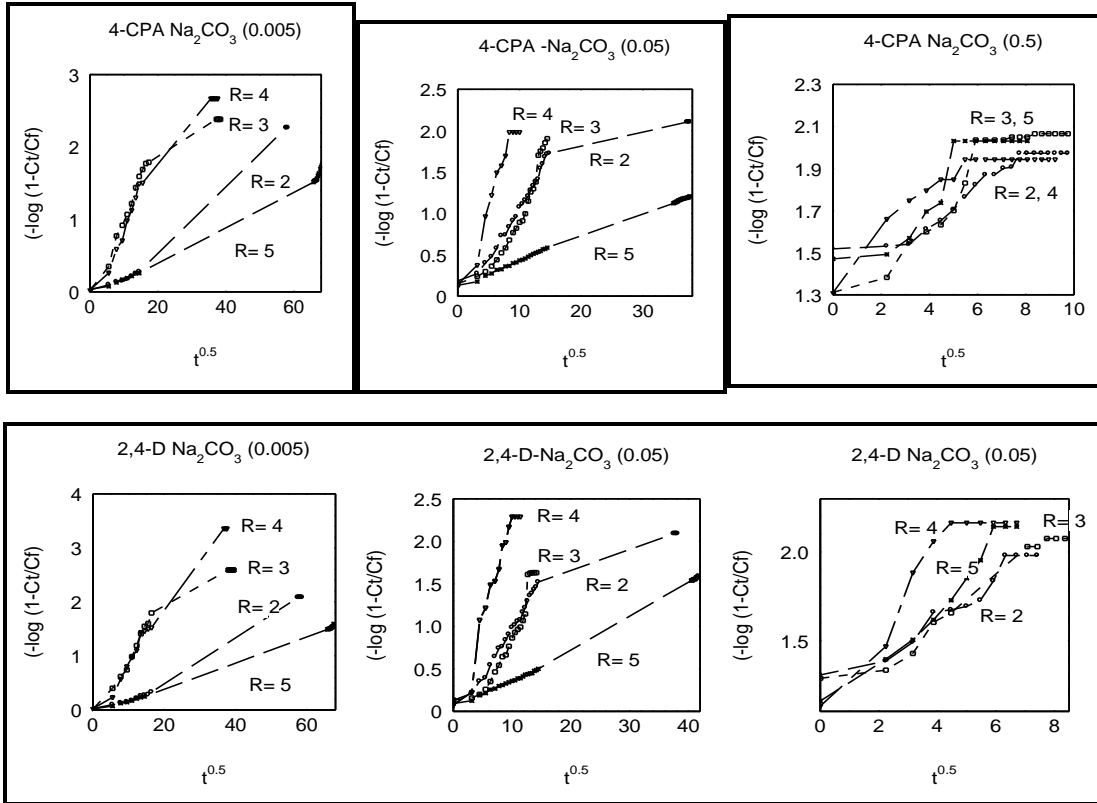
الأشكال (33-3) : تأثير سرعة تنافذ كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي ، أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لكاربونات الصوديوم



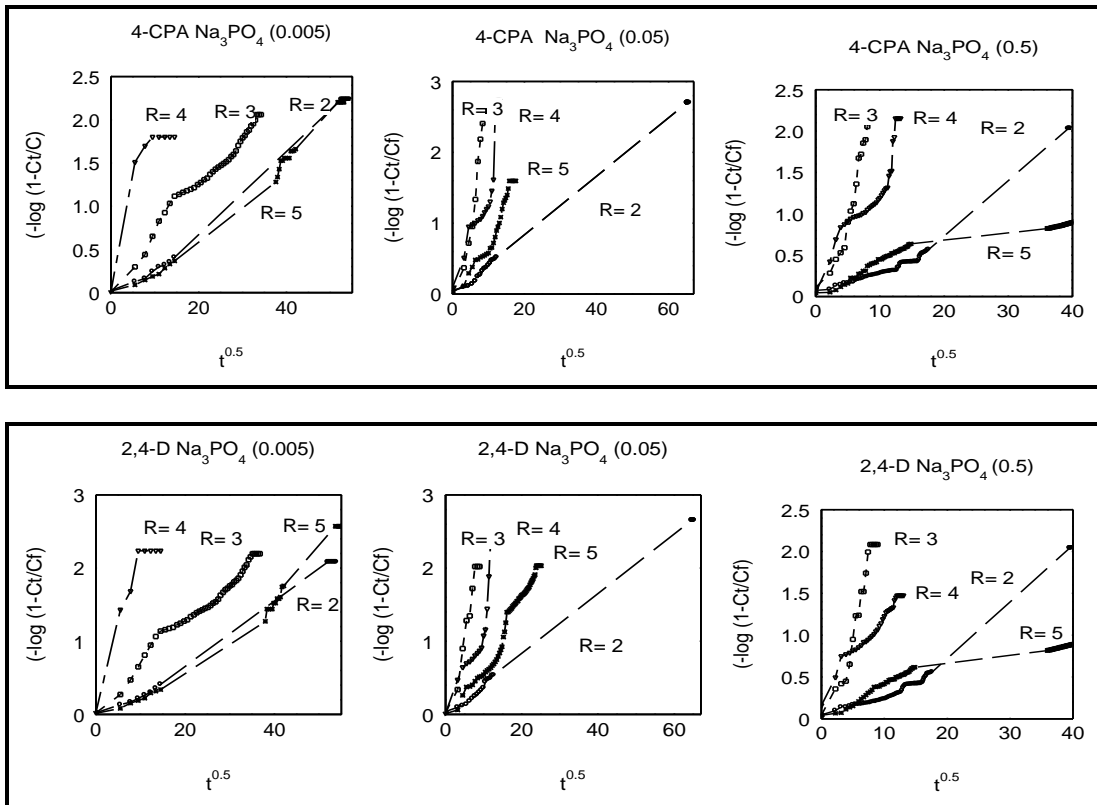
الأشكال (34-3) : تأثير سرعة تنافد كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لفوسفات الصوديوم



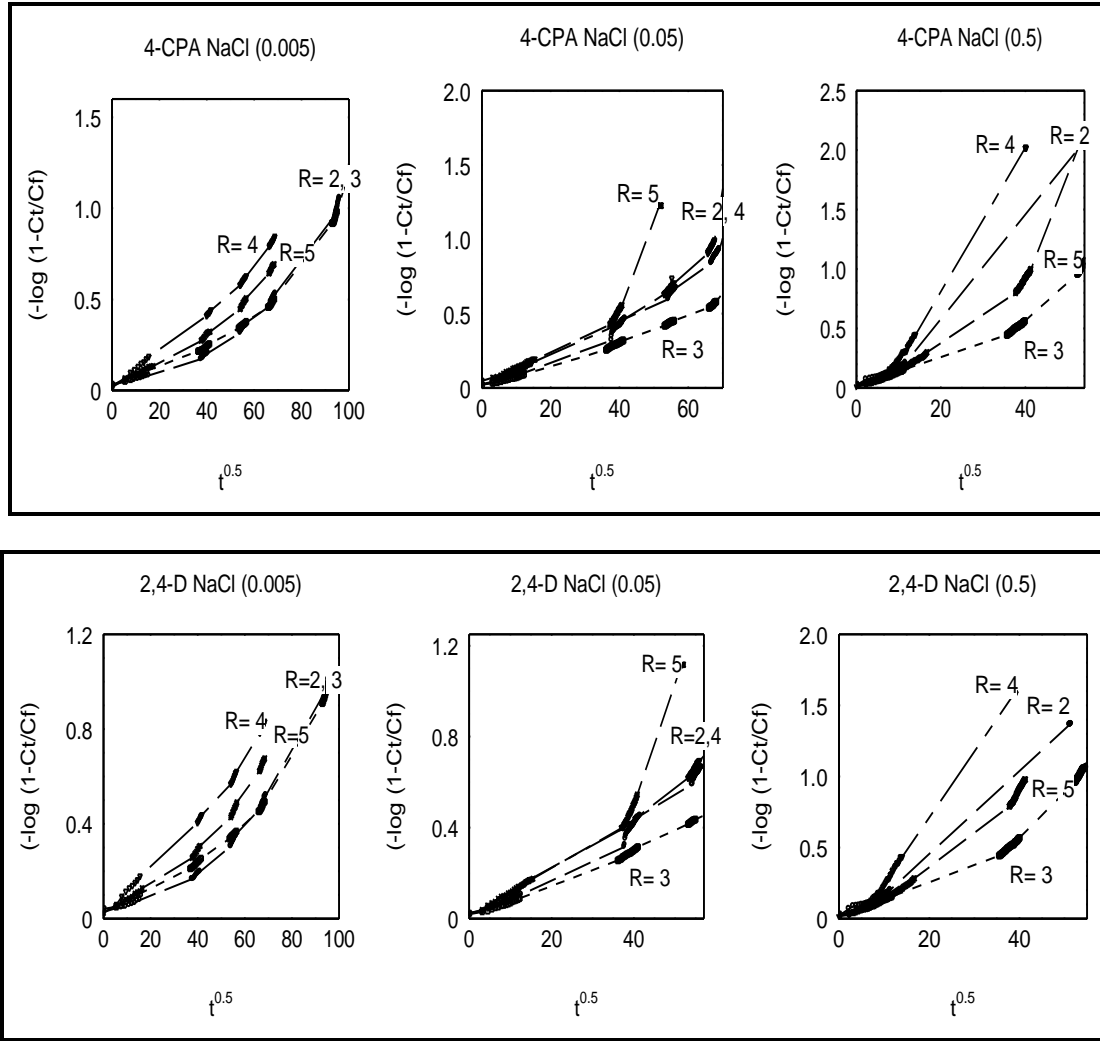
الأشكال (35-3) : تأثير سرعة تنافد كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لكوريد الصوديوم



الأشكال (36-3) : تأثير سرعة تنافد كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لكاربونات الصوديوم



الأشكال (37-3) : تأثير سرعة تنافد كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لفوسفات الصوديوم



الأشكال (38-3) : تأثير سرعة تنافد كلا الأنيونين (4-CPA و 2,4-D) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الوسط المائي لفوسفات الصوديوم

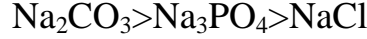
الجدول (3-17): قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط والتراكيز الابتدائية المختلفة

R	Sample	Concentration (Mol.L ⁻¹)	K _d (min ^{-0.5}) (4-CPA)	r ² (4-CPA)	K _d (min ^{-0.5}) (2,4-D)	r ² (2,4-D)
2	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1692	0.7093	0.1421	0.7212
		0.05	0.2043	0.8853	0.0431	0.8750
		0.005	0.0424	0.8134	0.0356	0.7860
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0415	0.7353	0.0382	0.776
		0.05	0.0485	0.6533	0.0344	0.615
		0.005	0.0652	0.7729	0.0792	0.786
	NaCl	0.5	0.0282	0.9932	0.0304	0.902
		0.05	0.0224	0.8943	0.0228	0.873
		0.005	0.0149	0.8896	0.0151	0.913
3	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0767	0.7700	0.0897	0.8286
		0.05	0.0638	0.9503	0.0904	0.9783
		0.005	0.0567	0.7540	0.0412	0.8910
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.2571	0.8891	0.2391	0.876
		0.05	0.2380	0.9582	0.2322	0.958
		0.005	0.0204	0.6295	0.0242	0.803
	NaCl	0.5	0.0496	0.8292	0.0538	0.802
		0.05	0.0263	0.7793	0.0251	0.815
		0.005	0.0246	0.7670	0.0266	0.746
4	Na ₂ CO ₃	0.5	0.1911	0.8351	0.1832	0.8270
		0.05	0.1562	0.7812	0.1743	0.7812
		0.005	0.0634	0.8523	0.0687	0.9122
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0271	0.7372	0.0268	0.7262
		0.05	0.0749	0.7724	0.0508	0.7531
		0.005	0.0242	0.6746	0.0260	0.7810
	NaCl	0.5	0.0266	0.8571	0.0314	0.9011
		0.05	0.0257	0.8297	0.0305	0.7880
		0.005	0.0229	0.7693	0.0241	0.8832
5	Na ₂ CO ₃	0.5	0.0670	0.8752	0.1292	0.9070
		0.05	0.0687	0.7884	0.0391	0.9842
		0.005	0.0613	0.8722	0.0641	0.8532
	Na ₃ PO ₄	0.5	0.0441	0.8110	0.0459	0.7542
		0.05	0.0486	0.9093	0.0575	0.8312
		0.005	0.0331	0.8512	0.0387	0.8060
	NaCl	0.5	0.0244	0.7687	0.0342	0.7974
		0.05	0.0207	0.8092	0.0194	0.8333
		0.005	0.0181	0.8674	0.0157	0.5743

الجدول (3-18): قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_d) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الأوساط والتراكيز الابتدائية المختلفة

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

وعند ملاحظة قيم (r^2 و K_d) المدرجة في الجدولين (3-17) و (3-18) تم استنتاج ما يأتي :
 أولاً : أن سرعة تنافذ كلا الأنيونين باختلاف الأوساط تتبع التسلسل التالي :



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

ثالثاً : أن أعلى أعاقه خلال الأوساط والنسب المولية المختلفة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي تتبع التسلسل التالي : $3 > 2 > 5 > 4$.

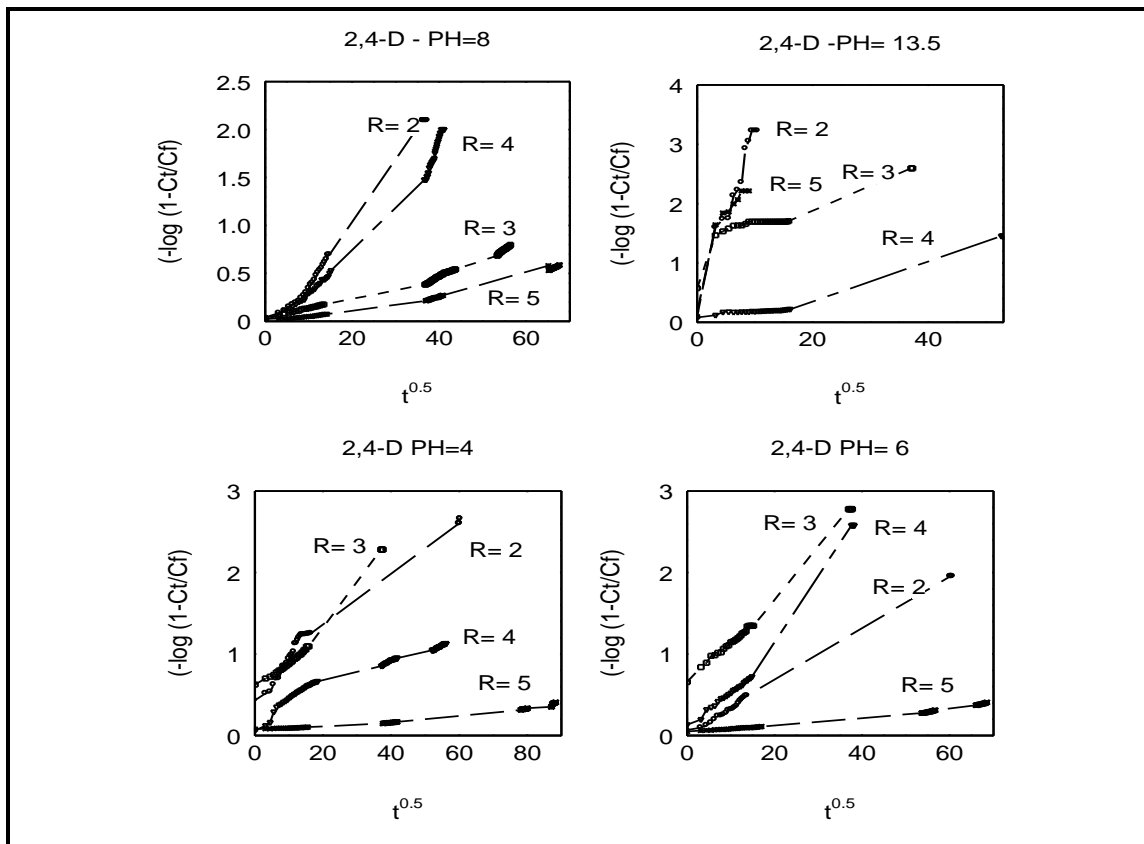
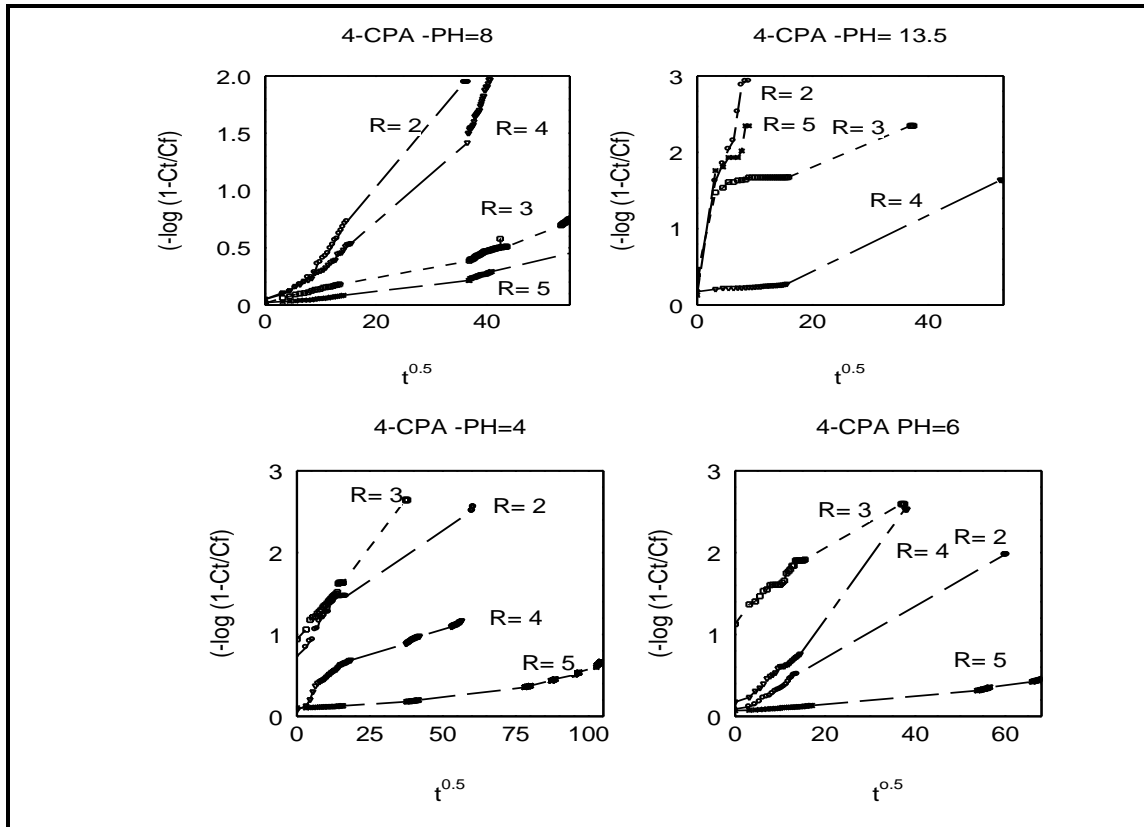
أما بالنسبة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي فإن أعلى أعاقه خلال الأوساط والنسب المولية المختلفة سوف تتبع التسلسل التالي : $5 > 3 > 2 > 4$ وهذا يدل على أن النسبة المولية ($R=4$) يكون فيها التهجين النانوي أكثر وضوحاً من غيره وهذا ما أثبتته التقنيتان حيود الأشعة السينية و التحليل الحراري .

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

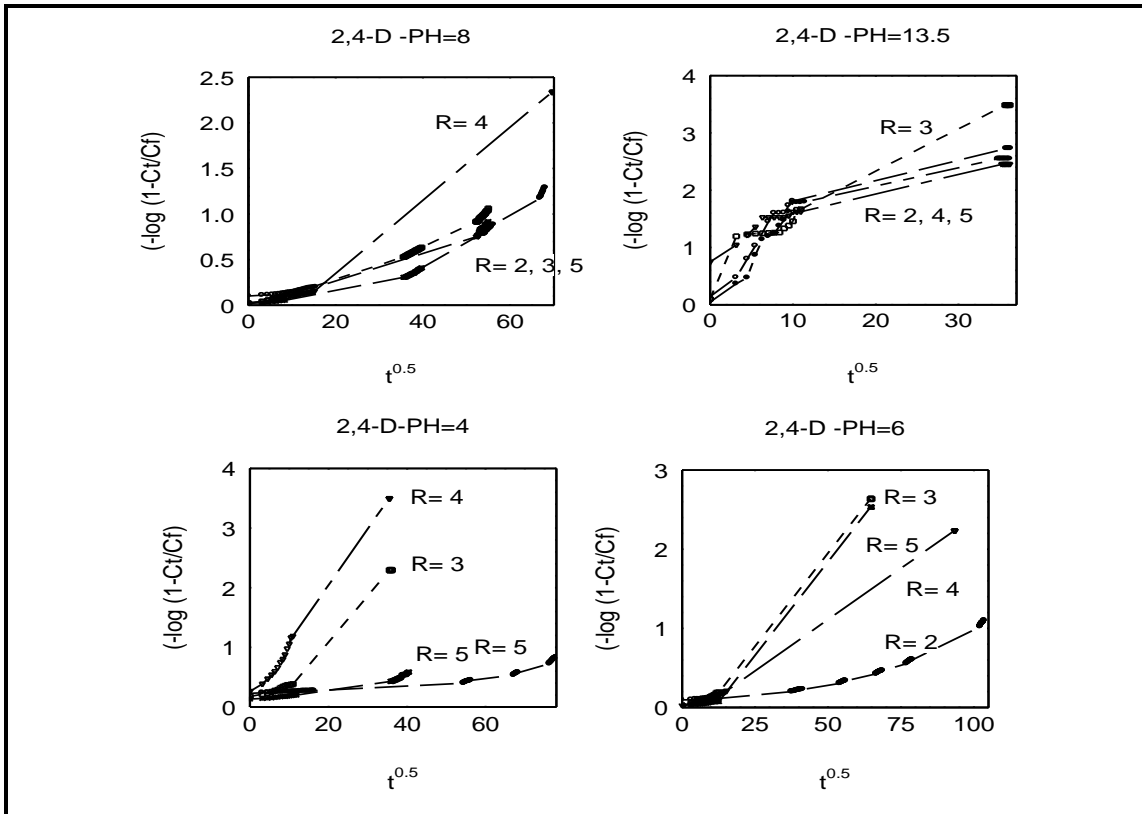
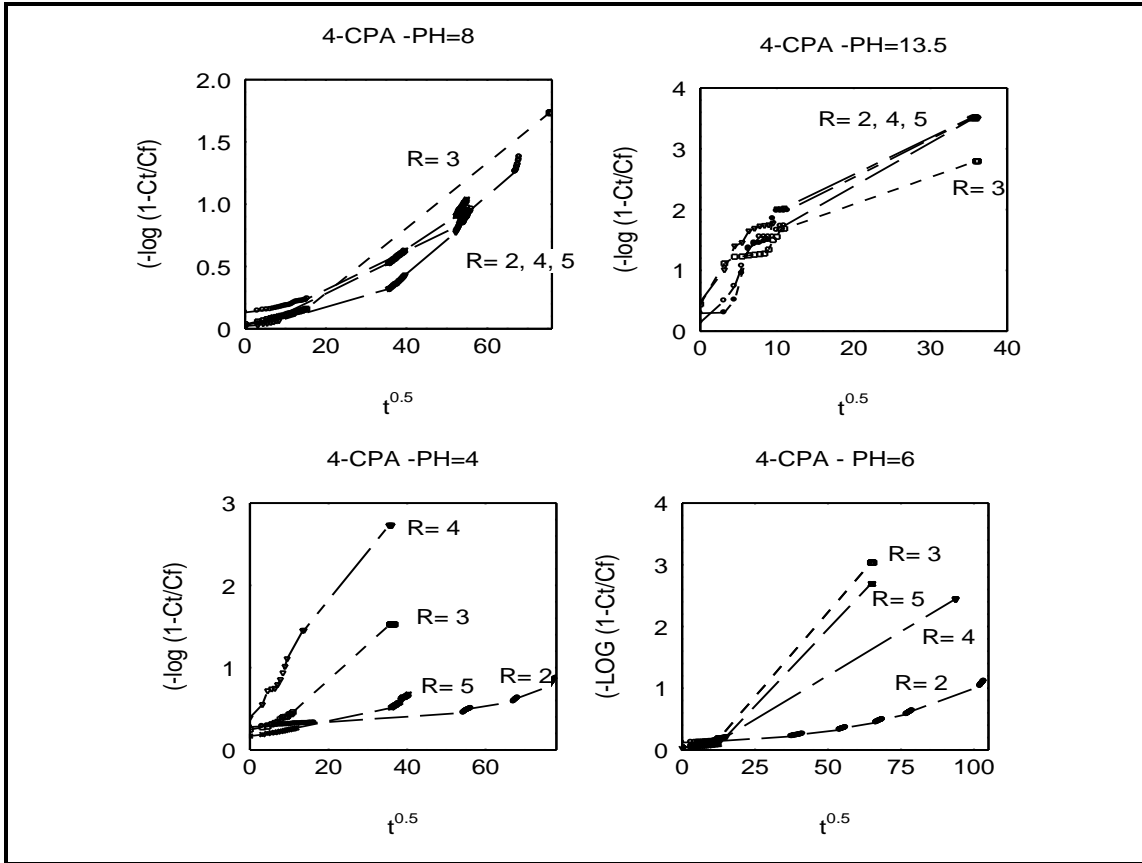
6-3 – تأثير تغير الدالة الحامضية على سرعة تنافذ كلا الأنيونين من بين

طبقات المركبات النانوية الهجينة

تمت دراسة تأثير تغير الدوال الحامضية عند ($pH = 4$ و 6 و 8 و 13.5) على سرعة تنافذ كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في كلا الوسطين المائي وأيثانولي وباختلاف النسب المولية التي تم الإشارة إليها سابقاً باستخدام نفس المعادلة لـ Bhaskar التي تم ذكرها سابقاً , فوجد من خلال متابعة قيم r^2 المدرجة في الجدولين (3-19) و (3-20) وملاحظة الأشكال (3-39) و (3-40) أن العملية كلها تكون محكومة أيضاً بالتنافذ المسامي عند بدء عملية التحرر .



الأشكال (39-3) : تأثير سرعة تنافذ كلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الدوال الحامضية المختلفة



الأشكال (3-40) : تأثير سرعة تنافذ كلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي أثناء عملية التبادل الأيوني خلال الدوال الحامضية المختلفة

الجدول (19-3) : قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_a) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي , أثناء عملية التبادل الأيوني عند الدوال الحامضية المختلفة

R	pH	K_a ($\text{min}^{-0.5}$) 4-CPA	r^2 4-CPA	K_a ($\text{min}^{-0.5}$) (2,4-D)	r^2 (2,4-D)
2	13.5	0.0846	0.8732	0.0911	0.8772
	8	0.0219	0.7653	0.0289	0.8133
	6	0.0101	0.7626	0.0092	0.6830
	4	0.0056	0.5690	0.0091	0.8444
3	13.5	0.0961	0.8653	0.0962	0.5300
	8	0.0852	0.8100	0.0851	0.8164
	6	0.0124	0.8063	0.0207	0.7943
	4	0.0121	0.7122	0.0138	0.6460
4	13.5	0.0241	0.8403	0.0136	0.8864
	8	0.0272	0.8480	0.0272	0.8569
	6	0.0243	0.8673	0.0256	0.8393
	4	0.0131	0.7244	0.0116	0.7652
5	13.5	0.0911	0.8123	0.0913	0.7853
	8	0.0219	0.7650	0.0089	0.7452
	6	0.0071	0.9221	0.0063	0.8144
	4	0.0052	0.7180	0.0051	0.723

جدول (20-3) : قيم (ثابت سرعة التنافذ (K_a) و (r^2)) لكلا الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي , أثناء عملية التبادل الأيوني عند الدوال الحامضية المختلفة

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

وعند ملاحظة قيم (r^2 و K_d) المدرجة في الجدولين (3-19) و (3-20) يتم استنتاج ما يأتي :

أولاً : أعلى سرعة لتنافذ لكلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة تزداد بزيادة الدالة الحامضية

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

ثالثاً : أن أعلى اعاقه خلال الدوال الحامضية والنسب المولية المختلفة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي تتبع التسلسل التالي : $4 > 3 > 5 > 2$.

أما بالنسبة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي فأن أعلى أعاقه خلال الدوال الحامضية والنسب المولية المختلفة سوف تتبع التسلسل التالي : $3 > 4 > 2 > 5$.

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

الفصل الرابع

الاستنتاجات

و

التوصيات

CHAPTER FOUR الفصل الرابع

Conclusion 1-4- الاستنتاجات

١- يمكن تحضير مركبات النانوية الهجينة من خلال إقحام مبيد الأدغال الفينوكسية (2,4-D) و هرمون النمو (4-CPA) داخل طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد باستخدام الطريقة غير المباشرة للتبادل الأيوني .

٢- يمكن السيطرة على تحرر تلك المبيدات من حيث تغير النسب المولية للمركبات المحضرة وكذلك الأوساط والتراكيز التي تمت عندها عملية التحرر بواسطة عملية التبادل الأيوني المباشرة للحد من التلوث البيئي .

٣- أن قيمة سمك الطبقة قبل عملية إقحام كلا الأنيونين العضويين تساوي (8.8 A°) ولكن بعد عملية الإقحام سوف تظهر قيمتان لسمك الطبقة الأولى عند (25 A°) وتنسب الى (2,4-D) أما الثانية (19.5 A°) فتنسب الى (4-CPA) .

٤- تخضع حركية التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة وأن أعلى سرعة لحركية التبادل الأيوني تكون عند الكربونات ثم الفوسفات وأخيراً الكلوريدات في حين تزداد سرعة الحركية التبادل الأيوني بزيادة التراكيز الابتدائية للأوساط .

٥- الأوساط القاعدية القوية هي الأكثر ملائمة لتحرر كلا الأنيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة .

٦- هنالك أعاقه عند بدء عملية تحرر كلا الانيونين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة فكانت أعلى أعاقه عند الكربونات ثم الفوسفات وأخيراً الكلوريدات أما أعلى أعاقه يعانها كلا الأنيونين باختلاف الدوال الحامضية تكون عند $\text{pH}=13.5$.

٧- أن حركية التبادل الأيوني لكلا الأنيونين (2,4-D, 4-CPA) المتحررين من بين طبقات المركبات المحضرة في وسط أيثانولي تكون أسرع مقارنة بالمركبات المحضرة في وسط مائي إذ لوحظ أن هذه المركبات تعاني أعاقه أعلى من المركبات المحضرة في وسط أيثانولي وأن زمن التحرر لكلا الأنيونين في المركبات المحضرة في وسط مائي تكون أعلى مقارنة بالمركبات المحضرة في وسط أيثانولي .

٨- أن أعلى قيمة للنسبة المئوية تكون عند 2,4-D مقارنة بـ4-CPA , أما بالنسبة للأوساط المختلفة فأن أعلى قيمة في الكربونات , الفوسفات ثم الكلوريدات , وعند ملاحظة نتائج الدوال الحامضية المختلفة نجد أن أعلى قيمة تكون عند الدالة pH=13.5 وهذا يدل على أن pH=13.5 أفضل وسط لتحرر كلا الأنيونين .

٩- أن أفضل وسط لتحضير المركبات النانوية الهجينة عند الأيثانول أما بالنسبة لأفضل نسبة مولية تكون عند (R=4)

١٠- أن أسرع تحرر لكلا الأنيونين (2,4-D و 4-CPA) من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانولي باحتلاف النسب المولية تكون عند (R=2) أما بالنسبة للمركبات النانوية الهجينة المحضرة وسط مائي (R= 4)

١١- يمكن استخدام طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد كحاملة للمواد الكيميائية الزراعية والسيطرة على تحررها في التربة للحد من مشاكل التلوث البيئي والحفاظ على سلامة المستخدمين لما تتمتع بها هذه المركبات من قدرة على احتجاز المواد الملوثة العضوية وغير العضوية ,

١٢- الطريقة المستخدمة غير مكلفة من الناحية الاقتصادية حيث تتسم هذه العملية بإعطاء مبيد الأدغال (2,4-D) و هرمون النمو (4-CPA) في نفس الوقت بشكل أقرص إلى النباتات بحيث يستفاد منها النبات بصورة بطيئة دون أن تؤثر بشكل عكسي على التربة أو تتسرب إلى المياه السطحية أو المياه الجوفية ويؤدي الى تلوثها .

Recommendation

2-4- التوصيات

١- نظراً لزيادة مستوى التلوث بالمواد الكيميائية الزراعية في العالم فأن من المفيد إجراء دراسات بشكل واسع حول طرق تحضير المركبات النانوية الهجينة المستخدمة في البحث لقدرة هذه المركبات على احتجاز الملوثات (العضوية و اللاعضوية) التي تتواجد في التربة و المياه السطحية و المياه الجوفية قبل أن يتأثر بها الإنسان .

٢- أن المواد الكيميائية الزراعية (العضوية و اللاعضوية) هي مواد مفيدة للتربة من جانب ولكنها تساهم في التلوث البيئي من جانب آخر لذا من الواجب إيجاد دراسة تتحكم في السيطرة على تحرر هذه المواد مثل الطبقات ثنائية الهيدروكسيد ذات القابلية العالية على احتجاز هذه المواد والسيطرة على تحررها ببطء بطريقة التبادل الأيوني دون أن تؤثر سلباً على عناصر البيئة والكائنات الحية .

٣- إمكانية حمل أنيونين مختلفين في الوظيفة في أن واحد بين الطبقات ثنائية الهيدروكسيد للاستفادة منهما في الوقت نفسه .

٤- إجراء تجارب ربط بين pH والنسبة المولية في تحضير المركبات النانوية الهجينة .

٥- يمكن استخدام المركبات النانوية الهجينة في مجالات أخرى منها الطب حيث تعمل هذه المركبات على احتجاز العقار الطبي وتوجيهه نحو الأماكن المتضررة في جسم الإنسان و من ثم السيطرة على تحرره بصورة بطيئة دون أن تسبب أضراراً جانبية على صحة الإنسان .

المصادر

References

المصادر

- [1] H . M . Dix " Environmental Pollution " , 1st Ed , Wiley , New York (1979) .
- [2] A. M. Bashi, S.M. Haddawi and A. H. Al-Yasari, "Kinetics Study and controlled release of Synthesized Phenoxy herbicides-Based Nanocomposites; 2, 4 -dichloro- and 2, 4, 5-trichlorophenoxy acetates with Zn/Al Layered double hydroxide interlamellae", QJ,38 , p 1, (2010).
- [3] A.A. Zagorodni , " Ion Exchange Materials Properties and Applications " , Amsterdam, The Netherlands , 1st Ed , P 2-4 , 9-11, 221 (2007) .
- [4] A. Braun , V.M. Efremkov , D. Evans and "Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of spent Ion Exchangers" International Atomic Energy Agency (IAEA) in Austria , 3rd Ed , P 7 , 8 (2002) .
- [5] V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos , " Adsorption , Ion Exchange and Catalysis Design operations and Environmental Applications " , New York , 1st Ed , P 38 , 253-263 (2006) .
- [6] R. Gans , " Zeolite und ähnliche Verbindungen ihre Konstitution und Bedeutung für Technik und Landwirtschaft " Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt , 26 ,P 179 (1905) . cited from (Mu. Naushad " Inorganic and Composite Ion Exchange Materials and their Applications " Ion Exchange Letters , 2 , P 1 (2009)) .
- [7] O.Liebknecht , " Fabrication industrial carbones sulfonados para descalcificación del agua "U.S.Pat, 2, 060, P 191 (1935) .
- [8] P.Smit , " Fabrication industrial carbones sulfonados para descalcificación del agua "U.S.Pat, 2 ,063 , P 191 (1935) .
- [9] B.A. Adams and E.L. Holmes," Synthetic ion exchange resins " J.Soc. Chem. Ind., 54, P 1 (1935) . cited from (J. G. Mahore , K. J. Wadher , M. J. Umekar and P. K. Bhoyar " Ion Exchange resins: Pharmaceutical applications and recent advancement

- " International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research , 2 , P 8 (2010)) .
- [10] L . Saunders, and Srivatava , " Sustained release of drugs from ion-exchange resins " . J. Pharm. Pharmaco , 8 , P 975 (1956) .
- sied from (J. G. Mahore , K. J. Wadher , M. J. Umekar and P. K. Bhoyar " Ion Exchange resins: Pharmaceutical applications and recent advancement " International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research , 2 , P 8 (2010)) .
- [11] D.W. Breck and T.B. Reed " Crystalline zeolites. L The properties of a new synthetic zeolite, type A " J. Am. Chem. Soc., 78, P 5963 (1956) .
- [12] John and Robarte , "Synthetic Resins as Exchange Adsorbents" Ind. Eng. Chem., 33 , P 697 (1941) .
- [13] جواد سلمان البدرى و معين اسكندر الجبوري و هادي كاضم عوض و عبد المحسن عبد الحميد " طرق الفصل الحديثة في التحليل الكيميائي " جامعة بغداد , الطبعة الأولى, ص ٣٩٨ , (١٩٨٥) .
- [14] Y.S. Ho and G . Mckay. "The kinetics of sorption of divalent metal ions on to sphagnum moss peat " Water Res. 34 , P 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] علاء الدين بيومي عبد الخالق , " سُمية المبيدات والمعادن " , جامعة الملك ام السعود, الطبعة الأولى , ص ٢٧٢ , ٢٧٦ – ٢٧٨ (٢٠٠٥) .
- [18] جورج وير , ترجمة صالح بن عبد الله الدوسري , حميد أبراهيم حسين وعلي بن محمد السحبياني , " مبيدات الآفات " , جامعة الملك السعود , الطبعة الأولى , ص ١٧١ , ١٨٧ (2003) .

[29] عواد شعبان و نزار مصطفى الملاح , " المبيدات " , , جامعة الموصل, الطبعة الثانية , ص ١٧٠ و ١٧١ , ٢٣٢ – ٢٣٤ (1993) .

[20] A. A. Tacoma" Herbicide Risk Assessment for the Aquatic Plant Management Final Supplemental Environmental Impact Statement " , Washington , 1st Ed , P 24-27 , 34-50 (2001) .

[21] N.S. Bolan, and S. Baskaran. "Biodegradation of 2,4-D Herbicide as Affected by its Adsorption -Desorption Behavior and Microbial Activity of Soils." Australian Journal of Soil Research , 34, P 1041(1996)

[22] Environmental Protection Agency (EPA) " 4-Chlorophenoxy-acetic Acid (4-CPA) " , EPA 738, P 1 (1997) .

[23] M. A. Oturan and E. Brillas " Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications " Portugaliae Electrochimica Acta ,25 , P 1 (2007) .

[24] F. Torney , B. Trewyn, V. Lin, and K.Wang, "Mesoporous Silica Nano particles Deliver DNA and Chemicals into Plants." Nature Nanotechnology , 2 , P 295 (2007) .

[25] J.J. Ramsden " What is Nanotechnology? " Nanotechnology Perceptions, 1, P 3 (2005) .

[26] R. Feynman " There plenty of room at the bottom " Pasadena , 29 December (1959) .

[27] N. Taniguchi " On the basic concept of Nanotechnology ". Proc. Int Conf . Proc. Engng Tokyo , part II, Jap. Soc. Precision Engng (1974) . side from [25]

[28] محمد صبحي المعمار " ثقافة تكنولوجيا النانو " مؤسسة الوحدة للصحافة والطباعة و النشر (دمشق – سوريا) , ٢٧ تموز (٢٠١٠) .

[29] K. E. Drexler " Engines of Creation the coming Era of Nanotechnology " Anchor Books ,(1986) .

[30] محمود محمد سليم صالح , " تقنية النانو وعصر علمي جديد " , جامعة الملك السعود , ١٣ نيسان (٢٠٠٩)

[31] D. Rathjen, L. Read, P. Binks, and B. Cornell , " Nanotechnology " , Australian , 1st Ed P 8 (2005) .

- [32] T. Hillie , M. Munasinghe , M. Hlope and Y. Deraniyagala , " Nano technology Water and Development " Journal of Infectious Diseases, 187, P 19, (2003)
- [33] M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu, and J. C. Diniz da Costa " Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration" Ind. Eng. Chem. Res, 45, P 7504 (2006) .
- [34] Z. Chang , D.G. Evansa, X. Duana, C. Vialc, J. Ghanbajad, V. Prevotb, M. de Royb and C. Foranob , " Synthesis of [Zn/Al–CO₃] layered double hydroxides by a Co-precipitation method under steady-state conditions" Journal of Solid State Chemistry , 178 , P 2766 (2005) .
- [35] P. Nalawade , B. Aware , V.J. Kadam and R.S. Hirlekar " Layered Double Hydroxide : A review " , Journal of Scientific and Industrial Research Vol. , 68 , 267 (2009) .
- [36] F.Cavani, , F. Trifiro and A. Vaccari.. " Basic properties of Mg/Al layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxides, chloride and sulfonate anions " , Journal of Inorganic Chemistry. , 34, P 883, (1991) .
- [37] 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).
- [38] K.H. Goh , T.T. Lim , Z. Dong , " Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review " Water Reseaech , 42 , P 1343 (2008) .
- [39] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly , " Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides" , Inorg. Chem., 29, P 5201 (1990).
- [40] B. M. Phillip, and I. S. Samuel , " High-Temperature Chemical and Microstructural Transformations of a Nanocomposite Organoceramic " , Chem. Mater. 7, P 454 (1995) .
- [41] S. Carlino , " The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods " , Solid State Ionics , 98 , P 73 (1997) .

- [42] 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) .
- [43] M. Kaneyoshi and W. Jones, " Exchange of interlayer terephthalate anions from a Mg/Al layered double hydroxide: formation of intermediate interstratified phases " *Chemical Physics Letters* , 296, P 183 (1998) .
- [44] M. Badreddine , M. Khaldi, A. Legrouri ,A. Ban'oug , M. Chaouch, A. De Roy and J.P. Bessd ," Chloride-hydrogen phosphate ion exchange into the zinc/aluminum-chloride layered double hydroxide" *Materials Chemistry and Physics* , 52 , P 235 (1998) .
- [45] P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. A. Gomes and J. B. Valim " Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength" , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 154, P 399 (1999) .
- [46] 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) .
- [47] J. Olanrewaju, B.L. Newalkar, C. Mancino and S. Komarneni , "Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide " *Materials Letters* , 45, P 307 (2000) .
- [48] 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) .
- [49] F. Malherbe and J.Pierre , " Investigating the Effects of Guest-Host Interactions on the Properties of Anion-Exchanged Mg/Al Hydrotalcites" , *Journal of Solid State Chemistry* , 155, P 332 (2000) .
- [50] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, and E. Narita , " Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Co-precipitation " , *Journal of Solid State Chemistry* , 162, P 52 (2001) .

- [51] M. C. Hermosin, M. J. Caldero'n, J.P. Aguer and J. Cornejo, " Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron " , Pest managemet science , 57, P 803 (2001) .
- [52] J. Inacio, C. Taviot-Gue'ho, C. Forano and J.P. Besse," Adsorption of MCPA pesticide by Mg/Al-layered double hydroxides" , Applied Clay Science , 18 , P 255 (2001) .
- [53] Y. You , G. F. Vance and H. Zhao , " Selenium adsorption on Mg/Al and Zn/Al layered double hydroxides" , Applied Clay Science , 20, P 13 (2001) .
- [54] 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) .
- [55] 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) .
- [56] I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo and M.A. Ulibarri, " Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite " Applied Clay Science , 30, P 125 (2005).
- [57] 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).
- [58] T. Ishikawa, , K. Matsumoto, K. Kandori and T. Nakayama , "Synthesis of layered zinc hydroxide chlorides in the presence of Al(III) " Journal of Solid State Chemistry , 179, P 1110 (2006) .
- [59] A. Ragavan, A. I. Khan and D. O'Hare , " Intercalation and controlled release of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rhombohedral [LiAl₂(OH)₆]Cl XH₂O" Journal of Physics and Chemistry of Solids , 67, P 983 (2006) .

- [60] L. P. Cardoso and J. B. Valim , " Study of acids herbicides removal by calcined Mg/Al-CO₃-LDH" , Journal of Physics and Chemistry of Solids , 67, P 987 (2006) .
- [61] L. Lv, J. He, M. Wei , D.G. Evans and X. Duan , " Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies" , Water Research , 40 , P 735 (2006) .
- [62] 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 " Materials Letters , 61, P 1662 (2007) .
- [63] S. H. Sarijo, M. Z. Bin Hussein, A. Hj Yahaya and Z. Zainal , "Hybridization of chloro phenoxy herbicides with layered double hydroxide for the formation of layered organic-inorganic encapsulated agrochemical nanocomposites" Journal of Hazardous Materials ,182 , P 563 (2007) .
- [64] M. Z. Bin Hussein, S. H. Sarijo, A. Hj. Yahaya, and Z. Zainal " Synthesis of 4-Chlorophenoxyacetate-Zinc/Aluminium- Layered Double Hydroxide Nanocomposite: Physico-Chemical and Controlled Release Properties "Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol ,7, P 1, (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 " Solid State Sciences ,11, P1597 (2009).
- [67] G. Guadalupe, J. E. Ferreira, W. H. Schreiner and F. Wypych, "Intercalation of an oxalatoxonioate complex into layered double hydroxide and layered zinc hydroxide nitrate" , Journal of Colloid and Interface Science , 330 , P 352 (2009) .

- [68] 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, P 103 (2009).
- [69] 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).
- [70] W.L. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, P 43 (1913)
- [71] LP. Cardoso, R. Celis, J. Cornejo, and J. Valim, "Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides", *J. Agric. Food Chem.*, 54, P 5968,(2006).
- [72] R. M.Silverstein and F. X.Webster, "Spectrometric Identification of organic compounds", State university of New York, 6th Ed, p 71-88 (1963).
- [73] M.Z. bin Hussein, F.A. Bahar and A. Hj Yahaya, "Synthesis and Characterization of Hippurate-Layered Double Hydroxide Nanohybrid and Investigation of its Release Property" *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 7, P 45 (2010).
- [74] 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).
- [75] K. Zou, H. Zhang and X. Duan, "Studies on the formation of 5-aminosalicylate intercalated Zn/Al layered double hydroxides as a function of Zn/Al molar ratios and synthesis routes", *Chemical Engineering Science*, 62, P 2022 (2007).
- [76] S.J. Xia, Z.M. Ni, Q. Xu, B.X. Hu, J. Hu "Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs" *Journal of Solid State Chemistry*, 181, P 2610 (2008).

**«Synthesis and Characterization of Nano
hybrid Compounds and Kinetic Controlled
Release Study of 2,4-Dichloro and 4-Chloro
Phenoxy Acetate From Zinc/Aluminum
Layered Double Hydroxide By Direct Ion
Exchange Method»**

**A Thesis Submitted to
Council of college of Science–University of
Karbala**

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

**By
Yessur Noory Abd AL Ameer**

Supervisors

**Prof. Dr. Saleh Mahdi
Hadawi**

**Ass.prof. Dr. Abbas Matrood
Bashi**

2011 A.D

1432 A.H

Abstract

Soil Pollution by herbicides or other pollutants then poured in to ground water is consider as the most important reasons that effects on human health . To control this problem we synthesis nano hybrid compounds through intercalation of phenoxy herbicides (2,4-Dichloro and 4-chloro phenoxy acetate) inside Zinc/Aluminum layers double hydroxide by using indirect ion exchange method . Then control the rate release of this anionic in to aqueous solution as carbonate , phosphate and chloride for different concentration by using direct ion exchange method . That for what 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 is know number (d) , Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) we can proving the nano hybrid formation , and thermal analysis (Thermal gravimetric(TG) and Diffraction Thermal gravimetric (DTG) .

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 governed by pseudo-second order rate expression according to Lagregrans equation .

It has been studied the percentage of rate release for both anionic (2,4-D , 4-CPA) from Zinc/Aluminum layers double hydroxide .

The results was as follows :

_ High percentage of release follows this arrangement :

2,4-D > 4-CPA

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

$\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaCl}$

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

$$0.5 > 0.05 > 0.005$$

High percentage of release for both anionic with the difference of acid functions is found pH=13.5 , while pH=8,6,4 is rather near .

The effects clarified that the kinetic ion exchange the number of percentage release to both anionic (2,4-D , 4-CPA) from the layers of nano hybrid compounds that synthesis in ethanol is being faster from other nano hybrid compounds synthesis in watery if show nano hybrid compounds synthesis in watery parabolic diffusion from other nano hybrid compounds synthesis in ethanol and the release time higher nano hybrid compounds synthesis in watery is higher than nano hybrid compounds synthesis in ethanol .