

**Kinetic of controlled release study (2,4-Dichloro and 4-chloro phenoxy acetate )from Zn/Al-layered double hydroxide**  
**Department of chemistry ,faculty of science-Karbela University**

دراسة حركية السيطرة على تحرر 2، 4 – ثنائي كلورو فينوكسي خلات و  
4- كلورو فينوكسي خلات من طبقات الخارصين/المنيوم ثنائية الهيدروكسيد

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

**الخلاصة**

أن تلوث التربة بمبيدات الأذغال الفينوكسية أو غيرها من الملوثات ومن ثم تسربها إلى المياه الجوفية تعد من الأسباب المهمة التي تؤثر على صحة الإنسان و الدراسة الحالية للسيطرة على تحرر المبيدات الفينوكسية للحد من ظاهرة التلوث بهذه المبيدات منها 2، 4- ثنائي كلورو فينوكسي خلات و 4- كلورو فينوكسي خلات كماد نانوية هجينة من سطح الطبقات ثنائية الهيدروكسيد عند الأوساط المختلفة مثل: الكربونات و الفوسفات و الكلوريدات بتركيز مختلفه بطريقة التبادل الأيوني المباشر، كدراسة حركية تفصيلية لمعرفة تأثير كل وسط على سرعة تحرر كلا الأنيونين في أن واحد من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة لما تتمتع به هذه المركبات من قدرة على توجيه المبيدات المحشورة داخلها اتجاه النباتات للحد من مشاكل التلوث البيئي و الحفاظ على سلامة المستخدمين ، وضحت النتائج التي حصلنا عليها أن حركية التحرر تكون خاضعة لموديل الرتبة الثانية الكاذبة ، كما وجد أن حركية تحرر الانيون 2،4-D أعلى من 4-CPA و أن أعلى قيمه لحركية تحرر كلا الأنيونين باختلاف الأوساط كانت حسب التسلسل التالي :  $CO_3^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^-$  .  
تهدف الدراسة الحالية للسيطرة على مبيدات الأذغال الفينوكسية المتحررة من المركبات النانوية الهجينة للحد من مشاكل التلوث البيئي .

**Abstract**

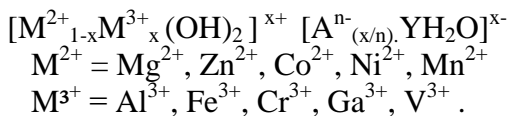
Soil Pollution by herbicides or other pollutants then poured in to ground water is consider as the most important reasons that effects on human health to control this problem we study presents release of phenoxy herbicides 2,4-di chloro and 4-chloro phenoxy acetate as nano hybrids from layers double hydroxide (LDHs) to different aqueous solution as carbonate , phosphate and chloride for different concentration by using direct method of ion exchange . As kinetic study effect know of all aqueous solution on release rate both anionic in same time from layer double hydroxide . was found to be controlled by whole process is governed by pseudo-second order rate expression. The rate release both anionic was found higher than 2،4-D > 4-CPA.The rate release in to aqueous solution carbonate > phosphate > chlorate .

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

**Introduction**

**المقدمة**

تعرف الطبقات ثنائية الهيدروكسيد (LDHs) أيضا بأطيان الأيونات السالبة anionic clays أو مركبات شبيه بـ hydrotalcite<sup>(1)</sup> اكتشفت أول مرة في السويد عام 1842 تمتاز هذه الأطيان بندرتها في الطبيعة مقارنة بأطيان الأيونات الموجبة cationic clay<sup>(2)</sup> حيث تهيمن الشحنة الموجبة على سطح هذه الطبقات بسبب استبدال الأيون الموجب ثنائي التكافؤ بالأيون الموجب ثلاثي التكافؤ في طبقة الأيون ثنائي التكافؤ ، أما بالنسبة للطبقات الداخلية فأنها تُوازن بواسطة أيونات حامله للشحنة السالبة ولها الصيغة التالية :



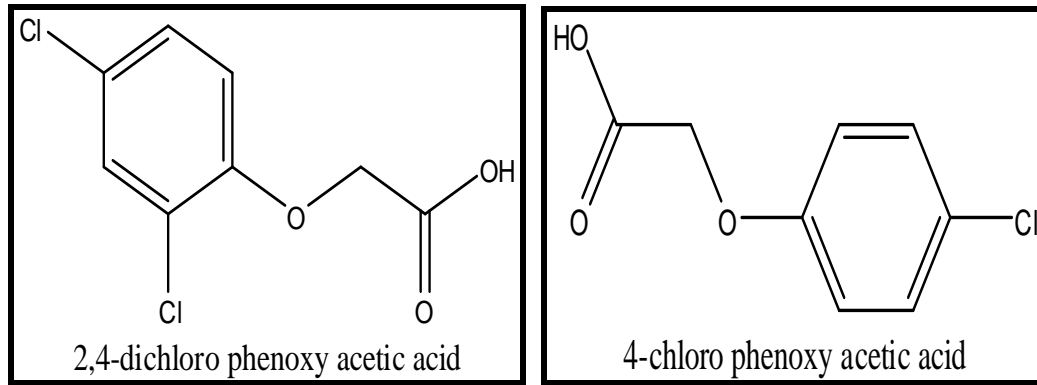
حيث تمثل  $M^{2+}$  الأيونات الموجبة ثنائية التكافؤ أما  $M^{3+}$  فأنها تمثل الأيونات الموجبة ثلاثية التكافؤ .

أما  $A^{n-}$  تمثل الأيونات الحاملة للشحنة السالبة (عضويه أو لاعضويه) داخل الطبقات (3, 4, 5) فاللاعضوية منها  $(CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^-, F^-, Cl^-, OH^-)$  ، أما العضويه مثل، الأديوية أو أحماض أمينية أو مبيدات (حشرية أو عشبية) وغيرها ، كما يمثل  $X$  قيمة الكسر المولي بالنسبة للأيون الموجب ثلاثي التكافؤ

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

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

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



الشكل (1) يوضح الصيغة التركيبية لـ 2,4-D و 4-CPA

## Experimental part

## الجزء العملي

### حركيات تحرر مبيدات الأدغال الفينوكسية :-

تحرر المبيدات الفينوكسية 2,4-D و 4-CPA من المضيف (طبقات Zn/Al ثنائية الهيدروكسيد ) خلال محاليل مختلفة التراكيز (M) (0.005 , 0.05 , 0.5 ) من  $Na_2CO_3$  و  $Na_3PO_4$  و  $NaCl$  جرى بطريقة التبادل الأيوني المباشر ، وفي دوال الحامضية مختلفة 4 , 6 , 8 ,  $pH = 13.5$  حيث ضبطت بإضافة قطرات من  $HNO_3$  للأوساط الحامضية أما للأوساط القاعدية فقد ضبطت بوساطة  $NaOH$  وقد استخدم الماء المقطر كوسط لضبط الـ  $pH$  ، حيث أخذ (3.5 ml) من كل محلول ومن ثم إضافة (0.001g) من المركب النانوي الهجين وبعد ذلك تم قياس التراكيز المتحررة من الانيونين بوساطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) لـ 2,4-D لـ 229 nm و 4-CPA لـ 227nm وذلك لمعرفة رتبة التفاعل .

### تحضير المحاليل القياسية :-

#### 1- تحضير المحلول القياسي لكاربونات الصوديوم $Na_2CO_3$ :

تم تحضير المحلول القياسي من كاربونات الصوديوم وذلك بإذابة (2.65 gm) من ملح  $Na_2CO_3$  في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم اكماله الى 50ml وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (0.05M, 0.005M) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز و تخفيفه بـ (50ml) من الماء المقطر .

2- تحضير المحلول القياسي لفوسفات الصوديوم  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  :

تم تحضير المحلول القياسي من فوسفات الصوديوم وذلك بإذابة (4.07gm) من ملح  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50ml وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (0.05M,0.005M) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز و تخفيفه بـ (50ml) من الماء المقطر .

3- تحضير المحلول القياسي لكلوريد الصوديوم  $\text{NaCl}$  :

تم تحضير المحلول القياسي من كلوريد الصوديوم وذلك بإذابة (1.46gm) من ملح  $\text{NaCl}$  في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50ml وذلك لتحضير محلول بتركيز 0.5M ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة بتركيز (0.05M,0.005M) بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز و تخفيفه بـ (50ml) من الماء المقطر .

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

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم وذلك بإذابة (2gm) من  $\text{NaOH}$  في كمية قليلة من الماء المقطر ومن ثم إكماله إلى 50ml وذلك لتحضير محلول بتركيز 1M .

5- تحضير محلول حامض النتريك  $\text{HNO}_3$  :

تم تحضير محلول حامض النتريك بتركيز 1M وذلك بأخذ 3.13ml من حامض النتريك المركز تم اكمال الحجم إلى 50 ml من الماء المقطر .

النتائج والمناقشة Results and Discussion

دراسة حركيات التبادل الأيوني

دراسة حركية التبادل الأيوني تم تطبيق معادلات (Ho and Mckay) (7) استنادا إلى معادلات Lagergran (8) لموديلات الرتبة الصفرية والرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة , والمعادلات الخطية المدرجة أدناه توضح معادلة السرعة لكل رتبة على التوالي :

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

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

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

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

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

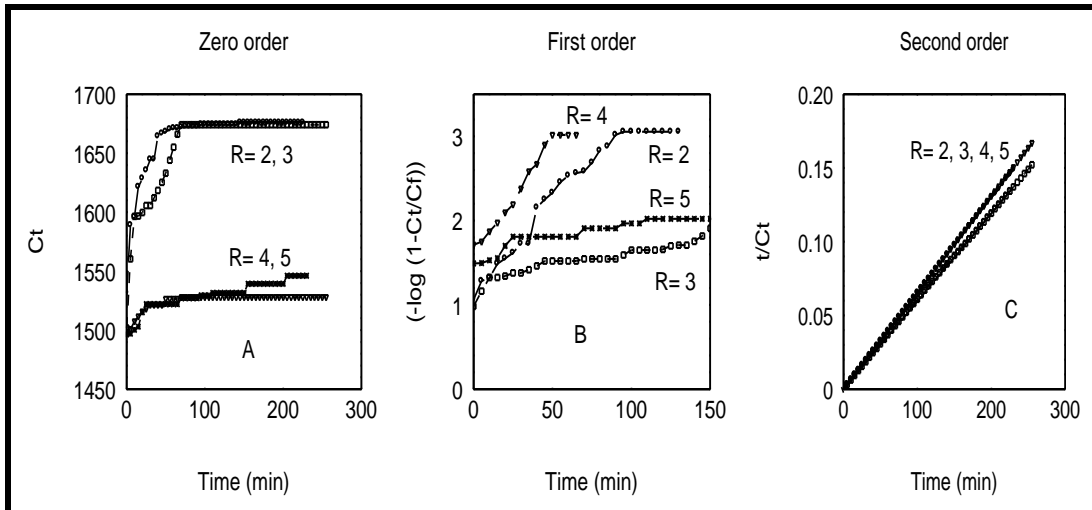
$K_0$  : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الصفرية بوحدة  $(\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$

$K_1$  : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الأولى الكاذبة بوحدة  $(\text{min}^{-1})$

$K_2$  : ثابت سرعة التبادل الأيوني للرتبة الثانية الكاذبة بوحدة  $(\text{L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$

$t$  : زمن التفاعل (min)

ومن خلال ملاحظتنا للجدول (1) و(2) و(3) و شكل (A,B,C(2)) يتضح لنا أن قيم  $(r^2)$  لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة هي الأكثر انطباق (إي أنها الأقرب إلى الواحد الصحيح) , ومن هذا نستنتج أن حركيات التبادل الأيوني تخضع لموديل الرتبة الثانية الكاذبة (9)



شكل (2) : معادلات Lagergran لموديلات الرتبة الصفرية (A) والرتبة الأولى الكاذبة (B) والرتبة الثانية الكاذبة (C) للتبادل الأيوني في الأوساط (الكربونات والفوسفات و الكلوريدات) على سطح المركب النانوي الهجين عند  $(\text{Zn/Al}=2,3,4,5)$

جدول (1) : يوضح قيم ( $r^2$  و  $K_0$ ) لمعادلة الرتبة الصفرية لكلا الأتيونين المتبادلين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي خلال الأوساط ( الكربونات والفوسفات والكلوريدات) والتراكيز الأبتدائية المختلفة

R	Sample	Concentration (Mol.L <sup>-1</sup> )	$K_0$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (4-CPA)	$r^2$ (4-CPA)	$K_0$ (mg.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (2,4-D)	$r^2$ (2,4-D)
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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

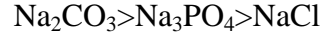
جدول (2) : يوضح قيم ( $r^2$  و  $K_1$ ) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكل الأنيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند الأوساط ( الكربونات والفوسفات والكلوريدات) عند التراكيز الابتدائية المختلفة

R	Sample	Concentration (Mol.L <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> ) (4-CPA)	$r^2$ (4-CPA)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> ) (2,4-D)	$r^2$ (2,4-D)
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	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

جدول (3) : يوضح قيم ( $K_2$  و  $r^2$ ) 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 <sup>-1</sup> )	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (4-CPA)	$r^2$ (4-CPA)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) (2,4-D)	$r^2$ (2,4-D)
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	3.921	1.0000	45.202	1.0000
		0.05	0.801	1.0000	3.121	1.0000
		0.005	0.122	0.9992	0.593	0.9992
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	1.002	0.9942	4.213	0.9984
		0.05	0.421	1.0000	1.110	1.0000
		0.005	0.040	1.0000	0.221	1.0000
	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	4.009	1.0000	46.409	1.0000
		0.05	0.302	0.9993	2.321	0.9993
		0.005	0.220	1.0000	2.433	1.0000
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	2.201	1.0000	9.141	1.0000
		0.05	1.100	1.0000	2.363	1.0000
		0.005	0.004	1.0000	0.901	1.0000
	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	10.201	1.0000	18.117	1.0000
		0.05	3.540	1.0000	1.242	1.0000
		0.005	0.522	1.0000	2.001	1.0000
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	2.493	0.9995	4.120	0.9994
		0.05	2.323	1.0000	4.090	1.0000
		0.005	0.634	1.0000	0.050	1.0000
	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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	1.413	1.0000	9.014	1.0000
		0.05	0.430	0.9996	1.130	0.9994
		0.005	0.074	0.9911	0.200	0.9863
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	0.217	1.0000	0.951	1.0000
		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

و عند ملاحظة ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة  $k_2$  نستنتج مايلي  
أولاً: أن سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف الأوساط تتبع التسلسل التالي :



ويعود السبب في ذلك إلى أن شكل ايون الكربونات مثلث مستوي فهو ضمن مستويات الطبقات ثنائية الهيدروكسيد لذا فإن دخوله ما بين هذه الطبقات يكون أسرع مقارنة بايون الفوسفات الذي يكون على شكل هرم مربع القاعدة أما بالنسبة لأيون الكلوريد فإن ألفتة تجاه هذه الطبقات تكون قليلة .

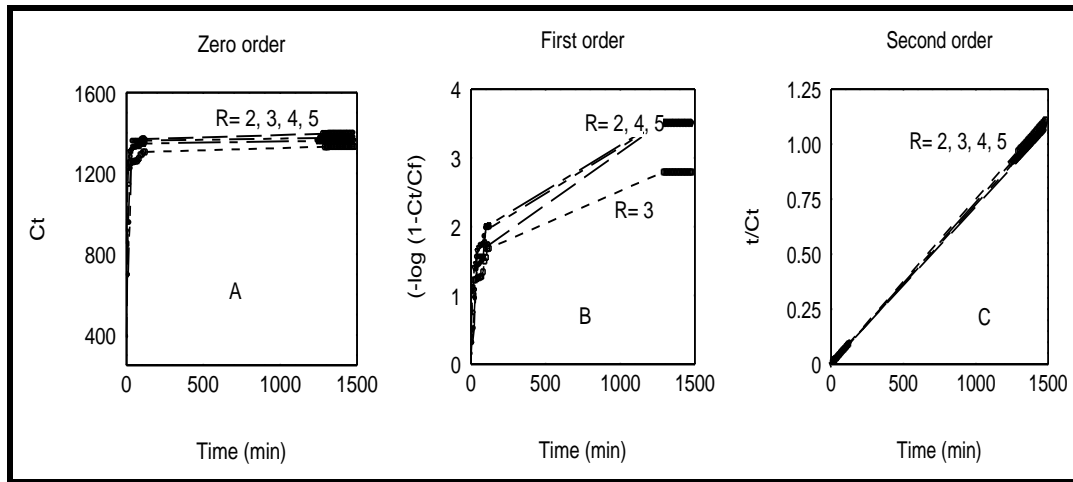
ثانياً: أن سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف التركيز الابتدائي للأوساط كانت تخضع للتسلسل التالي:  $0.5 > 0.05 > 0.005$

بسبب زيادة تركيز الأيونات الداخلة ( الكربونات والفوسفات والكلوريدات ) سوف يزداد تنافسها مع الأيونات الموجودة داخل الطبقات ( 2,4-D و 4-CPA ) و بالتالي سوف يؤثر على سرعة تحرر الأيونات المرتبطة مع الطبقة .

ثالثاً: أن سرعة حركية الأيون العضوي 4-CPA تكون اصغر إذا ما قورنت بسرعة حركية الأيون العضوي 2,4-D ويعزى السبب في ذلك إلى الإعاقة الفراغية التي تسببها ذرنا الكلور في (2,4-D) حيث تعمل على سحب الكثافة الالكترونية وبالتالي يقل الترابط بين الأيون وسطح المركب النانوي الهجين لذلك سوف يتحرر (2,4-D) بصورة أسرع .

رابعاً : أن حركية التبادل الأيوني لكلا الأيونين ( 2,4-D و 4-CPA ) المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط أيثانول كما وجدها الباحث<sup>(10)</sup> تكون أسرع مقارنة بحركية التبادل الأيوني لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي .

كما تم دراسة تأثير تغير الدوال الحامضية عند ( 4 , 6 , 8 , 13.5 pH ) على حركية التبادل الأيوني باستخدام نفس المعادلات لـ Lagergran , فوجدنا من خلال متابعتنا لقيم  $r^2$  المدرجة في الجداول (4) و(5) و(6) وملاحظتنا للشكل A,B,C (3) أن العملية كلها تكاد أن تكون محكومة أيضاً بموديل الرتبة الثانية الكاذبة



شكل (3) : معادلات Lagergran لموديلات الرتبة الصفرية (A) والرتبة الأولى الكاذبة (B) و الرتبة الثانية الكاذبة (C) للتبادل الأيوني باختلاف الدوال الحامضية على سطح المركب النانوي الهجيني عند (Zn/Al=2,3,4,5)

جدول (4) : يوضح قيم ( $r^2$  و  $K_0$ ) 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

جدول (5) : يوضح قيم ( $r^2$  و  $K_1$ ) لمعادلة الرتبة الأولى الكاذبة لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة

R	pH	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (4-CPA)	$r^2$ (4-CPA)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (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



جدول (6) : يوضح قيم ( $r^2$  و  $K_2$ ) لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة لكلا الأيونين المتحررين من بين طبقات المركبات النانوية الهجينة المحضرة في وسط مائي عند دوال حامضية مختلفة

R	pH	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) (4-CPA)	$r^2$ (4-CPA)	$K_2 \times 10^{-4}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) (2,4-D)	$r^2$ (2,4-D)
2	13.5	1.600	1.0000	4.430	1.0000
	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	1.0000	4.800	1.0000
	8	0.042	0.9833	0.026	0.9835
	6	0.070	1.0000	0.409	1.0000
	4	0.110	0.9994	0.560	0.9996
4	13.5	3.500	1.0000	3.733	1.0000
	8	0.129	0.9985	0.448	1.0000
	6	0.242	1.0000	0.730	0.9985
	4	0.622	1.0000	1.921	1.0000
5	13.5	1.800	1.0000	6.200	1.0000
	8	0.002	0.9734	0.012	0.9785
	6	0.018	0.9944	0.041	0.9922
	4	0.050	0.9944	0.046	0.9874

و عند ملاحظة قيم ثابت السرعة للرتبة الثانية الكاذبة  $K_2$  نستنتج ما يلي :

أولاً : أن سرعة حركية التبادل الأيوني باختلاف الدوال الحامضية الموضحة أنفاً والنسب المولية Zn/Al تتبع التسلسل التالي :  $13.5 > 4 > 6 > 8$  .

نلاحظ من النتائج أعلاه أن أعلى قيم لحركية التبادل الأيوني تحصل عند  $pH = 13.5$  وقد يعزى السبب في ذلك إلى زيادة تركيز أيون الهيدروكسيل ( $OH^-$ ) في المحلول بالتالي سوف يحدث تنافس بينه وبين الأيونات المرتبطة مع الطبقة وبما أن أيون الهيدروكسيل صغير الحجم لذلك سوف تحصل عملية التبادل الأيوني بصورة أسرع مما هي عليه عند  $pH = 8$  الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروكسيل أقل . أما بالنسبة لـ  $pH = 4, 6$  فإن حركية التبادل الأيوني أقل إذا ما قورنت بحركية التبادل عند  $pH = 13.5$  وذلك لأن حجم أيون النترات أكبر من أيون الهيدروكسيل . أما بالنسبة للترتيب  $pH = 4 > 6$  قد يعزى إلى تركيز أيون النترات أكبر عند  $pH = 4$  لذا سيتنافس مع الأيونات العضوية داخل الطبقات و يصبح تحرر الأيونات العضوية من بين الطبقات ثنائية الهيدروكسيد بصورة أسرع

ثانياً: أن سرعة حركية التبادل الأيوني للأيون العضوي 4-CPA أصغر مما هو عليه في الأيون العضوي 2,4-D ، و قد ذكر السبب سابقاً .

### الاستنتاجات

أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها أن من الممكن السيطرة على تحرر مبيدات الأدغال الفينوكسية ( 2,4-D ) و ( 4-CPA ) المحشورين داخل طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد بواسطة عملية التبادل الأيوني المباشرة للحد من التلوث المباشر والتلوث البيئي وذلك من خلال التحكم بالنسب المولية للمركبات النانوية الهجينة المحضرة وكذلك الأوساط والتراكيز التي تمت عندها عملية التحرر كلا الأيونين ، حيث وجد أن حركية التبادل الأيوني الحاصلة كانت تخضع للرتبة الثانية الكاذبة ، وأن أعلى قيمة لحركية التحرر وجد عند 2,4-D مقارنة بـ 4-CPA ، أما بالنسبة للأوساط المختلفة تجد أعلى قيمة عند الكربونات ، وعند ملاحظة نتائج الدوال الحامضية المختلفة تجد أعلى قيمة عند  $pH = 13.5$  .

أن هذه الدراسة اقترحت إمكانية استخدام طبقات الخارصين/ألمنيوم ثنائية الهيدروكسيد كحاملة للمواد الكيميائية الزراعية والسيطرة على تحررها في التربة للحد من التلوث لما تتمتع بها هذه المركبات من قدرة على احتجاز المواد الملوثة العضوية وغير العضوية . كما أنها تعتبر طريقة غير مكلفة من الناحية الاقتصادية حيث تتسم هذه العملية بإعطاء مبيدات الأدغال (2,4-D) و (4-CPA) حيث يعمل الأخير هرمون نمو في نفس الوقت بشكل أقرص إلى النباتات بحيث يستفاد منها النبات بصورة بطيئة دون أن تؤثر بشكل عكسي على التربة أو تتسرب إلى المياه الجوفية والمياه السطحية وتؤدي إلى تلوثها .

المصادر

- 1- S. Aisawa, N. Higashiyama, S. Takahashi, H. Hirahara, D. Ikematsu, H. Kondo, H. Nakayama and E. Narita " Intercalation behavior of L-ascorbic acid into layered double hydroxides" Applied Clay Science, 35, (2007) P . 146
- 2- M. Arco, S. Gutierrez, C. Marti, V. Rives and J. Rocha " Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID)" Journal of Solid State Chemistry , 177, (2004) P . 3954
- 3- K. Zou, H. Zhang and X. Duan " Studies on the formation of 5-aminosalicylate intercalated Zn/Al layered double hydroxides as a function of Zn/Al molar ratios and synthesis routes" Chemical Engineering Science 62, (2007) P . 2022
- 4- L. P. Cardoso and J. B. Valim , " Study of acids herbicides removal by calcined Mg/Al-CO<sub>3</sub>-LDH" , Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, (2006) P . 987
- 5- M. Z. Bin Hussein, S. H. Sarijo, A. Hj. Yahaya, and Z. Zainal " Synthesis of 4-Chlorophenoxyacetate-Zinc/Aluminium- Layered Double Hydroxide Nanocomposite: Physico-Chemical and Controlled Release Properties " Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol .7 (2007) P.1
- 6- F. Cavani , F. Trifiro and A. Vaccari. "Basic properties of Mg-Al layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxides, chloride and sulfonate anions" Journal of Inorganic Chemistry, 34, (1991) P . 883
- 7- Y.S. Ho and G. McKay "The kinetics of sorption of divalent metal ions on to sphagnum moss peat " Water Res. 34 , (2000) P . 735
- 8- S. Lagergran "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens" Handlingar , 24 , (1898) , P . 1
- 9- A. M. Bashi, S.M. Haddawi and A. H. Al-Yasari, " Kinetics Study and controlled release of Synthesized Phenoxy herbicides-Based Nanocomposites; 2, 4 -dichloro- and 2, 4, 5-trichlorophenoxy acetates with Zn/Al Layered double hydroxide interlamellae" , QJ , 38 , (2010) P . 1
- 10- Y. N. Abd Lameer , A. M. Bashi and S.M. Haddawi " Synthesis of Zn/Al-layered double hydroxide nano hybrids with( 2,4- dichloro and 4- chlorophenoxy acetate ) " Journal of Karbela University , 2086 , (2011) P. 1