الارتقاء بالبحوث العلمية طريقنا لخدمة المجتمع

امتزاز المبيدات الكيميائية باستخدام سطوح مازة مختلفة

عبد الرحمن خضير الطائي ، ادريس شعبان الجبوري

قسم الكيمياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

معلومات البحث

الكلمات المفتاحية:

الاسم: عبد الرحمن خضير الطائي

البريد الاليكتروني:

رقم الهاتف:

الملخص

تضمن البحث دراسة إمتزاز عدد من المبيدات الكيميائية في محاليلها المائية على سطوح بعض المواد المازة (الفحم المنشط والطين) واشتمل البحث دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز مثل التركيز ودرجة الحرارة والدالة الحامضية واظهرت الدراسة ان الفحم المنشط له قابلية كبيرة على امتزاز المبيدات وبنسبة مئوية عالية مقارنة مع الطين وفسرت النتائج لذلك على طبيعة السطح الماز

أما تأثير درجة الحرارة على الامتزاز فقد أوضحت النتائج التي حصل عليها لثابت الاتزان (K) في درجات حرارية مختلفة (298– 338) مطلقة والقيم الثرموديناميكية السالبة المتمثلة بـ (ΔH) و(ΔG) بأن عملية الامتزاز باعثة للحرارة وتجري بصورة تلقائية عند الاتزان . وان القيم (ΔS) السالبة تشير الى تناقصها مع ارتفاع درجات الحرارة .

المقدمة

يعرف التلوث على انه تغير في نسب مكونات الهواء أو الماء أو التربة ويكون هذا التغيير في المواد الكيميائية الضارة المتنوعة وبالأخص ما يتم طرحه من الفضلات الصناعية أو حدوث أي تغيير كيميائي أو فيزيائي أو حيوي في المكونات الثلاث المذكورة في أعلاه مما يؤدي إلى حدوث خلل في توازن البيئة وهذا ما ينعكس سلباً على النظام البيئي وإن سبب هذا التغير في نسب المكونات إلى وجود الملوثات (Pollutants) التي تعد من المواد أو التأثيرات غير المادية والتي تؤثر سلبا" على البيئة وتعرض حياة الكائنات الحية للخطر وتهدد سلامتها وتقسم الملوثات الى ثلاثة أنواع: مائية، جوية وأرضية [2,1].

ومن اهم الملوثات هي المبيدات الكيميائية والتي هي عباره عن مركبات تستعمل لمقاومة الآفات مثل القوارض والحشرات والفطريات والنباتات التي تؤذي الغذاء والصحة والبيئة [3]وتستخدم للقضاء عليها او وقف نشاطها بفعل خاصيتها السمية وقد تستعمل كعوامل حيوية ومضادات بكتيرية او كمطهرات [4] والمبيدات هي مواد كيمياوية سامة بعضها مبتكر في تركيبه الكيميائي من قبل الانسان ،وهذه ما تعرف بالمبيدات المصنعة مثل المبيدات الكلورية والفسفور العضوية ،وبعضها الاخر مواد طبية الاصل توجد بكميات قليله في النباتات مثل (سلفات النيكوتين من اوراق نبات التبغ والروتينيون من جذور نباتات استوائيه والبيرثروم من نبات الاقحوان) [5] ومن اهم المعالجات المستخدمة لإزالة هذه الملوثات هو الامتزاز والذي يعرف على انه ظاهرة تجمع جزيئات او ذرات او ايونات مادة ما يطلق عليها المادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة أخرى ما يطلق عليها المادة ألمازة (Adsorbent) [6] حيث يمكن إزالة الملوثات ذات التراكيز الواطئة وبشكل كبير عن طريق امتزازها على اسطح بعض المواد المازة ذات الطبيعة المسامية (Porosity) مثل الكاربون المنشط (Activated Carbon)،والاطيان المسامية (Porous clays)[7] وغيرها من المواد المازة المختلفة: وقد تم استخدام نوعين من المواد المازه في هذه الدراسة منها

1–الاطيان: تستخدم كلمة الاطيان (clays) للتعبير عن المواد الترابية والمتكونة اساساً من سليكات الألمنيوم المائية وتحتوي على كميات من الحديد المغنيسيوم وعناصر اخرى [8]وتعد الاطيان من المواد التي توجد بكثره في الطبيعة وقد اثبتت التحاليل الكيميائية ان مختلف الاطيان هي عبارة عن سليكات الالمنيوم المائية وتحتوي على عناصر مختلفة مثل الحديد والمغنسيوم وغيرها [9]وان الطين الذي تم استخدامه في هذه الدراسة تم الحصول علية من منطقة واقعة شمال غرب محافظة كركوك (العراق) وقد تم اختيار هذه المنطقة لكونها منطقة غير زراعية ولم ترش فيها المبيدات الزراعية حيت تمت عملية تنقيته بعد جمعة من المنطقه المذكورة اعلاه والواقعة على خط عرض (35 32 41) وخط طول (44 23 23 بعلو 442 م عن سطح البحر) بواسطة مناخل عادية للتخلص من الحصى المرافقة له ومن ثم طحنت بمطحنة فخارية وعزلت بواسطة منخل ذو ثقوب (200 مايكرون)

وتعتمد الخواص الهندسية واللون للأطيان على نوعية المعادن التي تحتويها ويعود السبب في استخدام الاطيان في عملية الامتزاز هو انتشارها الواسع في الطبيعة وكذالك تركيبها الداخلي المميز[10].

الجزء العملي

1- تم الحصول على المبيدات الكيميائية من الشركات الموضحة في الجدول(1) ادناه.

المبيدات الكيميائية المستخدمة

الشركة	الصيغة	المادة
fayco	$C_{12}H_{11}NO$, $C_{12}H_{10}O_2$	FRT
OM AGRO CHEMICALS	$C_{14}H_9Cl_5$	DDT
Agar	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	TRF
King Quenson	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	SER

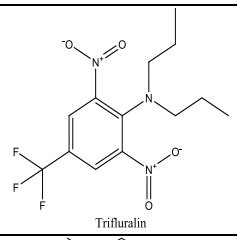
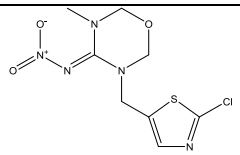
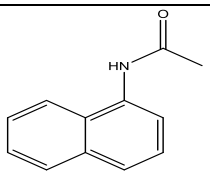
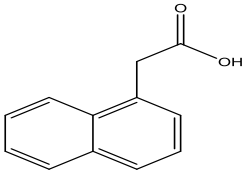
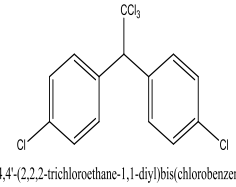
– وقد تم استخدام الفحم المنشط في التجارب بشكل مسحوق مجهز من شركة fluka

– استخدام جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لأجراء المسح الطيفي الالكتروني للمبيدات ضمن المدى (200-800)

– تمت اذابة المبيدات الكيميائية في مذيب الماء المقطر (H_2O) عدا مبيد الDDT تم اذابته بمحلول مذيب(50%ايثانول +ماء) وذلك لعدم ذوبانيته بصورة تامة في الماء

– بعد تحضير منحني المعايرة المناسب لكل مبيد تمت دراسة الامتزاز للمبيدات عند ظروف مختلفة من تراكيز ودرجات حرارة واوزان مازة ودوال حامضية مختلفة لجميع المبيدات وقد تم اختيار الوزن(0.1)غم كا افضل وزن ماز من الفحم المنشط والطين بعد اجراء دراسة على اوزان مختلفة و لجميع المبيدات.

الجدول رقم (2) المبيدات المستخدمة وبعض الخواص الكيميائية والفيزيائية والشركات المجهزة لها

رمز المبيد	الشركة المجهزة	الصيغة التركيبية	اللون	الوزن الجزيئية g/mol	pH الطبيعي	max(nm)λ
TRF	Agar	 Trifluralin	اصفر	335.28	6.4	417nm
SER	King Quenson	 Thiamethoxam	احمر	291.71	6.00	546nm
FRT	Fayco	 Alpha Naphthyl Acetamide  Alpha Naphthyl Acetic Acid	وردي	371.15	6.72	553nm
DDT	OM AGRO CHEMICALS	 4,4'-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene)	عديم اللون	354.48	5.3	288nm

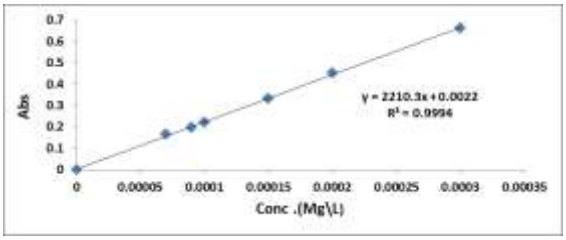
النتائج والمناقشة

من المبيدات المستخدمة في الدراسة

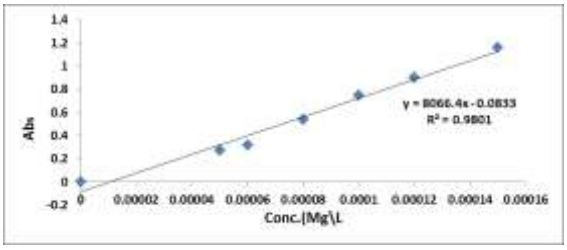
1- مبيد السيزر(SER) والمادة الفعالة فيه هي Thia methoxam وهو مبيد حشري يستخدم لتعفير البذور عالي الاداء لأغلب المحاصيل الرئيسية في العالم ذو لون احمر فاتح عالي الذوبان في الماء ويعمل على حماية بذور النباتات من الذبابة البيضاء والمن وحافرات الانفاق وستخدم لحماية المحاصيل التالية (الذرة والحبوب وزهرة الشمس والقطن والرز) من الحشرات الضارة

2- مبيد السوبر تريف (TRF) : وهو مبيد عشبي مركز المادة الفعالة فيه هي (Trifluralin) وهو مبيد ادغال متخصص للقضاء على

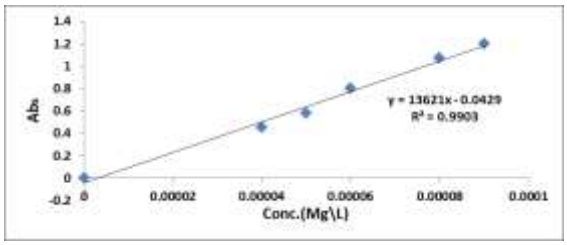
بذور الادغال الحولية له تركيب كيميائي معقد يحتوي على الحلقات الاروماتيه مما يجعله ذو خطورة عالية على الجهاز التنفسي وعملية التنفس عند استنشاقه او التعامل معه بطريقة خاطئة وكذلك يعتبر مبيد سام جدا للاسماك ويستخدم مع النباتات التالية (الجزر والكرفس والبانية والبطاطا والفاصوليا) وفي حالة التسمم بهذا المبيد فان من ارشادات الطبيب المعالج هو اعطاء المصاب فحم طبي مع كمية وافرة من الماء للتخلص من تاثيرة والاشكال التالية توضح منحنيات المعايرة للمبيدات المدروسة .



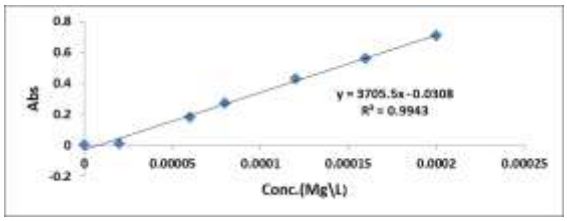
شكل (1) منحني المعايرة لمبيد ال(SER)



شكل (2) منحني المعايرة لمبيد ال(TRF)



شكل (3) منحني المعايرة لمبيد ال(DDT)



شكل (4) منحني المعايرة لمبيد (FRT)

من منحنيات المعايرة الموضحة في اعلاه تم اختيار التراكيز المناسبة للدراسة ثم تمت عملية الامتزاز للمبيدات من محاليلها المائية على سطح كل من الفحم المنشط والطين وبوزن ثابت 0.1غم من الفحم المنشط والطين وعند الدالة الحامضية الطبيعية وان زمن الاتزان (50–60) دقيقة لجميع المبيدات المدروسة وتم الحصول على النتائج التالية:

الجدول(3) يبين تأ ثير درجة الحرارة على سعة الامتزاز لجميع المبيدات عند تركيز ثابت ودرجة حرارة متغيره وعند وزن فحم منشط ثابت(0.1) غم وعند الدالة الحامضية الطبيعية

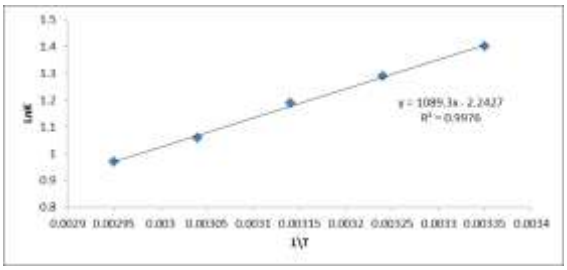
نوع المبيد	التركيز $mol.dm^{-3}$	298 K	308 K	318 K	328 K	338 K
TRF	1×10^{-4}	14	13.8	13.7	12.8	12.4
SER	1×10^{-4}	13.12	12.8	12.43	12.11	11.9
FRT	1×10^{-4}	11.13	11.00	10.7	8.9	8.2
DDT	1×10^{-4}	19.4	19.1	18.5	18.1	17.7

الجدول (4) يبين تأ ثير درجة الحرارة على سعة الامتزاز لجميع المبيدات عند تركيز ثابت ودرجة حرارة متغيره وعند وزن (0.1) غم من الطين كمادة مازة وعند الدالة الحامضية الطبيعية

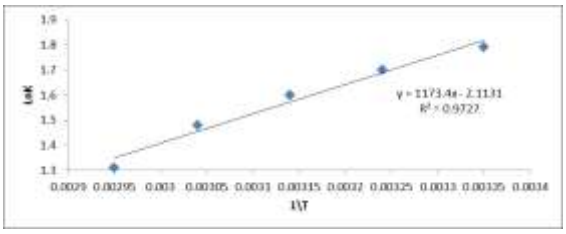
نوع المبيد	التركيز $mol.dm^{-3}$	298 K	308 K	318 K	328 K	338 K
TRF	1×10^{-4}	8.2	8.00	7.5	7.2	6.7
SER	1×10^{-4}	7.3	6.8	6.5	6.2	5.9
FRT	1×10^{-4}	6.5	6.1	5.7	5.4	5.1
DDT	1×10^{-4}	10.2	9.7	9.4	9.00	8.8

تشير النتائج الموضحة في الجدول اعلاة الى التناقص في سعة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة ولجميع المبيدات المدروسة وبغض النظر عن المجاميع الكيميائية ألمعوضه على الحلقات الأروماتية على اساس ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة ميل الجزيئات لمغادرة سطوح المادة المازة باتجاه محلول الامتزاز وذلك بسبب تحطم قوى الارتباط بينها، اذ تدعى هذه العملية بالابتزاز (Desorption)[11]، ويكون هذا النوع من الأمتزاز هو باعث للحرارة.

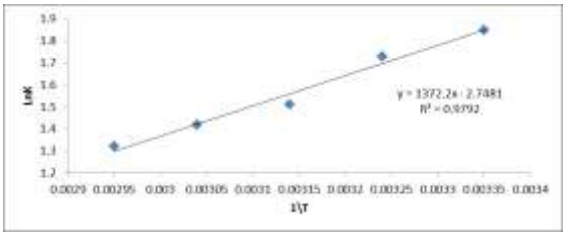
حساب الدوال الثرمو ديناميكية للامتزاز : الاشكال التالية توضح منحنيات فانت هوف للمبيدات المدروسة بإ ستخدام الفحم المنشط كمادة مازة.



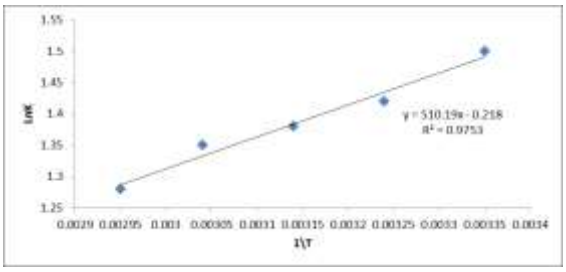
شكل(5) العلاقة بين Ln K مقابل 1\T عند درجات حرارة مختلفة لمادة TRFعند تركيز 0.00005



شكل(7) العلاقة بين Ln K مقابل 1\T عند درجات حرارة مختلفة لمادة SERعند تر كيز0.0001



شكل(6) العلاقة بين Ln K مقابل 1\Tعند درجات حرارة مختلفة لمادة DDTعند تركيز 0.00006



شكل(8) العلاقة بين Ln K مقابل 1\T عند درجات حرارة مختلفة لمادة FRTعند تر كيز0.00015

جدول (5) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموديناميكية عند الاتزان لأمتزاز مبيد (TRF) على الكاربون المنشط كمادة مازة وعند تراكيز (10^{-5}) (5×10^{-3} mol.dm) – (1×10^{-4}) وفي مدى من درجات حرارة k(298–338)

Conc. MOL.dm^{-3}	T(K)	K°eq	ΔG° KJ.mol^{-1}	ΔH KJ.mole^{-1}	ΔS° J.mol^{-1}.K^{-1}
5×10^{-5}	298	4.05	-3.46	-9.05	-18.75
	308	3.61	-3.30		-18.66
	318	3.28	-3.14		-18.58
	328	2.88	-2.89		-18.78
	338	2.63	-2.72		-18.72
6×10^{-5}	298	6.35	-4.58	-11.40	-22.80
	308	5.64	-4.43		-22.60
	318	4.52	-3.99		23.30
	328	14.13	-3.87		-22.99
	338	3.74	-3.71		-22.70
8×10^{-5}	298	8.16	-5.20	-10.41	-17.40
	308	6.95	-4.96		-17.60
	318	6.17	-4.81		-17.57
	328	5.47	-4.63		-17.59
	338	4.90	-4.46		-17.57
9×10^{-5}	298	11.02	-5.94	-11.46	-18.52
	308	9.48	-5.76		-18.51
	318	8.49	-5.65		-18.20
	328	7.17	-5.37		-18.56
	338	6.35	-5.19		-18.55
1×10^{-4}	298	7.09	-4.85	-9.18	-14.51
	308	6.35	-4.73		-14.40
	318	6.04	-4.75		-13.91
	328	5.15	-4.47		-14.31
	338	4.52	-3.74		-16.09

جدول (6) قيم ثوابت الاتزان والدوال الثرموديناميكية عند الاتزان لأمتزاز مبيد (TRF) على الطين كمادة مازة عند تراكيز من $mol.dm^{-}$ (10^{-5}) (5×10^{-3}) – (1×10^{-4}) وفي مدى من درجات حرارة k(298–338)

Conc MOl.dm^{-3}	T(K)	K°eq	ΔG° KJ.mol^{-1}	ΔH KJ.mole^{-1}	ΔS° J.mol^{-1}.K^{-1}
5×10^{-5}	298	1.54	-1.06	-8.43	-24.70
	308	1.32	-0.71		-29.61
	318	1.14	-O.33		-25.40
	328	1.12	-0.29		-24.80
	338	1.01	-0.25		-24.21
6×10^{-5}	298	1.38	-0.79	-6.83	-20.26
	308	1.25	-0.58		-20.29
	318	1.18	-0.42		-20.15
	328	1.03	-0.08		-20.5
	338	1.01	-0.028		-20.12
8×10^{-5}	298	2.03	-1.73	-5.65	-13.11
	308	1.78	-1.45		-13.60
	318	1.68	-1.37		-13.41
	328	1.67	-1.41		-12.91
	338	1.48	-1.09		-13.40
$10^{-5}\times9$	298	1.52	-1.04	-4.90	-12.92
	308	1.41	-0.87		-13.02
	318	1.33	-0.76		-13.01
	328	1.28	-0.68		-12.82
	338	1.18	-0.47		-13.12
1×10^{-4}	298	1.64	-1.21	-5.49	-14.30
	308	1.50	-1.02		-14.51
	318	1.42	-0.92		-14.31
	328	1.32	-0.76		-14.42
	338	1.24	-0.61		-14.41

عندما تكون جميع قيم ال (ΔH) أقل من (40 كيلو جول / مول) وهذه دلالة على كون عملية امتزاز المبيدات الكيميائية المستعملة في الدراسة على سطح المادة المازة ذات طبيعة فيزيائية[12] وان عملية الامتزاز هي عملية باعثة للحرارة (exo thermic) ، فيما اشارت قيم (ΔG) السالبة الى حدوث الامتزاز بصورة تلقائية وهذا يتوافق مع الكثير من النتائج التي توصلت اليها الدراسات في كون التفاعل باعث للحرارة [13].

جدول(7) يبين تأثير المادة المازة على النسبة المؤية للامتزاز لجميع المبيدات الممتزة عند درجة حرارة 298K وعند الدالة الحامضية الطبيعية لكل مبيد وباستخدام وزن 0.1g لكل المواد المازة (الطين والفحم المنشط) وبتركيز ثابت لجميع المبيدات $5\times10^{-4}mol.dm^{-3}$

0.1g	Adsorption %			
	FRT	DDT	TRF	SER
الفحم منشط	89	60	68	70
الطين	86	28	66	44

تشير النتائج الموضحة في الجدول السابق الى النسبة المئوية لامتزاز المبيدات على الفحم المنشط اعلى من النسبة المئوية للامتزاز على الطين وهذا يعود الى امتلاك الفحم المنشط المسامات الاكثر والمساحة السطحية الاكبر وهذا مايجعلة افضل واكفئ في عملية المعالجة والتخلص من المبيدات السامة ومعالجتها وتقليل من مخاطرها.

جدول(8) تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لأمتزاز المبيدات بتركيز $3\times10^{-4}mol.dm^{-3}$ عند درجة حرارة 298K وعند وزن فحم منشط 0.1غم ولجميع المبيدات المدروسة

نوع المبيد	pH		
	Natural	4	9
TRF	93.3 % (6.4)#	95.6 %	92%
SER	66.6 % (6.00)#	67.3%	63.3%
FRT	88.2 % (6.72)#	89%	84%
DDT	65.6 % (5..3)#	63.4%	67.7%

جدول(9) تأثير الدالة الحامضية على النسبة المئوية لأمتزاز المبيدات بتركيز $3\times10^{-4}mol.dm^{-3}$ عند درجة حرارة 298K وعند وزن 0.1غم من الطين ولجميع المبيدات المستخدمة في الدراسة

نوع المبيد	pH		
	Natural	4	9
TRF	33.3% (6.4)#	35.5%	32%
SER	25.6 % (6.00)#	27.3%	20%
FRT	23% (6.72)#	25%	22%
DDT	29 % (5.3)#	27%	30%

:تعني الدالة الحامضية (pH) الطبيعية للمبيد المدروس

ومن خلال ملاحظة النتائج في الجدول اعلاه تبين ان النسبة المئوية للامتزاز تزداد في الوسط الحامضي لجميع المبيدات وتقل في الوسط

المتعادل وتكون اقل ما يمكن في الوسط القاعدي بأستثناء مبيد ال(DDT) الذي اظهر خلاف ذلك حيث تبين سبب ذلك يعود الى الاختلاف في الشحنه بين سطح المادة المازة الذي يكون سالب الشحنة وبين محلول المبيد مما يؤدي الى نقصانها في الوسط القاعدي وزيادتها في الوسط الحامضي

المصادر

1- حسين وحيد عزيز الكعبي (2015)" التنمية والتلوث". مجلة كلية التربية الاساسية للعلوم التربوية والإنسانية، مجلد 1، العدد19. ص107.

2 – دكس،(1990) " التلوث البيئي"، ترجمة: أ. د. كور كيس عبد آل آدم، وزارة التعليم العالي والبحثِ العلمي، جامعة البصرة، دار الحكمة.

3- J .D .Buckle y(2000), eta l., Journa l of Chem., Vol .89, NO 11, PP. 15-21.

4- A. Goel and P. Aggarwal (2007)" The National Medical Journal of India, Vol. 20, No .4.

5– رنا شوقي عبد الرزاق الخفاجي (2006)"**دراسة مختبرية لسمية مبيد الدورسبان في بعض الجوانب الحياتية للنوع (-Crustacea Isopoda) porcelli0 Scaber** " اطروحة ماجستير، علوم حياة، جامعة بغداد.

6- W. Gerd.(1929)“ chemisorptions: An Experimental Approach” Univ of Erlangen, Nuremberg, west Germany, pp. 22-35 .

7- K. Wanger and Z.S. Schul(2001) , ***J.Chem Eng.,*** 46. p.322

8- R.E. Grim(1980) "***Clay mineralogy***"., 2nd ed., Mc. Graw-Hill, New York , p. 31.

9- Grim. R.E. (1968) "Clay Mineralogy"2 edition Mc Craw-Hill, New York,P:31 .

10- Weaver, C.E. and Pollard, L. (1973), "The Chemistry of Clay Minerals", Elsevier, Amesterdam , P.131 .

11- Atasoy , A. D. ; Yesilnacar , M. I. and Sahin , M.O. (2013), *"Removal of Fluoride from Contaminated Ground Water Using Raw and Modified Bauxite" Bull Environ Contam Toxicol, 91, P.595–599.*

12- Lucas,S. and Cocero,J. (2003)"Study and modeling of furfural adsorption on active carbon under supercritical condition ", Available on E-Mail: Susana@19.Uva.es. Available on E-Mail: Susana@19.Uva.es.

13- Mubarak , M. I. (2016),"A Comparative Study of the Absorption of the Eucinus Dyes on the Surface of Wheat Peels and Dates Duck Residues", Master Thesis, *College of Education for Pure Sciences / Tikrit University, pp. 30-38*

اما بالنسبة لمبيد ال(DDT) فإن سبب تناقص النسبة المئوية للامتزاز في الوسط الحامضي وزيادتها في الوسط المتعادل والقاعدي يعزى الى تأثير المذيب المستخدم حيث تمث الاذابة في مذيب (الايثانول +الماء) وبنسبة حجمية (50%/50%V/V) ويعزى سبب ذلك الى التشابه في شحنات محلول المبيد مع شحنات المادة المازة

Study of adsorption of some of chemical pesticides on different adsorbed material surface

Abdul Rahman khudair AL-Taie , Idrees Shaban AL-Jbory

Department of Chemistry , College of Education and Pure Sciences , University of Tikrut , Tikrut , Iraq

Abstract

The study included the study of the adsorption of some chemical pesticides in their water solutions on the surfaces of some substances (activated charcoal and clay).

The study included the study of the factors affecting adsorption such as the time of contact and concentration, temperature and acid function. The study showed that activated charcoal has a high susceptibility to adsorption of pesticides and a high percentage Compared with the clay and the results were interpreted on the nature of the surface.

The effect of temperature on adsorption showed the results obtained by the equilibrium constant (K_{eq}) at different thermal degrees (298-338)K and the negative thermodynamic values of ($\Delta H°$) and ($\Delta G°$) that the adsorption process is heat-induced and automatically performed at equilibrium. Negative values ($\Delta S°$) indicate decreases as temperatures rise.