

## Laboratory Study to Determine the Optimal Conditions for Removing Dimethoate Pesticide from Water Using Nano-Ferrihydrite

Yasmin alkadasi\*  
Dr. Tareq Arraj\*\*  
Dr. Areej Adra\*\*\*


(Received 10 / 10 / 2025. Accepted 15 / 2 / 2026)

### □ ABSTRACT □

This study presents a laboratory investigation on the removal of the organophosphorus pesticide Dimethoate from water using nano-ferrihydrite as a low-cost and effective adsorbent. The optimal conditions for dimethoate removal were examined by ferrihydrite including (effects of contact time, pH, and initial pesticide concentration). Adsorption isotherms and models were also analyzed.

Results showed that the equilibrium was achieved after 24 hours at room temperature, with a maximum adsorption capacity of 97.93  $\mu\text{mol/g}$  using 0.01 g of ferrihydrite per 10 ml of 300  $\mu\text{mol/L}$  Dimethoate solution at pH 6.74. The adsorption data were fitted to nonlinear isotherm models, including the Data Langmuir, Freundlich, and Langmuir- Freundlich models. The adsorption process was found to follows Langmuir-Freundlich model, suggesting that the adsorption mechanism involving both homogeneous and heterogeneous surface interactions.

**Keywords:** Dimethoate, ferrihydrite, adsorption, Langmuir – Freundlich.

**Copyright**  :Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

\* Master student - Higher Institute of Environmental Research - Latakia University (Formerly Tishreen) – Lattakia –Syria. [yasminalkadasi93@gmail.com](mailto:yasminalkadasi93@gmail.com)  
[yasmin.j.alqadasi@latakia-univ.edu.sy](mailto:yasmin.j.alqadasi@latakia-univ.edu.sy),

\*\* Assistant Professor- Higher Institute of Environmental Research - Lattakia University (Formerly Tishreen) – Lattakia -Syria. [arrajtareq@yahoo.com](mailto:arrajtareq@yahoo.com)

\*\*\* Assistant Professor- Higher Institute of Environmental Research - Lattakia University (Formerly Tishreen) – Lattakia -Syria. [areejadra@gmail.com](mailto:areejadra@gmail.com)

## دراسة مخبرية لتحديد الشروط المثلى لإزالة مبيد الدايثوات من المياه بواسطة الفيرهيدريت النانوي

ياسمين القدسي\* 

د. طارق عراج\*\*


د. أريج عدرة\*\*\*

(تاريخ الإيداع 10 / 10 / 2025. قبل للنشر في 15 / 2 / 2026)

### □ ملخص □

يتناول هذا البحث دراسة مخبرية لإزالة مبيد الدايثوات الفوسفوري العضوي من المياه باستخدام الفيرهيدريت النانوي كمادة مازة فعالة منخفضة التكلفة، حيث تمت دراسة الشروط المثلى لإزالة الدايثوات بواسطة الفيرهيدريت (زمن التماس - تأثير تغير الـ pH - تأثير تغير التركيز الابتدائي للمبيد)، هذا بالإضافة إلى دراسة منحنى الامتزاز ونموذج الامتزاز. بينت النتائج أن زمن التوازن يحدث عند (24 h) وذلك عند قيمة (pH = 6.74)، وكانت أفضل سعة امتزاز (97.93  $\mu\text{mol/g}$ ) أي (22.45 mg/gr) عند استخدام كتلة من الطور الصلب (الفيرهيدريت) قدرها (0.01 g) لكل (10 ml) من محلول الدايثوات بتركيز (300  $\mu\text{mol/l}$ ) بدرجة حرارة المخبر  $25^\circ\text{C}$ ، كما تمت معالجة البيانات الناتجة عن منحنيات الامتزاز وفق كل من النماذج غير الخطية التالية: لانغموير، فريندلش، لانغموير-فريندلش، وتبين أن عملية الامتزاز تحدث وفق نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي وبالتالي يحدث الامتزاز عبر آلية تجمع بين الامتزاز المتجانس وغير المتجانس.

**الكلمات المفتاحية:** الدايثوات، الفيرهيدريت، امتزاز، لانغموير-فريندلش.

حقوق النشر  : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب

الترخيص CC BY-NC-SA 04

\* طالبة ماجستير - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا  
[yasminalkadas93@gmail.com](mailto:yasminalkadas93@gmail.com)

\*\* مدرس - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا  
[arrajtareq@yahoo.com](mailto:arrajtareq@yahoo.com)

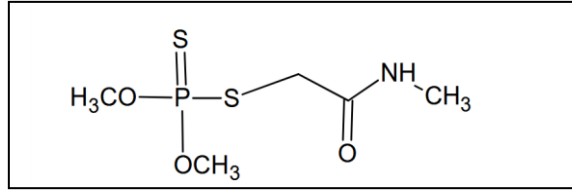
\*\*\* مدرس - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا  
[areejadra@gmail.com](mailto:areejadra@gmail.com)

**مقدمة:**

أدت الحاجة لتوفير الغذاء، نتيجة النمو السكاني المتزايد في العالم، إلى استخدام المبيدات المختلفة لإنتاج كمية كافية من المحاصيل وزيادة الإنتاج الزراعي، حيث يعتمد إنتاج ثلث المحاصيل الزراعية عالمياً عليها. كل عام يتم رش 4.5 مليون طن من المبيدات في البيئة ولكن 1% منها فقط تصل إلى الآفة المستهدفة [1] استعملت هذه المبيدات لحماية المحاصيل الزراعية من الآفات والأمراض والحشرات الضارة، وهي تعد وسيلة فعالة للتخلص من الآفات لكنها لا تلحق الضرر بالآفات المستهدفة فقط وإنما تسبب أضراراً كبيرة على الكائنات غير المستهدفة بما في ذلك الإنسان [2]. ساهم الاستخدام العشوائي المكثف وغير المناسب للمبيدات الحشرية في عواقب وخيمة وضرراً لا يقتصر فقط على جودة الغذاء وإنما كذلك على الصحة وعلى النظام البيئي بأكمله نتيجة تلوث المياه والتربة والمنتجات الزراعية [3].

تعد المبيدات الفوسفورية العضوية (Organophosphorus pesticides (OPPs) الأكثر استخداماً في العالم حيث تبلغ نسبة مبيعاتها عالمياً حوالي 34% من مبيعات المبيدات الحشرية [4]، وهي من المركبات المثبطة لأنزيم أستيل كولين استيراز وبالتالي تراكم الأنزيم في المشابك العصبية مسبباً تشنجاتاً فائقة لمستقبلات الأستيل كولين استيراز، بهذه الآلية تمارس هذه المبيدات سميتهما على الحشرات وتتسبب في قتلها، كما أنها تؤثر على الثدييات بنفس الطريقة مما يعرض الإنسان لخطر كبير. تنتقل مبيدات (OPPs) إلى البيئة من خلال رشها على المحاصيل الزراعية، وتصل إلى البيئة المائية عن طريق مياه الصرف الزراعي، والجريان السطحي والتخلص المباشر من النفايات وسوء إدارة مخزون المبيدات المنتهية الصلاحية، ونظراً لأنها مواد سامة على البشر والبيئة الأمر الذي يجعل من معالجة المياه الملوثة ضرورة للتخفيف من أثارها السلبية [5]. يؤدي الاستعمال غير المناسب والتعرض لها على نطاق واسع إلى مشاكل صحية خطيرة على الإنسان، حتى أنه يؤدي بشكل مباشر أو غير مباشر إلى الوفاة [6].

يعد مبيد الدايمثوات [O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate] ذو الصيغة الموضحة في الشكل [1] من أكثر المبيدات الفوسفورية العضوية (OPPs) استعمالاً في البيئة، ويستعمل بشكل كبير في القضاء على الآفات نظراً لفعاليتها العالية. تم إدخاله عام 1956 واستخدامه في بلدان كثيرة على مجموعة كبيرة من المحاصيل لمكافحة الحشرات الثاقبة والماصة مثل المن والذبابة البيضاء والترس وغيرها [7]. يؤثر المبيد الحشري جهازياً بالملامسة، كما يمكن أن يسبب العديد من الآثار الضارة والمزمنة على جسم الإنسان مثل الطفرات الوراثية والسرطانات واضطرابات الجهاز العصبي الناجمة عن تثبيط نشاط أنزيم أستيل كولين استيراز [8]. أظهرت نتائج الدراسة التي أجريت في قرية برج اسلام في محافظة اللاذقية لتحديد تراكيز الأثر المتبقي لمبيد الدايمثوات والديكلوروفوس في المياه السطحية والجوفية أن أعلى تركيز الدايمثوات بلغ (40.587ppb) [9]، وهو أعلى من التركيز المسموح به (0.1 ppb) [10].



الشكل (1): الصيغة الكيميائية لمبيد الدايمثوات.

يعد الامتزاز أحد التقانات المستخدمة بشكل أساسي لإزالة المبيدات من الماء، وهي تتفوق على التقانات الكيميائية والفيزيائية الأخرى لإمكانية إعادة استخدام المياه والتكلفة الأولية الأقل ومرونتها وبساطة تصميمها [3]. ركزت الدراسات الحالية على استخدام مواد مازة مختلفة في المعالجة بواسطة المركبات النانوية (التحفيز الضوئي، التحلل، الامتزاز) لتنقية المياه من المبيدات [11] OPPs، وذلك بسبب مزاياها المتعددة كمساحة السطح النشط المرتفع والفاعلية السطحية وهذا ما أكدته دراسة [2]. تم استعمال أكاسيد الحديد النانوية مؤخراً بشكل متزايد لمعالجة التربة والمياه السطحية والجوفية الملوثة بالمعادن الثقيلة والمبيدات والأدوية لما لها من قدرة ادمصاص عالية [12]. الفيريهيدريت النانوي (Ferrihydrite) هو عبارة عن أكسي هيدروكسيد الحديد الثلاثي يملك الصيغة  $(Fe_5HO_8.4H_2O)$ ، بنيته معقدة وحديثاً تم اعتماد نموذج خاص ببنيته، حيث تم اقتراح أن الفيريهيدريت يحتوي قليلاً من الفجوات أو الفراغات، وحوالي 20% من الحديد الذي يتواجد بمواقع رباعي السطوح (تتراهيدرون)  $(FeO_4)$  و80% بمواقع ثماني السطوح (أوكتاهيدرون)  $(FeO_6)$  [13]. يتميز ببنيته الأمورفية وهو ذو حبيبات دقيقة جداً من رتبة النانومتر (2-6 nm)، ويتوافر بكثرة في الطبيعة ويترسب في الوسط المائي عند الأكسدة السريعة للحديد الثنائي  $Fe^{2+}$  إلى حديد ثلاثي  $Fe^{3+}$  أو في حال التعادل السريع للوسط الحامضي، هذا بالإضافة إلى فعاليته العالية ومساحة سطحه النوعية الكبيرة والتي تتراوح بين  $(200 - 600 m^2/g)$  [14]، يعد من أهم أكسي هيدروكسيدات الحديد الثلاثي المستخدمة في إزالة الملوثات من المياه لامتزاز العناصر الثقيلة مثل الكروم [15] أو الزرنيخ [16]، هذا بالإضافة إلى المبيدات [17].

## أهمية البحث وأهدافه:

### أهمية البحث

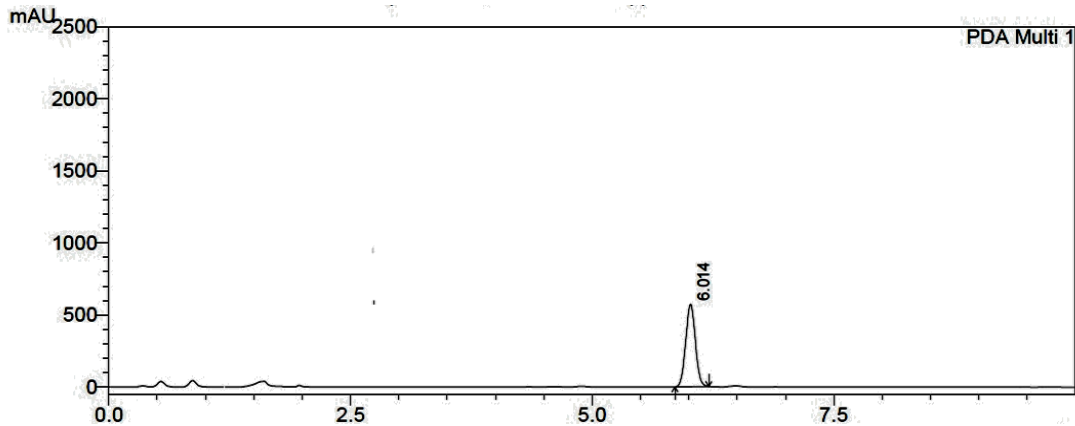
تعد المبيدات من الملوثات السامة التي تتراكم في البيئة، حتى أنها ترشح من التربة وتصل إلى المياه السطحية والجوفية. بسبب وجودها في المياه الطبيعية أثاراً ضارة ولو كانت موجودة بتركيز منخفضة، فهي تتحلل إلى منتجات ثانوية ثابتة وعالية السمية مقارنة بالمبيد الأصلي [18]، لذلك لا بد من إيجاد طرائق للتخلص منها وإزالتها. تأتي أهمية هذه الدراسة في استعمال الفيريهيدريت النانوي النقي المحضر مخبرياً وفق طرق مرجعية [15] في عملية الامتزاز كمادة مازة فعالة منخفضة التكلفة لإزالة مبيد الدايمثوات الموجود بتركيز أعلى من التركيز المسموح به في المياه.

### أهداف البحث:

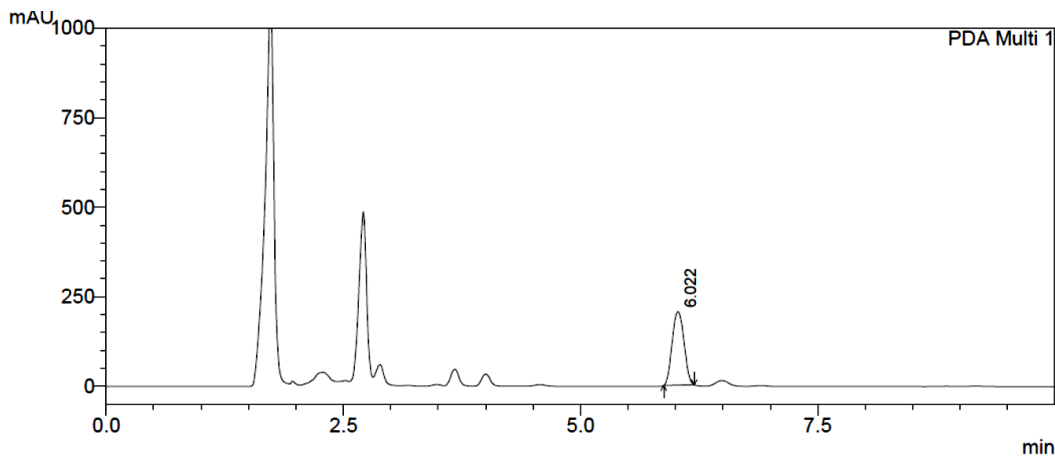
يهدف البحث إلى القيام بدراسة مخبرية لشروط امتزاز الدايمثوات الفوسفوري العضوي على سطح الفيريهيدريت النانوي لتنقية المياه من بقايا هذا المبيد، الشروط المدروسة هي:

1. دراسة تأثير (زمن التماس - تغير ال pH - تغير التركيز الابتدائي).
2. دراسة ايزوثيرم الامتزاز وتحديد نموذج الامتزاز الأنسب.





الشكل (2): كروماتوغرام يمثل ستاندر للدايمثوات عند تركيز (436.2 μMOL/L).



الشكل (3): كروماتوغرام يمثل تحليل إحدى عينات الدايمثوات بعد الامتزاز عندما كان التركيز البدائي (300 μMOL/L).

تم تحديد إيزوثيرم الامتزاز لكل من معادلات الامتزاز العملية غير الخطية المدروسة (لانغموير، فريندلش، لانغموير-فريندلش)، من خلال رسم الخطوط البيانية لسعات الامتزاز العملية بتابعية التركيز المتبقي ومقارنتها مع الخطوط البيانية لسعة الامتزاز النظرية، حيث تم حساب سعة الامتزاز وفق المعادلة:

$$q = (C_i - C_e) * \frac{V}{m} \quad \text{المعادلة (1) ---}$$

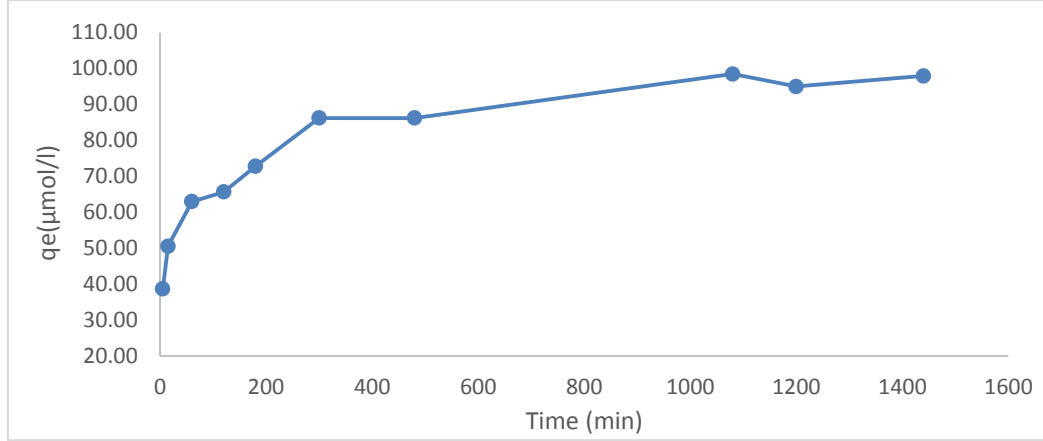
$C_i$ : التركيز الابتدائي للدايمثوات (μmol/l).  
 $C_e$ : التركيز المتبقي للدايمثوات (μmol/l).  
 $V$ : حجم الطور السائل (L).  
 $m$ : كتلة الطور الصلب (gr).

## النتائج والمناقشة:

### 1. تحديد زمن التماس:

تم تحضير عينات من محلول الدايمثوات بتركيز ( $C_i = 300 \mu\text{mol/l}$ ) وحجم ( $V = 10\text{ml}$ )، حيث تم وضعها في أنابيب زجاجية سعتها (15 ml)، ثم تمت إضافة ( $m = 0.01\text{ g}$ ) من الفيروهيديريت النانوي النقي لكل أنبوب

من الأنابيب ووضعت في المحرك الدوراني على زمن التماس الخاص بكل عينة بدءاً من (5 min) حتى (24 h). تم ترشيح العينات بعد الانتهاء وتم تحديد تركيز الدايثوثات المتبقي والاستفادة منه في حساب سعة الامتزاز ورسم المنحني البياني الذي يمثل العلاقة ما بين تغير سعة الامتزاز وزمن التماس الممثل كما هو مبين في الشكل (4).



الشكل (4): تغير سعة الامتزاز بدلالة زمن التماس.

( $C_i = 300 \mu\text{mol/l}$ ,  $\text{pH} = 6.74$ ,  $V = 10 \text{ml}$ ,  $m = 0.01 \text{gr}$ )

يلاحظ من الشكل (4) ازدياد قيم سعة الامتزاز بازدياد الزمن بسبب توافر المواقع النشطة على سطح الفيروهيديريت، نتيجة امتلاء هذه المواقع حتى الوصول إلى التوازن بعد (300min) أي بعد (5h)، مقارنة مع تزايد بسيط في سعة الامتزاز حتى (24 h)، وبما أنه لم يكن هناك اختلاف كبير بين ساعات الامتزاز تم اعتماد زمن التوازن عند (1440 min) أي (24 h) في التجارب اللاحقة.

يبين الجدول (2) قيم تغيرات سعة الامتزاز لمبيد الدايثوثات عند التركيز (300 μmol/l) على سطح الفيروهيديريت الناتجة عند دراسة زمن التماس.

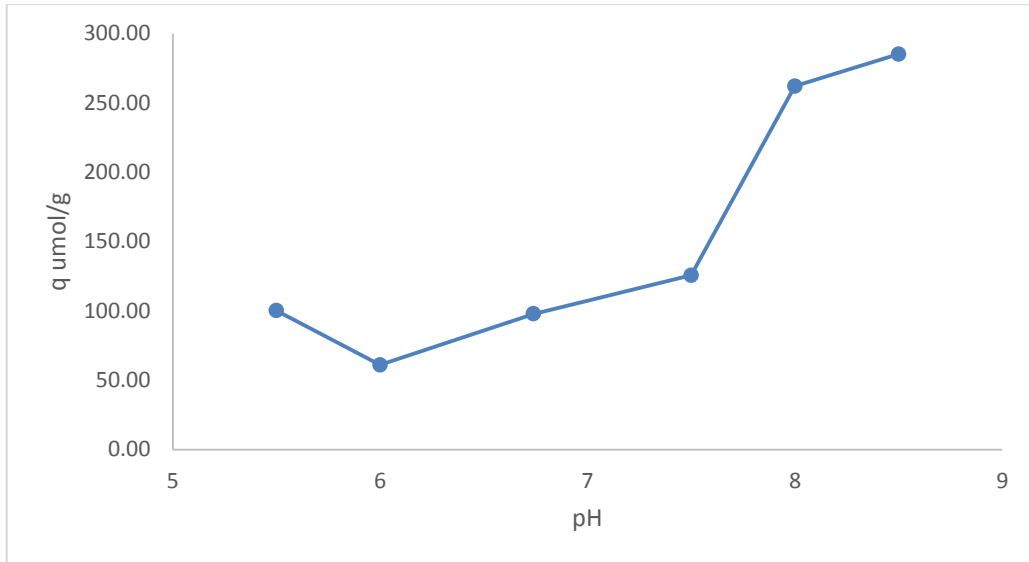
الجدول 2: تغيرات سعة امتزاز الدايثوثات على الفيروهيديريت النقي كتابع لزمن التماس.

سعة الامتزاز (μmol/g)	الزمن (min)
38.70	5
50.55	15
62.99	60
65.66	120
72.80	180
86.22	300
86.22	480
98.46	1080
95.01	1200
97.93	1440

## 2. تأثير قيم pH الوسط:

تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني (pH) عند تركيز ابتدائي للدايثوثات (300 μmol/l) وحجم (10 ml) بإضافة كمية من الفيروهيديريت قدرها (0.01g). تم تحضير عدة عينات من محلول الدايثوثات عند قيم pH مختلفة تم تعديلها باستخدام محاليل (NaOH) و (HCl) بتركيز (0.1 M) لكل منهما، تُركت عينة واحدة تمثل قيمة pH محلول الدايثوثات عند التركيز السابق وهي قيمة pH الموافقة لـ (pH = 6.74). تم ضبط المحاليل عند قيم

(5) حيث أجريت تجارب الامتزاز وفق الشروط السابقة وبعد مرور (24 h) ثم تم تحليل العينات وتحديد تركيز الدايمثوات المتبقي لحساب سعة الامتزاز عند كل قيمة لـ pH، لتحديد أفضل قيمة تكون عندها أعلى سعة امتزاز. تم رسم المنحني البياني الذي يمثل العلاقة بين تغير سعة الامتزاز بدلالة pH المحلول كما هو مبين في الشكل (5).



الشكل (5): تغير سعة الامتزاز بدلالة pH المحلول.

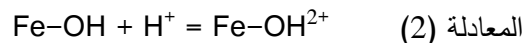
(Ci= 300μmol/l, t=24h, V=10ml, m=0.01gr)

يمثل الجدول (3) التالي قيم ساعات الامتزاز الموافقة لكل قيمة من قيم pH المدروسة عندما يكون تركيز الدايمثوات مساوياً (300 μmol/l).

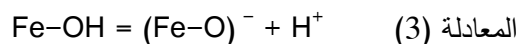
الجدول 3: تأثير درجة الحموضة في سعة امتزاز الدايمثوات على الفيرهيديريت النانوي النقي.

سعة الامتزاز (μmol/g)	pH
Dim( 300 μmol/l)	
100.13	5.5
61.05	6
97.85	6.74
125.65	7.5
262.05	8
285	8.5

تتأثر الشحنة السطحية للفيرهيديريت عند تغير قيمة الـ pH، فعند تناقص قيمة الـ pH أي في الوسط الحمضي، تلتقط مجموعة الهيدروكسيل -OH بروتون  $H^+$  وتكتسب شحنة موجبة ويصبح السطح موجب الشحنة:



أما في الوسط القلوي فإن مجموعة الهيدروكسيل  $OH^-$  تفقد بروتوناً  $H^+$  وتكتسب شحنة سالبة فيصبح السطح سالب الشحنة:

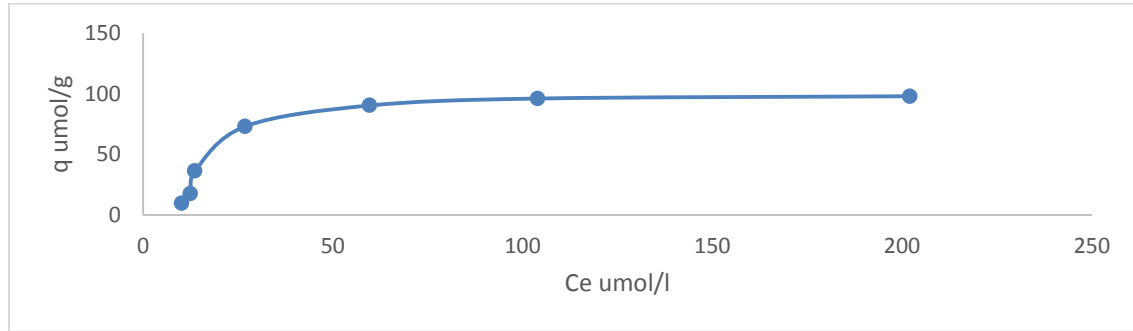


يمكن أن يكون السطح متعادل الشحنة وهذا يتوافق مع درجة pH معينة لكل مركب وتسمى نقطة الشحنة الصفرية (point zero charge (pzc)، إن قيمة الـ pH للفيهريدريت النانوي النقي المستخدم التي يكون عندها سطحه متعادل الشحنة هي  $pH_{pzc}=7.3$  [15]. يعد مبيد الدايثوثات مستقراً نسبياً في الأوساط المائية عند قيم pH من 2 إلى 7.5، ويتحلل بسرعة في المحاليل القلوية، حيث تتراوح أعمار النصف للدايثوثات في الماء من 8 إلى 18 h إلى 8 أسابيع [20]. لوحظ أن أفضل قيمة حموضة يحدث فيها امتزاز للمبيد على سطح الفيهريدريت هي  $pH = 6.74$  وتكون سعة الامتزاز عندها  $(97.85 \mu\text{mol/g})$ . يعزى ذلك إلى تكوين معقدات على السطح الداخلي، حيث ترتبط المجموعات الوظيفية للدايثوثات مباشرة مع ذرات الحديد على سطح الفيهريدريت، وهو ما يتوافق مع دراسة لمبيد فوسفوري آخر هو الغليفوسات على سطح الفيهريدريت [21]، ونلاحظ أن سعة الامتزاز للدايثوثات تزداد بعد هذه القيمة كلما ارتفعت قيمة القلوية بسبب حدوث انحلال للدايثوثات يعود لانخفاض ثباتيته وتسارع تحلله في الوسط القلوي [7].

### 3. دراسة تأثير التركيز البدائي لمبيد الدايثوثات وتحديد نموذج الامتزاز:

تمت دراسة تأثير تراكيز بدائية مختلفة للدايثوثات على عملية الامتزاز عند  $pH=6.74$ ، في درجة حرارة المخبر ولمدة 24 h، وكمية من الفيهريدريت قدرها (0.01 g)، وحجم كلي قدره (10 ml) ثم قمنا بعملية الترشيح وتحليل التركيز المتبقي للدايثوثات بواسطة جهاز الـ HPLC وحساب سعة الامتزاز.

رُسم إيزوثيرم الامتزاز وهو العلاقة بين تركيز التوازن  $C_e$  ( $\mu\text{mol/l}$ ) وسعة الامتزاز  $q$  ( $\mu\text{mol/g}$ ). يبين الشكل (6) تزايد سعة الامتزاز ( $q$ ) مع تزايد قيمة التركيز البدائي للدايثوثات ويرجع ذلك إلى زيادة تركيز المبيد في المحلول فتزداد احتمالية الاصطدام بالمواقع الفعالة على سطح الفيهريدريت تبعاً للقُدرة الامتزازية للفيهريدريت فتزداد الكمية الممتزة على واحدة الكتلة، ويزداد التركيز يتم إشغال المراكز الامتزازية وتزداد سعة الامتزاز إلى أن تصل إلى شبه استقرار نتيجة الأزداد الكبير للتركيز مقارنة بالمواقع الفعالة. وصلت قيمة سعة الامتزاز العظمى في الدراسة العملية إلى  $(q_{\max}=97.93 \mu\text{mol/g})$ ، حيث تم دراسة هذه الظاهرة وتحديد نموذج وآلية الامتزاز وذلك بتطبيق المعادلات على البيانات التي تم الحصول عليها من التجارب، ويوضح الجدول (4) نتائج دراسة تغيرات التركيز الابتدائي.



الشكل (6): العلاقة بين تركيز التوازن ( $C_e$ ) وسعة الامتزاز ( $q_e$ ).

$$(V=10\text{ml } m=0.01\text{gr } pH=6.74 \text{ t}=24\text{h } T=25)$$

الجدول 4: تغيرات سعة امتزاز الدايمثوات كتابع للتركيز المتبقي.

سعة الامتزاز $q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	التركيز المتبقي $C_e$ ( $\mu\text{mol/l}$ )	التركيز الابتدائي $C_i$ ( $\mu\text{mol/l}$ )
9.83	10.17	20
17.56	12.44	30
36.32	13.68	50
73.08	26.92	100
90.30	59.70	150
96.04	103.96	200
97.93	202.07	300

● معالجة بيانات الامتزاز:

تمت معالجة بيانات الامتزاز وفق مجموعة من النماذج الرياضية: تم الاعتماد على مجموعة المعادلات غير الخطية (لانغموير، فريندلش، لانغموير - فريندلش)، حيث تمت معالجتها باستخدام Solver Function بالقيمة الدنيا، المرفق ببرنامج (Microsoft Excel 2019).

1. نموذج لانغموير غير الخطي:

تستخدم معادلة لانغموير لوصف الامتزاز على السطوح المتجانسة، يعبر عن نموذج لانغموير وفق معادلة

غير خطية على النحو الآتي:

$$q(th) = q_{max} \frac{K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad \text{--- (4) المعادلة}$$

$q_{max}$ : السعة الامتزازية العظمى ( $\mu\text{mol/g}$ ).

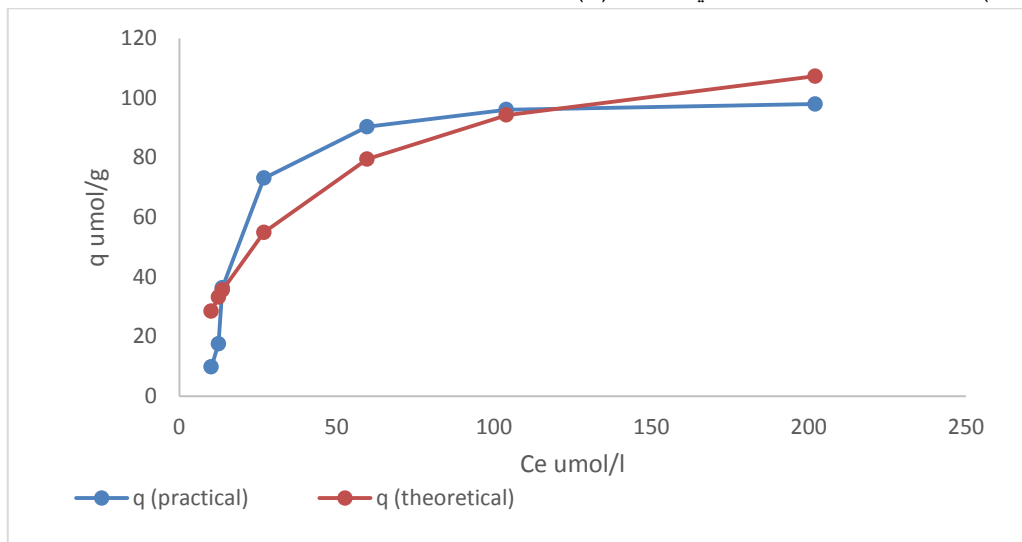
$C_e$ : تركيز المادة عند التوازن ( $\mu\text{mol/l}$ ).

$K_L$ : ثابت التوازن الامتزازي (ثابت لانغموير) وهو يعبر عن الألفة بين الماز والممتز.

$q(th)$  هي سعة الامتزاز النظرية، يتم إيجاد قيمة كل من الثابت  $K_L$  وقيمة  $q_{max}$ ، ثم يُرسم الخط البياني الممثل للعلاقة

بين سعة الامتزاز النظرية  $q(theoretical)$  وتركيز التوازن  $C_e$  ومقارنتها مع الخط البياني الممثل لسعة الامتزاز العملية

$q(practical)$  وتركيز التوازن  $C_e$  كما في الشكل (7):



الشكل (7): منحنى الامتزاز وفق نموذج لانغموير غير الخطي.

يوضح الجدول (5) قيمة التركيز المتبقي وكل من سعة الامتزاز النظرية الناتجة عن نموذج لانغموير غير الخطي وسعة الامتزاز العملية عند كل تركيز من التراكيز المدروسة.

الجدول 5 : قيم كل من  $C_e$  و  $q(\text{practical})$  و  $q(\text{theoretical})$

الناتجة عند دراسة نموذج لانغموير غير الخطي.

$C_e$ $\mu\text{mol/l}$	$q(\text{practical})$ $\mu\text{mol/g}$	$q(\text{theoretical})$ $\mu\text{mol/g}$
10.169	9.831	28.492
12.443	17.557	33.180
13.678	36.322	35.543
26.915	73.085	54.912
59.700	90.300	79.497
103.961	96.039	94.246
202.072	97.928	107.279

2. نموذج فريندلش غير الخطي:

يفترض نموذج فريندلش عدم تجانس المراكز الامتزازية من الناحية الطاقية، ويعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$q(th) = K_f C_e^n \quad \text{--- (5) المعادلة}$$

$K_f$  و  $n$  ثوابت فريندلش،  $K_f$  يرتبط بالسعة الامتزازية للمادة المازة، وأما  $n$  فيعبر عن قوة الامتزاز أثناء حدوث العملية

الامتزازية ويختلف ذلك باختلاف القيم كما يلي:

$n=1$ : يبين أن توزع الأيونات الممتزة بين الطورين السطحي والحجمي مستقلا عن التركيز.

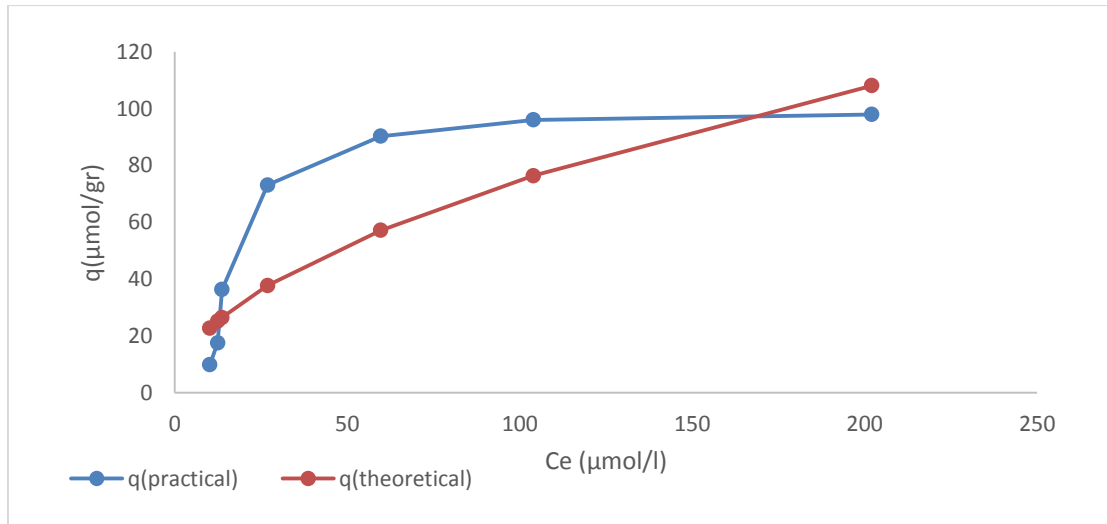
$n>1$ : يشير إلى حدوث الامتزاز على المراكز مختلفة القدرة الامتزازية.

$n<1$ : يعبر عن حدوث الامتزاز بشكل طبيعي.

تمثل  $q(th)$  سعة الامتزاز النظرية، حيث يتم حسابها بعد إيجاد قيمة كل من  $K_f$  و  $n$ ، ثم نقوم برسم الخط البياني الممثل

للعلاقة بين سعة الامتزاز النظرية  $q(\text{theoretical})$  وتركيز التوازن  $C_e$  ومقارنتها مع الخط البياني الممثل لسعة الامتزاز

العملية  $q(\text{practical})$  وتركيز التوازن  $C_e$  كما في الشكل (8):



الشكل (8): منحنى الامتزاز وفق نموذج فريندلش غير الخطي.

فيما يلي الجدول (6) يوضح قيمة التركيز المتبقي وكل من سعة الامتزاز النظرية الناتجة عن نموذج فريندلش غير الخطي وسعة الامتزاز العملية عند التراكيز المدروسة.

الجدول 6: قيم كل من  $C_e$  و  $q(\text{practical})$  و  $q(\text{theoretical})$

الناتجة عند دراسة نموذج فريندلش غير الخطي.

$C_e$ $\mu\text{mol/l}$	$q(\text{practical})$ $\mu\text{mol/g}$	$q(\text{theoretical})$ $\mu\text{mol/g}$
10.169	9.831	22.669
12.443	17.557	25.189
13.678	36.322	26.466
26.915	73.085	37.694
59.700	90.300	57.153
103.961	96.039	76.366
202.072	97.928	108.070

3. نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي:

يصف نموذج لانغموير-فريندلش توزيع طاقة الامتزاز على السطح غير المتجانس للمادة المازة، فعند التركيز المنخفض للامتزاز يصبح هذا النموذج هو نموذج فريندلش، بينما عند التركيز العالي للامتزاز يصبح هذا النموذج نموذج لانغموير:

$$q_e = q_{max} * \frac{(K_{lf} * C_e)^n}{1 + (K_{lf} * C_e)^n} \text{ --- المعادلة (6)}$$

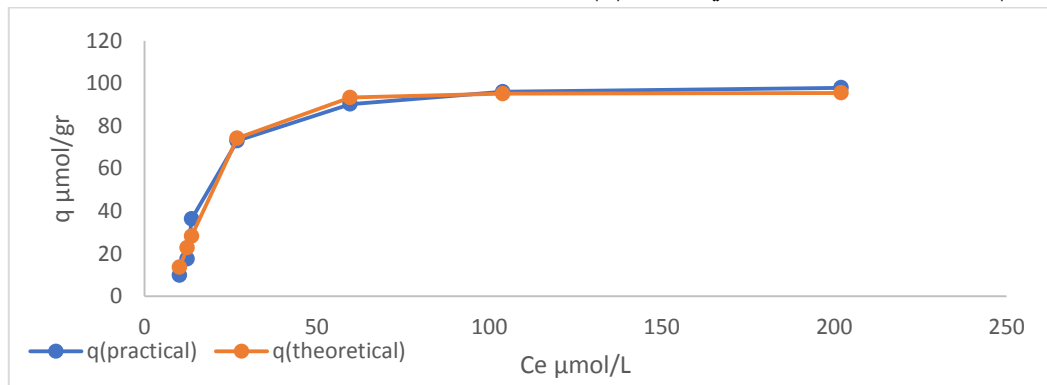
$q_e$ : سعة الامتزاز عند التوازن ( $\mu\text{mol/gr}$ ).

$C_e$ : تركيز المادة عند التوازن ( $\mu\text{mol/l}$ ).

$q_{max}$ : سعة الامتزاز العظمى ( $\mu\text{mol/gr}$ ).

$K_{LF}$ : ثابت لانغموير-فريندلش ( $l/\mu\text{mol}$ ).

تم حساب قيمة كل من  $K_{lf}$  و  $n$  ومن ثم حساب سعة الامتزاز النظرية  $q(\text{th})$ ، ورسم الخط البياني الممثل للعلاقة بين سعة الامتزاز النظرية  $q(\text{theoretical})$  وتركيز التوازن  $C_e$  ومقارنتها مع الخط البياني الممثل لسعة الامتزاز العملية  $q(\text{practical})$  وتركيز التوازن  $C_e$  كما في الشكل (9):



الشكل (9): منحنى الامتزاز وفق نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي.

يعطي الجدول (7) قيمة التركيز المتبقي وسعة الامتزاز النظرية الناتجة عن نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي المحسوبة وسعة الامتزاز العملية الناتجة عند كل تركيز من التراكيز المدروسة.

الجدول(7): قيم كل من  $C_e$  و  $q$  (practical) و  $q$  (theoretical)

الناتجة عند دراسة نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي.

$C_e$ $\mu\text{mol/l}$	$q$ (practical) $\mu\text{mol/g}$	$q$ (theoretical) $\mu\text{mol/g}$
10.169	9.831	13.637
12.443	17.557	22.762
13.678	36.322	28.278
26.915	73.085	74.247
59.700	90.300	93.343
103.961	96.039	95.167
202.072	97.928	95.517

فيما يلي يوضح الجدول (8) مقارنة بين نتائج قيم كل من الثوابت الخاصة بنماذج الامتزاز غير الخطية لكل من لانغموير و فريندلش ولانغموير -فريندلش لتوضيح كيفية تمثيلها لسلوك الامتزاز نظرياً، ومن ثم تقييم دقة وملاءمة كل نموذج منها مع النتائج العملية.

الجدول 8: يعطي قيم ثوابت كل من النماذج الخطية غير المدروسة.

لانغموير - فريندلش				فريندلش غير الخطي			لانغموير غير الخطي		
$q_{\text{max}}$ $(\mu\text{mol/g})$	K	n	$R^2$	Kf (l/g)	n	$R^2$	$q_{\text{max}}$ $(\mu\text{mol/g})$	Kl (l/g)	$R^2$
95.567	0.055	3.12	0.999	6.748	0.522	0.991	125.6993	0.0288	0.997

مما سبق نلاحظ أن نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي يتطابق بشكل أكبر من المنحنيات الأخرى مع منحنى سعة الامتزاز العملية. لوحظ عند مقارنة قيم معاملات الارتباط  $R^2$  للنماذج المدروسة أن معامل الارتباط لنموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي هو الأقرب إلى 1، أما عندما تكون قيمة  $n > 1$  فإن الامتزاز يتم على مواقع مختلفة القدرة الامتزازية، وبالتالي يمكن القول إن امتزاز مبيد الدايثوثات على سطح الفيروهيديريت النانوي النقي يتبع نموذج الامتزاز لانغموير-فريندلش غير الخطي والذي يفترض أن الامتزاز يحدث عبر آلية تجمع بين الامتزاز المتجانس وغير المتجانس، وقد وصلت سعة الامتزاز العظمى نظرياً إلى  $(95.6 \mu\text{mol/g})$  وهو ما يقارب جداً سعة الامتزاز العظمى العملية والتي هي  $(97.93 \mu\text{mol/l})$ .

فيما يلي يعرض الجدول (9) الدراسات السابقة حول امتزاز مبيدات فوسفورية عضوية على أسطح مختلفة من الأطوار الصلبة للمقارنة مع الدراسة الحالية. بهدف إبراز أوجه التشابه والاختلاف، وكفاءة الامتزاز عبر أنواع مختلفة من الأسطح الصلبة.

الجدول (9): مقارنة بين أنواع مختلفة من الأطوار الصلبة وقدرتها على إزالة بعض المبيدات الفوسفورية العضوية.

المادة المازة	مساحة السطح النوعي $\text{m}^2/\text{g}$	المادة الممتزة	نموذج الامتزاز	$q_{\text{max}}$	المرجع
الفيروهيديريت النقي	200-600	الدايثوثات	لانغموير-فريندلش	$95.57 \mu\text{mol/g}$	الدراسة الحالية
GEH@104 (أكاغانبييت)	350	الغليفوسات	لانغموير المضاعفة	$145 \mu\text{mol/g}$ $855 \mu\text{mol/g}$	[17]

[21]	0.65 mmol/g	لانغموير	الغليفوسات	650	الفيريدريت المجمع (AFh)
	2.03 mmol/g	لانغموير		280	فيريدريت المشتت (DFh)
[22]	12.91 mg/g	لانغموير	الديازينون	-----	الفيريدريت
	23.2 mg/g	لانغموير			فيريدريت مدعم بالغرافين
[23]	25.51 µg/g n=2.06	فريندلش	الدايمثوات	10.79	تربة زراعية يونانية
[24]	483.18 µg/Kg n=0.92	فريندلش	الدايمثوات	-----	تربة من وادي الأردن

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات

- أظهرت نتائج الدراسة أن الفيريدريت النانوي يعتبر مادة فعالة لامتنزاز مبيد الدايمثوات من المحاليل المائية، حيث أن سعة الامتنزاز العظمى للمبيد على سطح الفيريدريت بلغت  $97.93 \mu\text{mol/g}$  عند تركيز  $300 \mu\text{mol/l}$  بعد مرور 24 h من التماس.
- تم تحديد درجة الحموضة المثلى للامتنزاز وكانت  $\text{pH}=6.74$ ، مما يشير إلى أن الامتنزاز يحدث في بيئة قريبة من الحموضة المتوسطة.
- أظهرت النتائج أن نموذج لانغموير-فريندلش غير الخطي هو الأكثر توافقاً مع البيانات العملية، مما يعني أن الامتنزاز يتبع آلية معقدة تجمع بين خصائص نموذج لانغموير (الذي يفترض امتزازاً أحادي الطبقة) ونموذج فريندلش (الذي يأخذ بعين الاعتبار التوزيع غير المتجانس للطاقة السطحية).
- يمكن الاستفادة من هذه النتائج في تطبيقات تنقية المياه، حيث يظهر الفيريدريت فعالية كبيرة لاستخدامه في إزالة المبيدات الفوسفورية العضوية وغيرها من التطبيقات البيئية المتعلقة بمعالجة الملوثات.

### التوصيات:

- إجراء دراسة مخبرية لامتنزاز مبيد الدايمثوات على سطح الفيريدريت الألمنيومي المحسن لاحتمال تحسن سعة الامتنزاز.
- إمكانية استخدام الفيريدريت النقي لإزالة الدايمثوات من مياه الصرف الزراعي.
- الاستمرار بمثل هاذ النوع من الدراسات لإزالة أنواع أخرى من المبيدات باستخدام الفيريدريت النانوي.

## References:

- [1] W. Zhang, F. Jiang, J. Ou, "Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus," Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, 1(2), 125-144, (2011).
- [2] T. Momic, T. Pašti, T. Bogdanovic, U. Vodnik, V. Mrakovic, A. RakoIevic, Z. et al., "Adsorption of Organophosphate Pesticide Dimethoate on Gold Nanospheres and Nanorods," Journal of Nanomaterials, (2016).
- [3] T. Ahmad, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, "Review," Journal of Environmental Science and Health, Part C, 28, 231–271, (2010).

- [4] L.-F. Alfonso, G.-V. German, M. del Carmen, P.-C. Hossein, G., "Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan," *Chemosphere*, 166, 292-299, (2017).
- [5] M. Dehghani, Sh. Ahmadi, S. Ghosh, et al., "Sustainable remediation technologies for removal of pesticides as organic micro-pollutants from water environments: A review," *Applied Surface Science Advances*, 19, (2024).
- [6] M. Bilal, H. Iqbal, D. Barceló, "Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems," *Science of the Total Environment*, 695, 133896, (2019).
- [7] A. Van Scoy, A. Pennell, X. Zhang, "Environmental Fate and Toxicology of Dimethoate," 237, (2016).
- [8] J. Lu, Z. Cui, X. Deng, Z. Liang, Sh. Chai, et al., "Rapid degradation of dimethoate and simultaneous removal of total phosphorus by acid-activated Fe(VI) under simulated sunlight," *Chemosphere*, 258, (2020).
- [9] T. Arraj, A. Kara Ali, A. Hawaat, "Determination of the concentrations of the organophosphorous pesticide Dichlorovos in surface and ground waters in the Burj Islam-Lattakia area," *Tartous University Journal for Research and Scientific Studies*, 7(1), (2023). (in Arabic)
- [10] C. T. A. Moermond, P. L. A. van Vlaardingen, J. H. Vos, E. M. J. Verbruggen, "Environmental risk limits for dimethoate," *National Institute for Public Health and the Environment*, (2008).
- [11] K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, E. Kaprara, et al., "Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review," *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1-24, (2016).
- [12] L. Cusioli, H. Quesada, M. Barbosade de Andrade, et al., "Application of a novel low-cost adsorbent functioned with iron oxide nanoparticles for the removal of triclosan present in contaminated water," *Microporous and Mesoporous Materials*, 325, (2016).
- [13] M. Marc, L. Ehm, M. Antao, P. Lee, P. Chupas, G. Liu, D. Strongin, M. Schoonen, B. Phillips, J. Parise, "The structure of ferrihydrite, a nano crystalline material," *Journal of Science*, (2007).
- [14] A. Adra, G. Morin, G. Ona-Nguema, N. Menguy, F. Maillot, C. Casiot, et al., "Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage," *Environmental Science & Technology*, 47, 12784-12792, (2013).
- [15] A. Adraa, I. Raheb, D. Kussa Kahlil, "Determination of the Optimum Conditions for Hexavalent Chromium Removal Using Nano-Aluminum Ferrihydrite," *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies*, 44(4), (2022). (in Arabic)
- [16] A. Adra, G. Morin, G. Ona-Nguema, J. Brest, "Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for Arsenic Immobilization After Neutralization of Acid Mine Drainage," *Applied Geochemistry, France*, (2015).
- [17] T. Arraj, J. L. Bersillon, G. Echevarria, "Conception d'un système d'élimination du drainage agricole," *Thèse de doctorat, Université de Lorraine*, (2015).
- [18] E. Behrami, V. Avdiu, "Cleaning of Pesticide-Contaminated Water Using Natural Clays," *Journal of Ecological Engineering*, 24(6), 13-24, (2023).
- [19] H. Nasser, T. Arraj, D. Ali, "Determination of Dimethoate and Dichlorovos Pesticides Residues in Greenhouses Soils in Burj Islam, Lattakia, Syria," *Journal of Chromatographic Science*, 47(2), 110-115, (2020).

- [20] M. Zaranyika, J. Mlilo, "Speciation and Persistence of Dimethoate in the Aquatic Environment: Characterization in Terms of a Rate Model that Takes Into Account Hydrolysis, Photolysis, Microbial Degradation and Adsorption of the Pesticide by Colloidal and Sediment Particles," *Journal of Sabinet*, 67, 233–240, (2014).
- [21] X. Li, P. Yang, W. Zhao, F. Guo, D. Jaisi, S. Mi, X. Wang, "Adsorption Mechanisms of Glyphosate on Ferrihydrite: Effects of Al Substitution and Aggregation State," *Environmental Science & Technology*, 57(38), 14384–1439, (2023).
- [22] X. Li, A. Elgarhy, M. Hassan, Y. Chen, G. Liu, "Removal of inorganic and organic phosphorus compounds from aqueous solution by ferrihydrite decoration onto graphene," *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 410, (2020).
- [23] M. Vagi, A. Petsas, M. Kostopoulou, Th. Lekkas, "Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90(3-6), 369-389, (2010).
- [24] M. Al Kuisi, "Adsorption of dimethoate and 2,4-D on Jordan Valley soils and their environmental impacts," *Environmental Earth Sciences*, 42, 666–671, (2002).