

# مقارنة امتزاز صبغة السفرانين (Safranin O) القاعدية من محاليلها المائية على سطحي السيليلوز النقي ونخالة الرز

\*رفاه محمد الشمري \*نصير جواد الزركاني \*\*حيدر محمد الشمري \*منصور كريم عبد علي

\*كلية العلوم /جامعة الكوفة \*\* كلية الصيدلة / جامعة الكوفة

## Abstract:-

This work include used simple behaviors to remove organic colors which has low –cost locally available by careless agriculture remains (Rice bran) and comparative with adsorption on pure cellulose. in my previous research ,two colors of basic dye(N.R.,M.B.) were removed from aqueous solution on rice brine surface only .in this work ,comparative study was accrued about colors removal of stains on rice brine and cellulose surface.Adsorption process were occurred at different temperatures (20 ,30 ,40 ,50 ) C° in order to measure . the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , $\Delta S^\circ$  ).The Adsorption were repeated at different acidity of solution PH=(3,7,10) at stand temperatures (20) C° .Study results showed good adsorption capacity for rice bran against ( Safranin O) compare pure cellulose . Adsorption isotherms of safranin O dye obeyed Langmuir adsorption isotherms indicating the homogeneity of pure cellulose and rice bran . From the thermodynamic parameter values showed adsorption of pure cellulose and rice bran is endothermic process the adsorption enhanced increasing by increasing Temperature it can be concluded from the results of the present study that the process of adsorption of safranin O dye on pure cellulose and rice bran may be used effectively to remove the dye from aqueous medium.

## الخلاصة :-

تضمن البحث استخدام ابسط أساليب إزالة الألوان العضوية ذات الكلفة الواطئة والمتوفرة محليا بواسطة الامتزاز على بقايا الفضلات الزراعية المهملة ( نخالة الرز) ومقارنتها مع الامتزاز على سطح السيليلوز النقي .في بحثنا السابق تم إزالة ألوان الأصباغ القاعدية ( N.R.) و (M.B.) من محاليلها المائية على سطح نخالة الرز فقط . في هذا العمل تم مقارنة إزالة لون صبغة السفرانين القاعدية على سطح نخالة الرز و السيليلوز النقي .جرى الامتزاز في أربعة درجات حرارية مختلفة C° ( 20,30,40,50) لحساب الدوال الترموداينميكية ( $\Delta S^\circ$ , $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ ) لكلا السطحين ، وأعيد الامتزاز عند لثلاث قيم حامضية مختلفة ( ٣،٧،١٠) وعند درجة حرارة ثابتة (20C°) وأظهرت النتائج أن نخالة الرز ذات سعة امتزاز عالية لصبغة السفرانين مقارنة بالسيليلوز النقي . كما درست ايزوثيرمات الامتزاز ووجدت انطباقية لمعادلة لانكماير للامتزاز ( Langmuir). ومن دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز الصبغة على السطحين وحساب القيم الترموداينميكية ظهر أن كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن الامتزاز ماص للحرارة(endothermic) . ويمكن أن نستنتج من نتائج البحث أن عملية امتزاز صبغة السفرانين على نخالة الرز السيليلوز النقي قد استعملت عمليا لإزالة الصبغة من محلولها المائي .

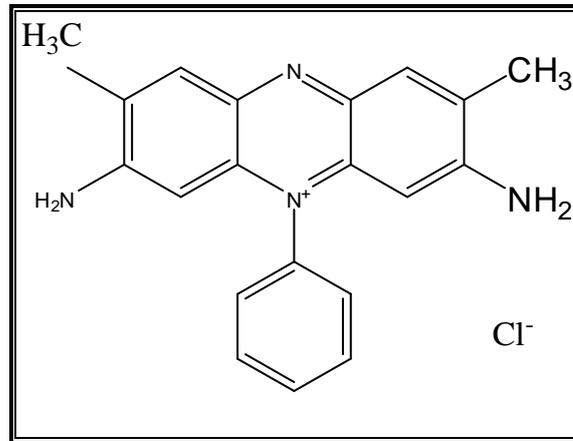
الماء أهم عناصر الحياة على سطح الكرة الأرضية . فهو المركب الأساسي في كل خلية حية وبدونه لا يمكن الحياة فقد استخدم في مجالات عديدة في حياتنا اليومية . لذا عدت مشكلة تنقية المياه تشغل العديد من الباحثين ومؤسسات حماية البيئة وتنقية الهواء والماء<sup>(١)</sup> فقد وجد إن اغلب ما يلوث المياه هي المواد الكيميائية الداخلة في الصناعات المختلفة وخاصة الأصباغ والمركبات الكيميائية الناتجة من تحلل الإصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية<sup>(٢،٣)</sup> اذ تعد الأصباغ واحدة من اكبر واهم المركبات العضوية المستخدمة في الصناعات الكيميائية في العالم . اذ تستعمل لنقل الألوان الدائمة للمنسوجات الطبيعية والصناعية ومواد أخرى كالأطعمة والمواد الدوائية والورق وغيرها من المواد الصناعية<sup>(٤،٥،٦،٧)</sup> إن من ٧ × ١٠<sup>٥</sup> طن وتقريبا ١٠٠٠٠٠ نوع مختلف من الإصباغ والمواد الملونة تنتج سنويا في كل أنحاء العالم<sup>(٨)</sup> ويخمن بان (١٠-١٥)% من الإصباغ أو ثلثي الإنتاج العالمي الكلي يتم استهلاكه في عملية صباغة الأنسجة<sup>(٨،٩)</sup> ، لذلك من الصعب إعطاء أرقام دقيقة حول كمية الإصباغ المنطلقة إلى البيئة إذ قدر في ١٩٧٨ انه ضمن ٤٥٠ ألف طن من الإصباغ المنتجة في العالم هنالك ٩٠٠٠ طن (٢%) منها صرفت إلى المصبات المائية الناتجة من تصنيع الإصباغ و ٤٠ ألف طن (٩%) الناتجة من عمليات الصباغة<sup>(١٠،١١،١٢)</sup> فان وجود هذه الأصباغ في المياه يسبب مشكلة كبيرة حيث أصبح الصعب تحللها وإزالتها<sup>(١١)</sup> فصارت عملية هذه المركبات من المسائل الصعبة إذ استخدمت العديد من الطرق وأكثرها أهمية الطرق الكيميائية لأزالتها ومنها Ion exchange, Revese osmosis, chemical oxidation. إلا إن أهم هذه الطرق وابطسطها وأكثرها كفاءة امتزاز Adsorption الملوثات على سطوح مختلفة و اقل كلفة<sup>(١٢)</sup> إذ إن هنالك العديد من المواد تستعمل كسطوح مازة لمختلف الإصباغ لذا سوف نحصل على تنوع وكفاءة عالية لإزالة سمية الإصباغ من محاليلها المائية لمختلف الصناعات<sup>(١٣،١٤،١٥)</sup> فان أي مادة صلبة تمتلك بعض القدرة لامتزاز المواد من أوساطها المائية كسطح امتزاز كفاءة . إلا انه القليل منها يمتلك سعة امتزاز انتقائية للجزيئات الممتازة . فالمتزازات ليست فقط مركبات عضوية أو إصباغ ولكن ممكن إن تكون ذرات ،ايونات، جزيئات ، الألوان، عطور أو رطوبة .... الخ<sup>(١٦)</sup> تختلف السطوح المازة في قدرتها على إزالة واستخلاص مختلف الإصباغ المتنوعة من محاليلها المائية فهي متنوعة تشمل Activation<sup>(١٧،١٨)</sup> silica gel، Clays،<sup>(١٩،٢٠)</sup> Aluminum oxide وبعض المواد البيولوجية ذات الأصول الحيوانية Chitin, chitosean<sup>(٢١)</sup> وبعض الفضلات الزراعية<sup>(٢٢،٢٣)</sup>

هنالك ألياف خاصة تشكل احد المكونات الرئيسية لجدران الخلية النباتية مختلفة في المكونات والخصائص اعتمادا على نوعية الخلية ونوع النبات فبالإضافة إلى كونها سكريات متعددة كالسيليلوز فان جدران بعض أنواع الخلايا يحتوي على بوليمرات محبة للماء مثل اللكتين أو السوبرين كما في الليف القطن ولهذا فهي تنتج سطوح فعالة<sup>(٢٤،٢٥)</sup> احد هذه الألياف الخاصة نخالة الرز من الرز ( *Oryza sativa* L. ) إذ تنتج من عمليات فصل الرز عن قشوره البنية فهي تهمل كفضلات لذلك هي رخيصة جدا أو عديمة الكلفة إذ تكون اقل كلفة من الكربون المنشط بحوالي (١/٤٠ - ١/٥٠) وتعتبر من الاوطا كلفة في العالم وهي مهمة جدا في معالجة فضلات المياه<sup>(٢٦،٢٧)</sup> وتعتبر من السطوح الفعالة التي تمتلك فعالية امتزاز عالية لمختلف المواد وخاصة المبيدات المختلفة من محاليلها المائية<sup>(٢٦)</sup> وايونات الفلزات<sup>(٢٨)</sup>، وبعض المواد العضوية مثل البنزين وداي كلوروميثان و، الكلوروفورم وغيرها . وهي ذات تطبيقات طبية مهمة ناتجة من قدرتها العالية في الامتزاز كمضاد للجراثيم الدوائية فيزيائيا وفي معالجة مواقع التسمم بالجراثيم الزائدة من الأدوية بمواد حاملة للأدوية<sup>(٢٩،٣٠،٣١)</sup> .

نخالة الرز من أصناف الألياف النباتية الطبيعية التي تتكون من السيليلوز كمشكل أساسي في تركيبها . السيليلوز مادة بيضاء على شكل بوليمر مستقيم غير متجانس لمتعدد السكر Polysaccharide<sup>(٣٢،٣٣)</sup> ومما يزيد أهمية السيليلوز الصناعية هو قابليته على الانتفاخ بالماء فهو يعد من الألياف القطبية المحبة للماء (Hydrophilic)<sup>(٣٣)</sup> وهذا يقلل الاحتكاك الجزيئي فيها.

صبغة السفرانين (Safranin O) من الصبغات القاعدية التي تتحد مع الجذور الحامضية كجذر الخلات والكلوريدات الخ وتحتوي على مجاميع امينية والكيليه كما مبين في صيغتها وهي مهمة جدا بالنسبة للأنسجة النباتية حيث يمكن إن تصبغ جميع أنسجة النبات: كاللكتين والسوبرين والأوعية الخشبية والكروموسومات والنواة وتسمى بالإصباغ النووية نسبة إلى ذلك . وكذلك تصبغ الأنسجة الحيوانية حيث تصبغ الألياف والحيوانات وحيدة الخلية والخلايا النطفية لذا فهي تميل لصباغة الألياف الطبيعية ( القطن والكتان ) والصناعية<sup>(٣٤،٣٥)</sup> ، قام Hagheeresht<sup>(٣٦)</sup> بإزالة لون الصبغة من محاليلها المائية بواسطة طين البنتونايت بنسبة ٨٠%-٩٠%

وبدرجة ( ٣٠٣ k ) وقام Ivokaova بإزالة لونها عن السطح الفحم الممغنط بكمية امتزاز عالية وخضوعها لمعادلة لانكماير<sup>(٣٧)</sup>.



3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl phenazinium chloride

في هذا العمل ندرس تنوع المواقع في مادة سيليلوية غير نقية نخالة الرز ومقارنة امتزازها مع مواقع السيليلوز النقي كمواد مازة في إزالة صبغة Safranin O من محاليتها المائية باعتبارها ممتازات منخفضة الكلفة في معالجة فضلات المياه وإزالة لونها الأتي من صباغة النسيج أو الصناعات الأخرى .

#### الاجهزة المستخدمة

#### Equipment

تم استخدام الاجهزة التالية:-

shimadzu (UV-100-02 spectrophotometer single beam)

(UV-1700 double beam spectrophotometer ) Japan ,

(HANNA pH –meter HI70007)

Shaking bath ,Heto LAB Equipent Denemarc

#### المواد المستخدمة

بالنسبة لمادة السطح (نخالة الرز Rice bran (Oryza sativa L.) التجارية) تم الحصول عليها من الأسواق المحلية حيث تم تنظيفها بغسلها عدة مرات بالماء المقطر وجففت بدرجة ٥٠ ولمدة ساعتين في فرن كهربائي وطحنت جيدا بشكل مسحوق وجهزت للعمل، إما السيليلوز فقدتم تجهيزه بشكله النقي اما صبغة السفرانين من (fluka) و هيدروكسيد الصوديوم وخلات الامونيوم والامونيا المركزة ،حامض الخليك الثلجي ،كحول الايثانول من (B.D.H).

#### PROCEDURE

#### طريقة العمل

#### Adsorption process :-

#### A- عمليات الامتزاز

ثم اخذ ١٠ مل من ثمانية تراكيز مختلفة من صبغة السفرانين وهي (١، ٢، ٣، ٤، ٥، ١٠، ٢٠، ٣٠، ٤٠) mg/l وتم مزجها ورجها مع ١٠ g من نخالة الرز الجافة والسيليلوز النقي وبدرجة

حرارة ثابتة ومحددة في جهاز الحمام المائي الهزاز المسيطر على درجة حرارته ولمدة ٦٠ دقيقة كزمن اتزان تم تحديده بأخذ التركيز المتوسط من التراكيز مع ٠,١ g من السطح ولفترات زمنية مختلفة لمعرفة زمن الاتزان وبعد انتهاء الزمن عرضت المحاليل لجهاز الطرد المركزي سرعته ٣٠٠٠ xg ولمدة ١٠ دقائق لفصل السطح عن الصبغة . تم تعديل حامضية المحاليل باستعمال محاليل دارئة قياسية حضرت بإذابة ٠,٠٧٧ من ملح خلات الامونيوم في لتر ماء مقطر بتركيز ( ٠,٠٠١ M ) بإضافة قطرات من حامض الخليك عند قيمة ( pH =3 ) و الامونيا المركزة للوصول الى قيمة ( pH =10 ) باستعمال جهاز ( pH- meter ) . وقد قيست الامتصاصية للمحاليل عند الطول الموجي الاعظم  $\lambda_{max}$  لصبغة السفرائين ، إذ كانت في pH =7 لها  $\lambda_{max} = ٥١٩$  أما في pH =3  $\lambda_{max} = ٥٢٥$  وفي pH =10  $\lambda_{max} = ٥١٠$  باستعمال جهاز Uv.visible spectrum (Apple) وذلك لأن لكل قيمة pH طول موجي خاص به بسبب تغير حالة التاين. أما لاستخراج منحنى المعايرة تم قياس الامتصاصية للتراكيز قبل الامتزاز ومنها رسمت منحنيات المعايرة في pH =3 و pH =٧ و pH =10 ، شكل (١) ،

وتكررت عملية الامتزاز في درجات حرارية مختلفة هي ( ٥٠،٤٠،٣٠،٢٠ ) لأجل قياس الدوال الترموداينميكية ( $\Delta H^\circ, \Delta G^\circ, \Delta S^\circ$ )

## B- حساب ايزوثيرم الامتزاز: Adsorption Isotherms Calculations

إن المصطلح ايزوثيرم الامتزاز يشير إلى العلاقة ما بين كمية الامتزاز  $Q_e$  أو  $X/m$  مع تركيز الاتزان المادة الممتزة وهو  $C_e$  عندا درجة حرارة ثابتة. قيمة (X) تعني كمية الصبغة الممتزة بالملي غرام بواسطة (M) غرام من السطح الماز<sup>(٣٨)</sup>. وهنالك معادلتين تعتمد على توضيح ايزوثيرم الامتزاز الأولى ايزوثيرم لانكماير للامتزاز وهو يكون على شكل خط مستقيم من معادلة لانكماير

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(1)$$

حيث (a) تعبر عن مقدار سعة الامتزاز المحددة عمليا عندما يتغذى السطح بالمادة الممتزة اذ يكون الامتزاز أحادي الطبقة، أما الثابت (b) فهو مقدار ثابت التوازن للامتزاز ويعبر عن مواقع الارتباط<sup>(٣١)</sup>

أما المعادلة الثانية فهي معادلة فرنشل للامتزاز تشير هذه المعادلة إلى إن عملية الامتزاز في المحلول في حالة السطوح الغير متجانسة تكون أكثر استجابة لهذه المعادلة مقارنة بمعادلة لانكماير<sup>(٣٩)</sup> ويكون الامتزاز أكثر من طبقة أي متعدد الطبقات (multilayer)<sup>(٤٠)</sup> وصيغة معادلة فرنشل الخطية هي:

$$\log Q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(2)$$

و(k) و(n) هي ثابت فرنشل والتي تعبر عن خواص النظام إذ تمثل (k) قدرة الامتزاز ، و(n) مقدار كثافة وشدة الامتزاز<sup>(٣٨ و١٤)</sup>.

## C- ترموداينميك الامتزاز Adsorption Thermodynamics

لكي نحصل على الدوال الترموداينميكية لعمليات الامتزاز تعاد تجارب الامتزاز في درجات حرارية مختلفة (٥٠،٤٠،٣٠،٢٠) وتقاس الدوال الترموداينميكية منها ( $\Delta H^\circ, \Delta G^\circ, \Delta S^\circ$ ).

أن ثابت الاتزان (K) في عملية الامتزاز في كل درجات الحرارة يحسب من تقسيم كمية الصبغة الممتزة على سطح نخالة الرز أو السيليلوز النقي على كمية باقي الصبغة في المحلول :

$$K = \frac{Q_e * 0.1}{C_e * 0.01} \text{-----(3)}$$

حيث إن g ٠,١ تشير إلى وزن السطح ( نخالة الرز أو السيليلوز النقي) المستعمل في الدراسة. أما (٠,٠١ L) تمثل حجم محلول الصبغة المستعمل في عمليات الامتزاز . أما مقدار التغيير في الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  فيمكن حسابه من المعادلة التالية :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{-----(4)}$$

إذ R هي ثابت الغازات العام وقيمه (8.314 J.mole<sup>-1</sup>.°K<sup>-1</sup>) و T هي درجة الحرارة المطلقة أما حرارة الامتزاز فتحسب من معادلة فانت هوف **vant Hoff's equation** :

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant} \text{-----(5)}$$

حيث (K) هي ثابت التوازن، وبرسم (Ln Xm) مقابل (1/T) نستخرج قيم انثالي عمليات الامتزاز  $\Delta H^\circ$  من ميل الرسم إذ إن Slope >  $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$

أما التغيير في الانتروبي العشوائية  $\Delta S^\circ$  فيحسب من علاقة كيبس **Gibbs equation**

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{----- (6)}$$

## Results and Discussion

## النتائج والمناقشة

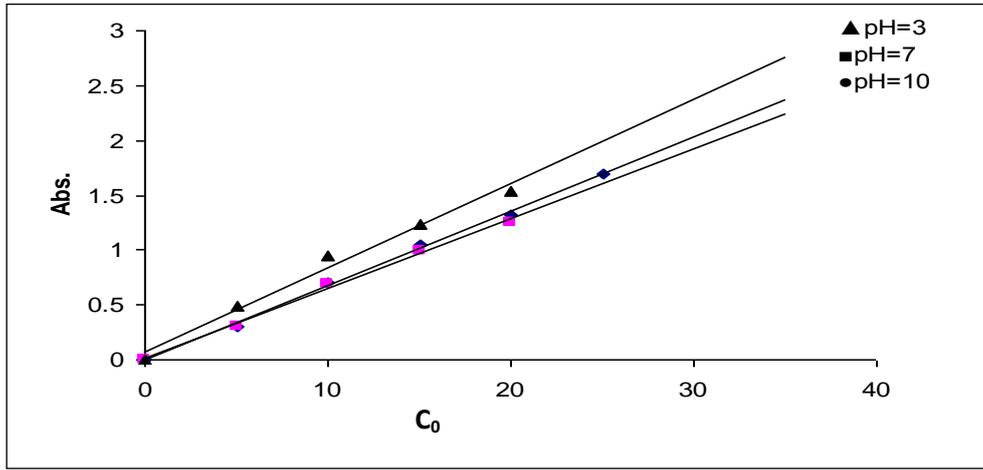
بعد رسم منحنيات المعايرة للصبغة وفي دوال حامضية مختلفة (pH = ٣,٧,١٠)، شكل (١)، تم الحصول منها على تركيز الاتزان Ce mg/l ومنه استخرجت قيم كمية الامتزاز على السطحين فظهر لنا ايزوثيرم الامتزاز لصبغة السفرانين على سطح نخالة الرز والسيليلوز النقي، الشكل(٣,٢). ونلاحظ أن ايزوثيرم تتبع ايزوثيرم لانكماير للامتزاز (Langmuir isotherm) فقط و برسم قيمة Ce/Qe ضد Ce نحصل على مستقيم لانكماير له ميل = 1/a وتقاطع بمقدار 1/ab الشكل (٤,٥). إذ إن مقدار ثوابت لانكماير توضح أن الحقائق حيث تمثل قيمة (a) مقدار السعة Adsorption capacity الامتزاز أما قيمة (b) مقدار لشدة الامتزاز Adsorption indensity أو مواقع الارتباط لأربع درجات حرارية مختلفة، جدول (١). إن النتائج يشير إلى إن سعة الامتزاز وكثافة الامتزاز تزداد بارتفاع درجات الحرارة على سطح السيليلوز النقي ومضطربة على نخالة الرز وهذا يوضح تنوع ايزوثيرمات الامتزاز للأصباغ المختلفة على سطح نخالة الرز، وعلى الرغم من أن العديد من الدراسات مثل<sup>(٤١، ٤٢، ٤٣)</sup> تشير إلى إن الامتزاز على نخالة الرز وبمختلف المواد يوضح إن السطح غير متجانس (homogenous) بخضوعه لمعادلة فرندلش وحتى في امتزاز الأصباغ القاعدية<sup>(٤٣)</sup>. ولكن هذه الدراسة توضح ان السطح يخضع لمعادلة لانكماير عند امتزاز صبغة السفرانين عليه وهذا يعود لكون السطح يحتوي على مواقع امتزاز فعالة ومتنوعة تعود للسيليلوز التي يتكون منه إضافة لمواد أخرى كالسوبرين، اللكنين ( هو بوليمر متعدد لحلقات الفينول ) والكابتين وغيرها من المواد تشابه بتراكيبها تركيب الصبغة ومجاميعها الفعالة<sup>(٤٤، ٤٥، ٤٦)</sup>. أما سطح السيليلوز النقي فقد أشارت العديد من الدراسات انه سطح مسامي متجانس يخضع لمعادلة لانكماير أكثر وأوسع في تفسير نتائجه من معادلة فرندلش والامتزاز فيه أحادي

الطبقة (٤٧، ٤٦، ٣٢) ، وهذا ما تؤكد دراستها الحالية حيث أن امتزاز صبغة السفرانين على سطح السيليلوز النقي يخضع لمعادلة لانكماير للامتزاز. يتضح أن نخالة الرز والسيليلوز الطبيعي هي من الممتزات الفعالة جدا لأغلب المواد باعتبارها مواد طبيعية وهي أكثر فعالة من الكربون المنشط والأطيان في إزالة المركبات العضوية من البيئة الملوثة لها<sup>(٤٨)</sup>

وبالاعتماد على تصنيف جيلز Gilles<sup>(49)</sup> لأشكال ايزوثيرمات الامتزاز يتضح أن امتزاز صبغة السفرانين عن سطح نخالة الرز يتبع الصنف S4 وهذا ما يعطي السطح صفة عدم التجانس لتنوع القوى الرابطة بين جزيئات الصبغة ومواقع السطح الفعالة وهذا يشير إلى أن امتزاز السطح للصبغة يبدأ بسطح غير متجانس ثم تليه طبقة أخرى متجانسة تخضع لمعادلة لانكماير. إما ايزوثيرم امتزاز الصبغة على سطح السيليلوز النقي يتبع الصنف (L4) وهذا ما يطابق أساسيات لانكماير للصنف L وخاصة في هذا الصنف (L4) يبين أن الامتزاز يبدأ بطبقة متجانسة حتى وصل إلى طبقة أخرى تغير من شكل ايزوثيرم إلى طبقة غير متجانسة ومن المؤكد إن طبقة الامتزاز الأولى هي الطبقة الأقوى من الطبقة التي تليها وهكذا<sup>(50)</sup>

جدول (١) قيم الامتصاصية لصبغة السفرانين عند درجة حرارة 293K و PH=3,7,10.

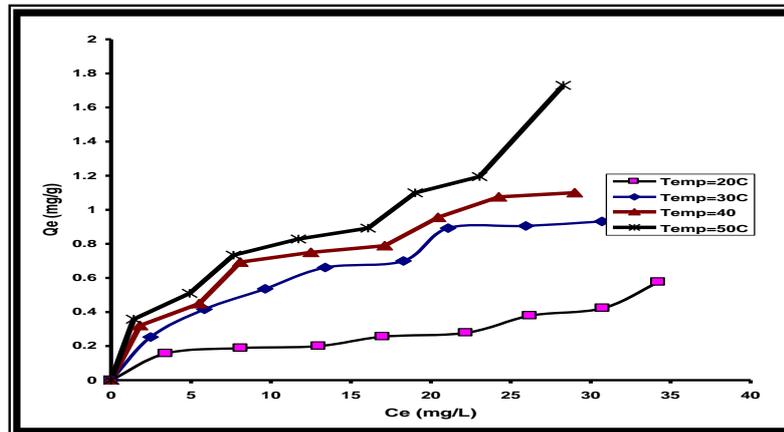
Co	ABS PH=3	ABS PH=7	ABS PH=10
٥	٠,٤٨٥	٠,٣٠٣	٠,٣٠٣
١٠	٠,٩٥١	٠,٦٩٢	٠,٧٠٣
١٥	١,٢٣٥	٠,٩٩١	١,٠٤٤
٢٠	١,٥٣٨	١,٢٥١	١,٣١٧
٢٥	١,٨٢٦	١,٤٠١	١,٦٩٧
٣٠	١,٩١٩	١,٧	١,٧٩١
٣٥	١,٩٦٧	١,٩٠٢	١,٨٥٩
٤٠	١,٩٩٥	١,٩٦٥	١,٩١١



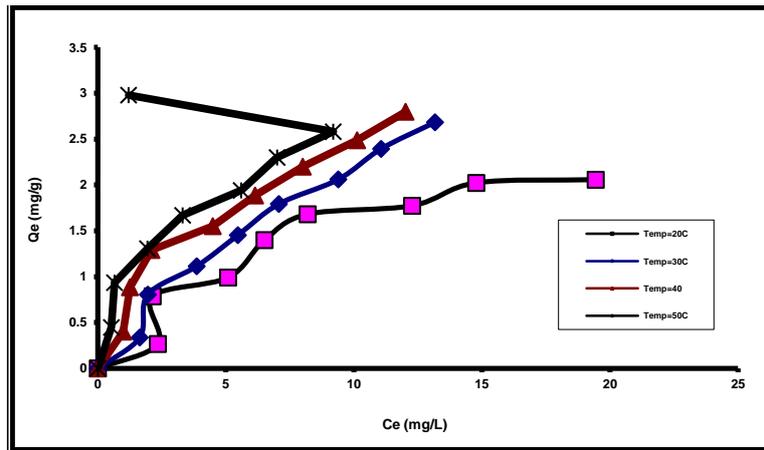
شكل (١) منحنيات المعايرة لصبغة لسفرانين عند درجة حرارة 293K و PH=٣, 7, ١٠.

جدول (٢) قيم ثوابت لانكماير  $a$  و  $b$  لامتماز صبغة السفرانين على سطح السيليلوز النقي ونخالة الرز عند درجة حرارة 293K و PH=7.

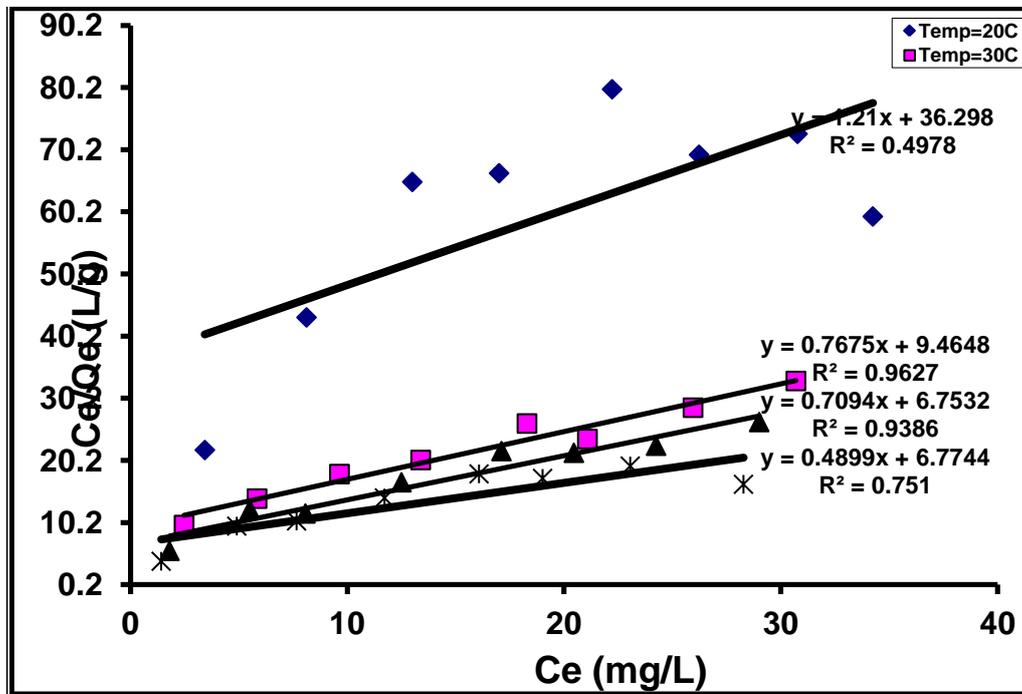
T	السيليلوز النقي		نخالة الرز	
	a	B	a	b
٢٩٣	٠,٨٢٦	٠,٠٣٣٣	٤,٥٦٦	٠,٠٥١٤
٣٠٣	١,٣٠٣	٠,٠٨١١	٨,٤٠١	٠,٠٣٦٥
٣١٣	١,٤١٠	٠,١٠٥	٤,١٧	٠,١٤٩٥
٣٢٣	٢,٠٤١	٠,٠٧٢٣	٢,٩٢١	٠,٥٣٠٧



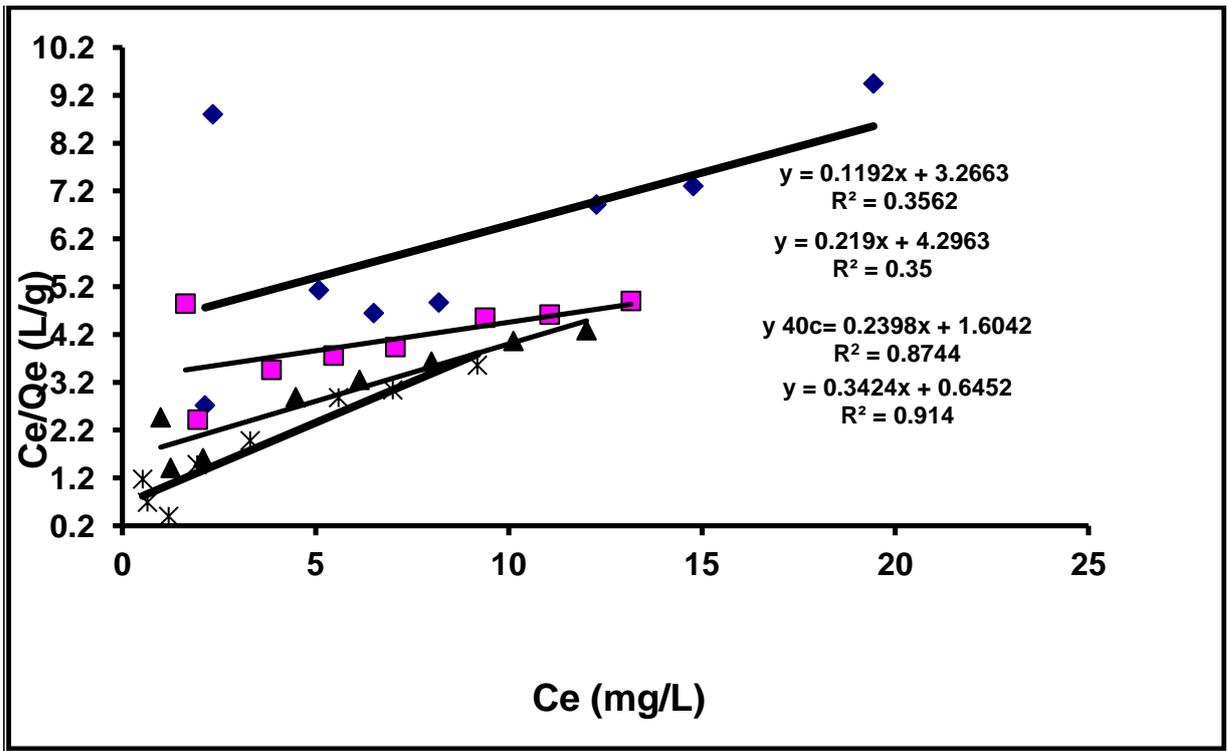
شكل (٢) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Safranin O على سطح السيليلوز النقي عند درجات حرارية مختلفة و PH=7



شكل (٣) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Safranin O على سطح نخالة الرز عند درجات حرارية مختلفة و PH=7 .



شكل (٤) مستقيمات لانكماير لامتزاز صبغة Safranin O على سطح السيليلوز النقي عند درجات حرارية مختلفة و PH=7 .



شكل (٥) مستقيمات لانكماير لامتزاز صبغة Safranin O على سطح نخالة الرز عند درجات حرارية مختلفة و PH=7.

وللحصول على القيم الترموداينميكية للامتزاز ترسم قيمة (Ln K) أو (Ln Xm) مقابل (1/T) من معادلة فان ت هوف vant Hoff's equation ولكلى السطحين ، الشكل ( ٦، ٧) فنحصل على قيم الدوال الترموداينميكية

Rice :  $\Delta H^{\circ}=88.594 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^{\circ}=-70.434\text{KJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^{\circ}=62.000\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
bran

:  $\Delta H^{\circ} =36.738\text{KJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^{\circ}=349.719\text{KJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^{\circ}=-1068.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
Cellulose

إن قيم تغيير الطاقة الحرة  $\Delta G^{\circ}$  و الانتروبي  $\Delta S^{\circ}$  تقاس بدرجة K ٢٩٣.

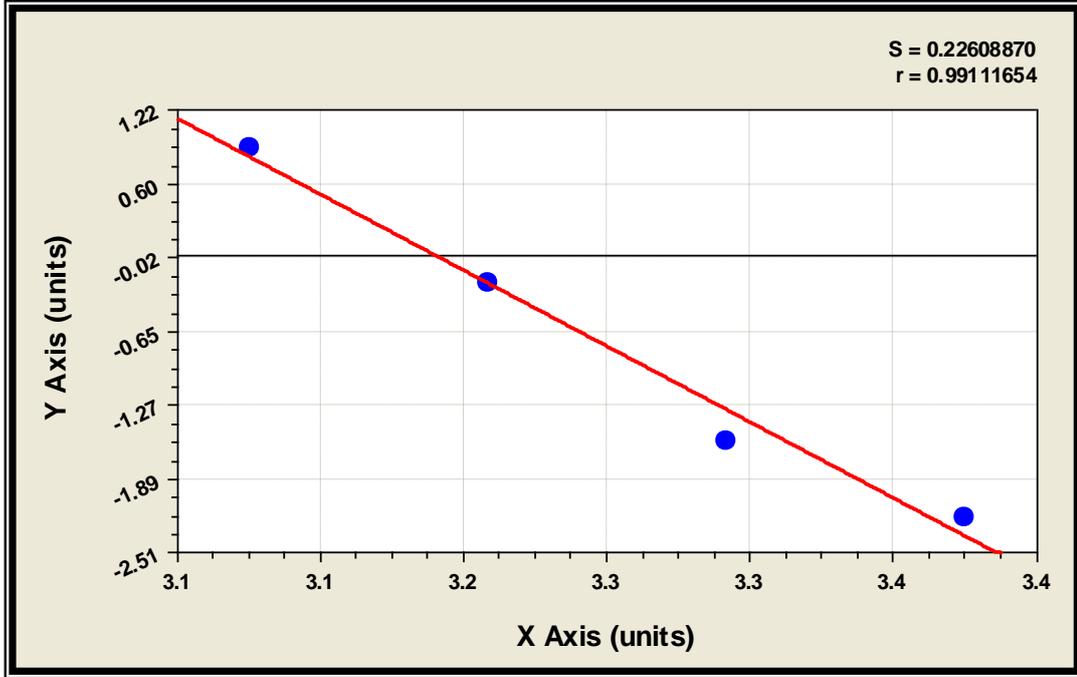
تبين قيم حرارة الامتزاز الموجبة على سطح نخالة الرز والسيليلوز النقي (+  $\Delta H^{\circ}$ ) إن عملية الامتزاز ماصة للحرارة (endothermic presses) (٥٢،٥١)، وهي قيم كبيرة تقع ضمن حرارة الامتزاز الكيميائي أي إن كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجات الحرارة وهذا مايتفق مع الخواص الترموداينميكية للامتزاز وقد يعزى هذا السلوك إلى حدوث عملية (Sorpton) إي الامتزاز والامتصاص معا وغالبا ماتحدث هذه العملية على سطوح الممتزات المسامية ويكون انتالبي هذه العملية موجبا على الأكثر لحاجة عملية الانتشار داخل طور السطح الماز إلى الطاقة فتكون العملية ماصة للحرارة وهذا يتفق مع العديد من الدراسات (٤٣، ٥٣، ٥٤، ٥٥). أما للمقارنة بين قيمتي  $\Delta H$  للسطحين نلاحظ ان قيمة  $\Delta H$  الكبيرة على سطح نخالة الرز دليل على ان الامتزاز اقوى على هذا السطح وهو كيميائي بالاضافة الى حدوث عملية الامتصاص مع الامتزاز لكون السطح اكثر مسامية من السليلوز النقي . وقيمة ال  $\Delta H$  الاقل في السليلوز النقي فهي ايضا تقع ضمن حرارة الامتزاز الكيميائي ولكن بنسبة اقل كون السطح اقل مسامية والامتصاص اقل ف  $\Delta H$  اقل .

إما قيم ( $\Delta G^{\circ}$ ) الموجبة والعالية على سطح السليلوز النقي تشير إلى إن الامتزاز غير تلقائي (nonspontaneous) دليل على حاجة الامتزاز للطاقة العالية كون السطح اقل مسامية من نخالة الرز وقيم ( $\Delta S^{\circ}$ ) السالبة والكبيرة تشير إلى إن الامتزاز اكثر انتظاما والجزيئات الممتزة تنتظم على السطح نتيجة ارتباطها به

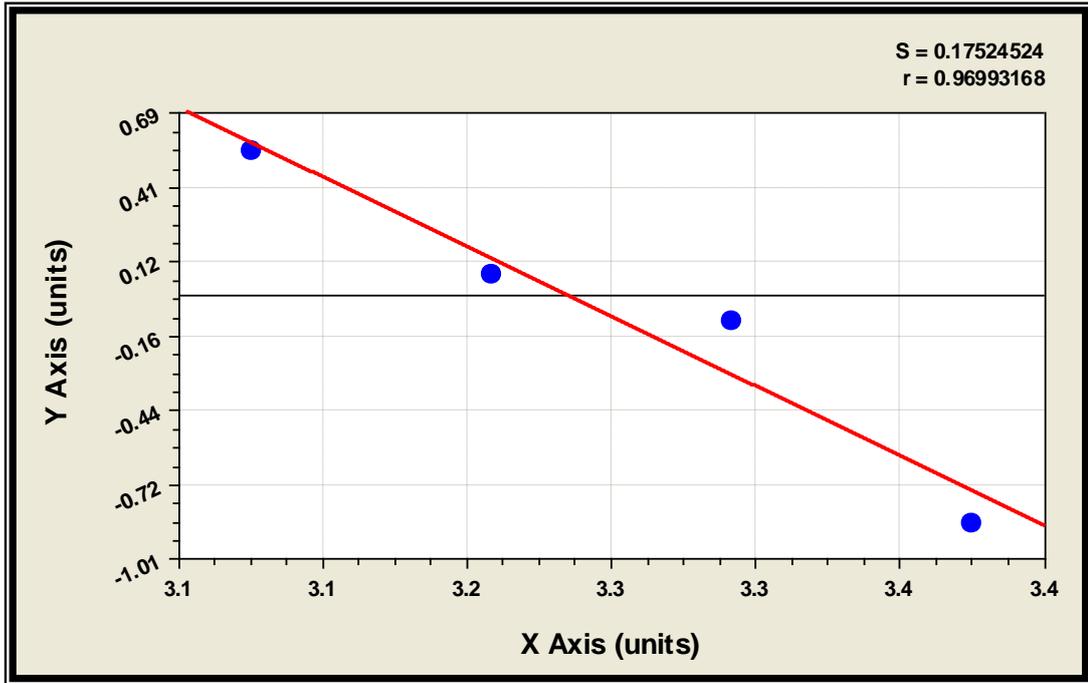
حيث تفضل الصبغة الامتزاز على السطح من البقاء في المحلول وهذا لحدوث عملية (Sorption) (°°) اما قيم ( $\Delta G^{\circ}$ ) على سطح نخالة الرز فتشير الى ان الامتزاز يكون تلقائياً (spontaneous) والقيمة الموجبة لـ ( $\Delta S^{\circ}$ ) يمكن ان تعزى الى ان الجزيئات الممتزة والمتداخلة تكون اقل انتظاما عند حصول العملية المزدوجة (الامتزاز والامتصاص) معا من هيئتها في المحلول اضافة الى كون السطح اكثر مسامية فتزيد عشوائية حركة الجزيئات عليه .

جدول (٣) يمثل قيم  $1/T$  و  $\ln(X_m)$  لصبغة السفرايين الممتزة على سطح السيليلوز النقي ونخالة الرز ضمن المدى الحراري التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) مطلقة .

Adsorbat	T(K)	$10^3 /TK^{-1}$	نخالة الرز		السيليلوز	
			Xm (mg/g)	ln (Xm)	Xm (mg/g)	ln (Xm)
			Ce=1.199mg/L		Ce=28.257 mg/L	
S.O.	293	3.4	0.111	-2.198	0.421	-0.865
	303	3.3	0.21	-1.561	0.908	-0.0965
	313	3.2	0.8	-0.223	1.085	0.0816
	323	3.1	2.48	0.908	1.73	0.548



شكل (٦) يمثل قيم  $\ln K$  مقابل  $1/T$  لامتزاز صبغة السفرانين على سطح نخالة الرز



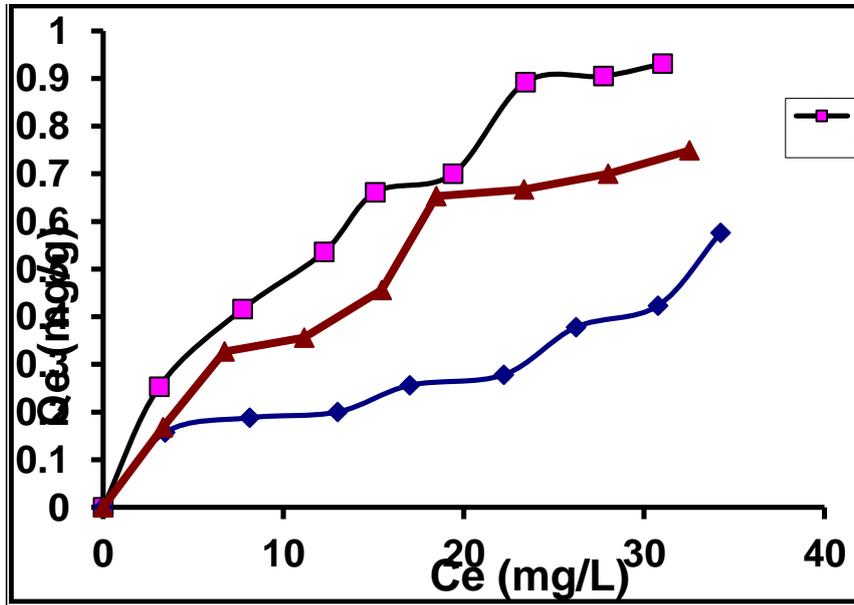
شكل (٧) يمثل قيم  $\ln K$  مقابل  $1/T$  لامتزاز صبغة السفرانين على سطح السيليلوز

ولبيان تأثير PH المحلول في امتزاز الصبغة على سطح نخالة الرز والسيليلوز النقي استعملت دوال حامضية مختلفة (PH = 3, 7, 10) وبينت النتائج إن كمية امتزاز الصبغة تزداد بارتفاع الدالة الحامضية عند (PH=10) وتقل بانخفاض الدالة الحامضية (PH=3) لكلا السطحين، الشكل (٩،٨) أي يصبح تسلسل كمية الامتزاز على السطحين بالشكل التالي :

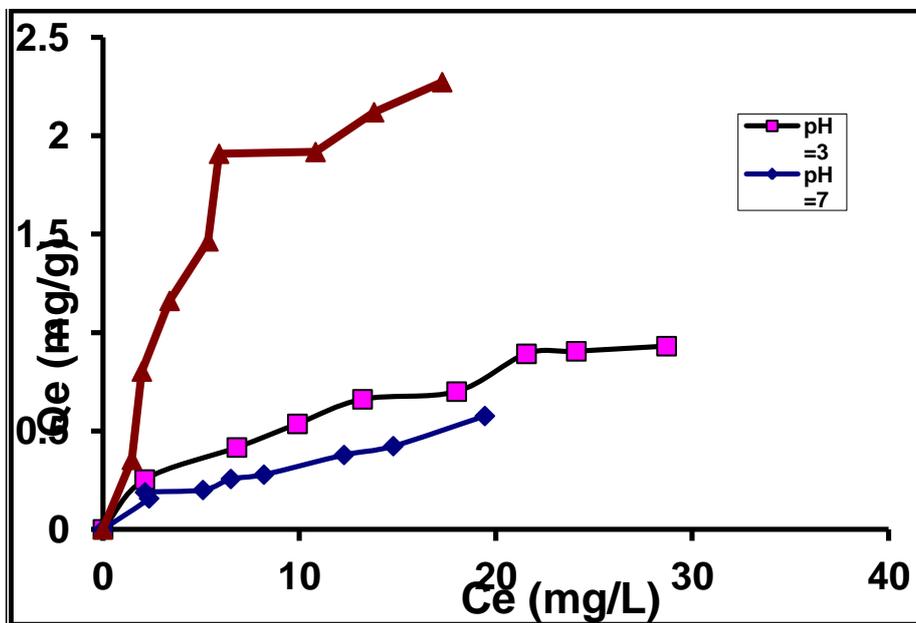
$$PH=3 < 7 < 10$$

ويتضح من هذا أن اثر الدالة الحامضية يعود للتداخلات المعقدة بين جزيئات الصبغة ومواقع السطح الفعالة إذ ان السطح متعادل الشحنة في الوسط المتعادل (٥٦، ٥٧) إضافة إلى التأثيرات الحاصلة بين المذيب والمذاب

أي بين السطح والمادة الممتزة عليه أي تزداد قوة التجاذب الالكتروستاتيكي وقوى فاندر فالز والأواصر الهيدروجينية بين كلا السطحين وجزيئات الصبغة إضافة إلى التداخلات المحبة للماء واحتمال حدوث أواصر تساهمية قوية<sup>(٥٨)</sup>



شكل (٨) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Safranin O على سطح السيليلوز النقي عند درجات حامضية مختلفة ودرجة حرارة ٢٩٣ K



شكل (٩) ايزوثيرمات امتزاز صبغة Safranin O على سطح نخالة الرز عند درجات حامضية مختلفة ودرجة حرارة ٢٩٣ K

## الاستنتاجات :

إن نخالة الرز والسيليلوز النقي الذي يعتبر المكون الرئيسي لها هما من السطوح الفعالة جدا لامتزاز الأصباغ القاعدية وخاصة الصبغة موضوع الدراسة. إذ تبين أن الامتزاز ماص للحرارة وغير تلقائي من قيم الانتالبي والتغير في الطاقة الحرة. أي أن عمليات الامتزاز تزداد بازدياد درجات الحرارة والدالة الحامضية ، وبهذا يمكن أن نستنتج من نتائج الدراسة الحالية بان عملية الامتزاز لصبغة السفرانين على سطح نخالة الرز أكثر من امتزازها على سطح السيليلوز النقي، وقد تستعمل هذه السطوح عمليا بفعالية عالية وبصورة مباشرة لإزالة الصبغة من أوساطها المائية .

## References:

1. ر.ع.درويش ، معالجة المياه ، الطبعة الاولى ، دار المعرفة وسوريا لا، (١٩٩٧).
2. A.p.Mcgin; J.State of the world ,3,p.17,(2002).
3. G.Baughman and T.A.Perenich ;Euvirion .Toxicol .chem. ,7,p.185, (1988).
4. M.Safarikova ,L. Ptackova ,I.Kibrikova and I.Safarik; Chemosorsphere ;59,831,(2005).
5. A.Kumar;"Army poplic school phanlakuan "12,79,(2003).
6. R.Molinari and F. Pirillo; chem. Eng and proc;43(9) , 1103,(2004).
7. ميادة عيسى ، التخلص من الاصبغة الملوثة للمياه الصناعية بواسطة ازلتها بالمحفز الضوئي لثنائي اوكسيد التيتانيوم في محلول في محلول معلق ، رسالة ماجستير ،كلية العلوم ، جامعة دمشق ، (٢٠٠٥)
8. A.Pala, E.T.and H.Erkaya ; Bucharest ;Romania , 144,(2003).
9. M.David and Lewis ; Review of progressin colo . and Related Topiase , 29 , 23, (1999).
10. D.Brown ;"Ecotoxenviromet safaty "13,139(1987).
11. V.Golob. A.Vinader and M.Simonc , Dyes . pigmints , 67 , p93, (2005) .
12. K. Yamada K. Haraguchi ( center of applied reseach , University of Kentuckky , 116 , (2003) .
13. [M. Alkan](#) , [O. Demirbas](#) , [Celikcapa S.](#) , [Dogan M.](#); [Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. J Hazard Mater.](#);116(1-2):135-45. (2004).
14. [Bouberka Z.](#) , [Kacha S.](#) , [Kameche M.](#) , [Elmaleh S.](#) , [Derriche Z.](#); Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. [J Hazard Mater.](#); 119(1-3):117-24. (2005) .
15. [Mittal A.](#); Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using a Hen feathers. [J Hazard Mater.](#); 133(1-3):196-202. (2005).
16. Kipling J.J.: Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Academic press. London. 129-131. (1965).
17. Arturp Terzyk ;J.Colloid and Interface Sci.,1 (2004).
18. A.R.Zimmer Man , K.Wgoyne, J.Chorover, S.Komarneni and S.L. Barantley , Org . Geo. Chem .,35 ,355(2004).
19. A.Obut and I, Girigin ; Yerbilimleri , 25, 1(2002).
20. [Donat R.](#) , [Akdogan A.](#) , [Erdem E.](#) , [Cetisli H.](#); Thermodynamics of  $Pb^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. [J Colloid Interface](#) ; 286(1):43-52. (2005).
21. Kumar and M. N. V. R. ; React . Funct . Polym ., 46, 1(2000).
22. Özer, A., Özer, D. and Özer, A., The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic,(2004).
23. Annadurai , G.R.S.Jang and D.J.Lee ; J.Hazard . Mater ., 92 , 263(2002).
24. Ferguson-LR; Harris-PJ Studies on the role of specific dietary fibers in protection against colorectal cancer. Mutat-Res.; 350(1): 173-84. (1996).
25. R. F.Shone and G.S. Mayer, Anel .Chem.,p.1164,(1982).
26. Adachi A., Takagi S., Okano T.; Studies on Removal Efficiency of Rice Bran for Pesticides. [Journal of Health Science](#), 47(2): 94–98. (2001).
27. N. Reddy and Y. Yang ; Green chem.. , 7, (2005) .

28. Wang, X.S., Qin, Y. and Li, Z.F., Biosorption of zinc from aqueous solutions by rice bran: Kinetics and equilibrium studies. *Separation Science and Technology*, 41 (4), 747-756. (2006).
29. -Gohary O., Lyall, J. Murray, J.B.: *In vitro* adsorption of mebevrine HCl onto kaolin and its relationship to pharmacological effects of the drug *in vivo*. *Pharm.Acta.Helvetiae* 72:11-21. (1997).
30. Ofoefule S.I. and Okonta M.; Adsorption studies of Ciprofloxacin: evaluation of magnesium trisilicate, kaolin, and starch as alternatives for the management of ciprofloxacin poisoning. *Boll.Chim.Farmaceutico.*:138:6:239-242. (1999).
31. Jian C., Lin F., Lee YA.; study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. *Biomed. Sci. Instrum.*: 36:391-6. (2000).
32. C.kaewprasit,E.Hequet,N.Abidi and J.P.Gourlot;J.Cotton *Science.*,2,167(1998).
33. Online Ed. For Students of org. Lab. Courses at the Univ. of Colorado , Dept. of Chem. and Biochem. , 25 (2004) .
34. . العطار ، عدنان عبد الأمير وآخرون ، التحضيرات المجهرية، ص ٦٢-٦٣ (١٩٨٩) .  
الحاج ، ا. دكتور حميد احمد ، التحضيرات المجهرية الضوئية (التقانات المجهرية) الأسس النظرية والتطبيقات ، ص ١٧٦ (١٩٩٨) .  
35. .
36. F. Haghseresht , Hu.Q.H.Qiao S.Z.,X4.Z. P.,Wilson M.A.and Max G.Q.,Adsoption of Basic red dye on Dentonite clay , 18,(2001).
37. Ivosafarik , Konstauca N. and Mirkas , *J.Bio , chem., Tech , Biotichnol* , 69 pp.1-4,(1997).
38. Ofoefule S.I. and Okonta M.; Adsorption studies of Ciprofloxacin: evaluation of magnesium trisilicate, kaolin, and starch as alternatives for the management of ciprofloxacin poisoning. *Boll.Chim.Farmaceutico.*:138:6:239-242. (1999).
39. L.Markorska,V.Meshko,V.Noveski and M.Marinkovski,*J.Serb Chem.Soc.*, 66(7),463 (2001).
40. U.Abdo, S.Nosier and Y.Eltawil;*J.Environ.Sci.Health*,32,1159,(1997).
41. Adachi,-A; Ikeda,-C; Takagi,-S; Fukao,-N; Yoshie,-E; Okano,-T., Efficiency of rice bran for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater. *J-Agric-Food-Chem.*; 49(3): 1309-14,(2001).
42. Özer, A., Özer, D. and Özer, A., The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 39 (12), 2183-2191 ,(2004).
43. T.M.Refah , Removal of neutral red dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Rice Bran ,Dept. of Chem,National Journal of chemistry, vol.31 ,ARAQ , (2008).
44. Kolberg-J Monoclonal antibodies against rice bran lectin. *Biol-Chem-Hoppe-Seyler* ; 373(2): 77-80(1992).
45. Ogawa-S Chemical components of rice bran: myo-inositol and related compounds: a review. *Anticancer-Res.*; 19(5A): 3635-44.(1999)
46. Yu.Xiaochum and H.A.Rajai; *Powder Tech.*, 98 ,135(1998).
47. M.Maekawa,K.Murakami and H.Yoshida ; *Ame .Chem.Soc.*,124, 10801 (1996) .
48. Adachi, A., Takagi, S., Komiyama, T., Tanaka, T., Nakatani, M., Mugaruma, R. and Okano, T. Removal efficiency and mechanism of organochlorine compounds by rice bran. *J. Health Sci.*, 45, P-24. (1999).
49. Giles C.H., MacEwans T.H., Nakhwa S.N., and Smith D; . Studies in adsorption. PartXI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J.Chem.Soc.*: 786: 3973-3993 .(1960).
50. J.J.Kipling ;"Adsorption from Solution of non-electrolytes "Academic Press, London ,New York.,p.152(1965).
51. [Demirbas A](#) , [Sari A](#) , [Isildak O.](#); Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. *J Hazard Mater*;135(1-3):226-31. (2006).

52. [Dogan M](#), [Alkan M](#), [Turkyilmaz A](#), [Ozdemir Y](#). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. [J Hazard Mater](#); 109(1-3):141-8. 2004
53. J.S.D.C.Waters;66,609.,(1950).
54. Z.M.Abed Al-Khudhiry ; M.Sc.Thesis ,University of Baghdad (2000).
55. U.Abdo, S.Nosier and Y.Eltawil;J.Environ.Sci.Health,32,1159(1997).
56. S.Richard Blackburn and M.Stephen Bur Kin shaw ;Green Chem .,4(1),47 (2002).
57. S.Richard Blackburn and M.Stephen Bur Kin shaw;Green Chem.,4(3),261 (2002).
58. M.Aessa ;M.SC.Thesis,University of Damascus (2005).