

Journal of University Studies for Inclusive Research

Vol.1, Issue 7 (2022), 3598-3622

USRIJ Pvt. Ltd.,

**دراسة ثرموديناميكية وامتزاز لإزالة النحاس (Cu(II) من المحلول المائي باستخدام
صبغة الأنثوسيانين المستخرج من الملفوف الأحمر**

د. فاطمة أحمد القادري

شهد الصيعري

مهرة النهدي

نورة آل معروف

كلية العلوم والآداب بشرويه - جامعة نجران - المملكة العربية السعودية

الملخص

تم في هذا البحث دراسة إزالة النحاس (Cu(II) من المحاليل المائية باستخدام الأنثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر كمادة مازة ، تم قياس الامتزاز باستخدام جهاز المطيافية في حدود الأشعة فوق البنفسجية والأشعة 540 نانومتر. أظهرت النتائج زيادة في نسبة الإزالة لأيونات النحاس (Cu(II) في زيادة تركيز الأولي للمادة الممتزة تركيز ايونات النحاس ويتبعها انخفاض في عملية الامتزاز كلما زادت تركيز ايونات النحاس ومنها تم تحديد قيمة للامتزاز q_e عند 169mg/g وعند تركيز 10mg/L. تم استخدام نموذجين لتعيين ايزوثرم الامتزاز وهما نموذج لانجمير وفرندليش وعليه أظهرت بيانات النتائج ان اتران الامتزاز لنموذج لانجمير كان افضل من نموذج فروندليش. تم تحديد اقصى قيم الثوابت للانجمير سعة الامتزاز كانت تساوي Q_{max} (10.mg/g) وقيمة b (l/mg)، وكانت قيم ثوابت فروندليش تساوي $(K_F 4,85 \text{ l/g})$ ، $(n 8,5)$ تم تقدير الدوال الثرموديناميكية وأوضحت النتائج بان القيمة السالبة للانثالبي (H) يدل علي ان الامتزاز طارد للحرارة، وقيمة الأنتروبي السالبة (S) يدل علي انتظام عملية الامتزاز علي سطح المادة المازة، قيمة الطاقة الحرة السالبة (G) كما تم اثبات عملية الامتزاز هي عملية تلقائية لا تحتاج الي طاقة عالية ،وجد أن الأنثوسيانين افضل مادة مستدامة وصديقة البيئة لإزالة النحاس (II) من المحاليل المائية و إمكانية استخدامه كدالة للاس الهيدروجيني في أوساط مختلفة .

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الأنثوسيانين، دوال ثرموديناميا، لانجمير، فروندليش، النحاس

Thermodynamic and Adsorption Study of Copper(II) Removal Using Anthocyanin Pigment Extracted from Red Cabbage

Abstract

The aim of this study is thermodynamic and adsorption studies for anthocyanins extracted from red cabbage was used to remove copper as heavy metal from water. The adsorption results of copper ions on anthocyanins surface were collected by using two adsorption models Langmuir and Freundlich and it is shown that Langmuir was fit with the adsorption than the Freundlich model. the study of the removal of copper was by UV and UV rays 540 nm, the results show an increase in the percentage of removal of copper ions (II) with increasing the concentration of anthocyanins. The values of the constants for each adsorption models were obtained and they were as following ;adsorption capacity were equal to Q_{max} (10.mg/g) and the value of B (l/mg), and the Freundlich constants were equal to (KF4,85 l / g, n 8,5). The first thermodynamic functions were estimated and the results showed the negative value of enthalpy (H) indicates that adsorption is exothermic, and the value of negative entropy (S) indicates the organized of the adsorption process on the surface of the adsorbent.

Keywords: *adsorption, anthocyanins, thermodynamic functions, Langmuir, Freundlich, copper.*

1. المقدمة

ازداد بالآونة الأخيرة الشغف والاهتمام على استغلال قشور النباتات الطبيعية على سطوح الامتزاز قليلة الكلفة و لها سعة امتزاز عالية، وبشكل واسع تم الحصول على نواتج مفيده لإزالة الملوثات من الماء، على مدى سنوات عديدة منها ، الصنوبر ، قشور الموز ، قشور بذور القطن و حب الصويا، قشور الرز ، صدف البندق وقشور البندق، نشارة الخشب ، قشور البرتقال (Al- Khudhiry,2002) قشورالموز والمانجو وقشور الرمان كما ان قشور الرمان غنية بالمواد الكيميائية الطبيعية مثل البوليفينولات، عن الأنثوسيانيدينات والتانينات والفلافونويدات وكذلك اوراق الأشجار(Shaobing et al.,2007). ولقد أصبح تلوث أنظمة المياه مشكلة بيئية عالمية. من أجل القيام بذلك ، يجب حل هذه المشكلة.

تعتبر المخلفات الزراعية مادة بيولوجية مادة مازة واقتصادية تستخدم لتنقية البيئة من الملوثات حيث انها تستخدم لتنقية الملوثات العالقة في مياه الصرف الصحي ، وتشمل مجموعة قشور مثل قشور القمح والنخالة والأرز (Bulut et al., 2007) وقشر البرتقال (Langmuir, 1916) ، وأوراق عباد الشمس(Aeisyah et al., 2014) ، وقشر الزيتون (Liapis et al., 1978) ، ولحاء اللبنيشي (Liapis et al., 1978) ، (Aksu et al., 1991) ومواد أخرى مشروحة في الدراسات السابقة (Azouaou et al., 2013) (Bancroft et al., 2007).

هناك نفايات أخرى من المواد الزراعية التي لم تتم دراستها والتي يمكن أن تكون فعالة للغاية مثل المواد الماصة الحيوية لإزالة الملوثات ، مثل قشر الرمان ، وهو منتج ثانوي لصناعة عصير الرمان. يعتبر الرمان من أشهر الفواكه في العالم لما يتمتع به من مذاق جيد وقيمته الغذائية العالية وقيمته الطبية العالية. يقدر إنتاجها السنوي العالمي بحوالي 3 ملايين طن. الدول الأكثر إنتاجًا هي الهند وإيران والصين ب 900 و 800 و 250 مئلاً طناً على التوالي (Baskaran et al., 2011) تشكل قشور الرمان 30٪ من الوزن الإجمالي للفاكهة ، ولكن يتم التخلص منها أحيانًا كنفايات. كما أنه يحتوي على اثنين من أحماض الهيدروكسي بينزويك الهامة وحمض الغاليك وحمض الإيلاجيك. كما أنه يحتوي على حمض الهيدروكسي سيناميك ومشتقات الفلافونول. هناك أنواع عديدة من الإيلاغيتانين مثل بونيكالين ، بونيكالاجين ،

كوريلاجين ، جراناتين أ ، جراناتين ب. تشكل هذه المكونات 28% من قشور الرمان وتعمل كمضادة للالتهابات ومضادة للجراثيم ومضادة للأكسدة (Bhatti et al., 2008).

(Black well et al., 2000) يمكن أيضًا الحصول على هذه الفوائد من الصبغة (Clifford et al., 2000) وتطبيقات المواد اللاصقة (Dangles et al., 1993) ، ويمكن استخدام النفايات الصلبة كمصدر منخفض التكلفة ومتجدد للمواد المازة.

(Longhinotti et al., 1998) (Lansky et al., 2007) ومع ذلك ، حتى الآن ، هناك عدد قليل من الدراسات التي حققت في القدرة المحتملة لقشور الرمان غير المعالجة والمعدلة على معالجة مياه الصرف الصحي. تكمن فائدة هذا العمل في توضيح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لقشر الرمان التونسي الخام (الجبس) وتأثير معالجات الغسيل على هذه الخصائص ، خاصة على الأسطح المكشوفة للامتزاز. بالإضافة إلى ذلك ، يستعرض أكثر الأوراق المنشورة حول الامتزاز البيولوجي لقشر الرمان. الامتزاز من أهم المجالات في كيمياء السطوح

(Frimmel et al., 2000) لا يقتصر استخدام تطبيقات الامتزاز على الجوانب الصناعية ، بل يمتد إلى جوانب أخرى أهمها تلوث البيئة ، المجال الطبي ، وعلاج حالات التسمم المصاحبة لها وتحضير الأدوية. وإنها ظاهرة تتجمع فيها مادة على سطح مادة أخرى في شكل جزيئات أو ذرات أو أيونات. (Giles et al., 1960) ، (Aydin et al., 2008).

(Benaïssa et al., 2007) تسمى المادة المازة على السطح مادة الامتزاز ، ويسمى السطح الماز بسطح الامتزاز. يتضمن الامتزاز الجزئي أحيانًا تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز وهي عملية تعرف بالامتزاز متعدد الجزيئات متبوعًا بامتزاز متعدد الجزيئات (Kanaekos et al., 1989) على الرغم من أن الامتزاز من التقنيات القديمة ، إلا أن أهميته تجعله لا غنى عنه في تطبيقه واستخدامه في أي صناعة اليوم. يتم استخدامه في الصناعات البترولية والصبغة والمواد الغذائية مثل البترول ومنتجات الألبان وغيرها من الصناعات (Kanaekos et al., 1989) (Saad et al., 2015). ربما يكون التطبيق الأكثر شيوعًا لعمليات الامتزاز هو معالجة المياه وتنقيتها

(Harbome et al., 1988) خاصة الملوثات الناتجة عن العمليات الصناعية المختلفة والصرف الصحي ، وذلك لإزالة أي ملوثات شديدة السمية للبيئة والمجتمع ، وكذلك للتعامل مع

اللون والرائحة والرائحة الناتجة عن التلوث. نظرًا لطلب المتزايد على الامتزاز والمجموعة الواسعة من المتطلبات الكمية والنوعية للبيئة ، توسعت تطبيقات الامتزاز مؤخرًا في هذا المجال بمعدل سريع جدًا. أدت هذه التطبيقات إلى تطورات تقنية مهمة في إعداد وتوفير العديد من المواد الممتزة المختلفة ، والتي بدورها ساهمت في العديد من التطبيقات المهمة في عمليات الامتزاز لأغراض مختلفة. (Ho Y S et al., 1998) يعد الامتزاز من أفضل الطرق لتتقية المياه من التلوث (Xi et al., 2017) تعتبر طريقة صديقة للبيئة ذات كفاءة عالية وتكلفة منخفضة.

(Murem et.al., 1983) توجد أصباغ طبيعية في معظم أجزاء النباتات عالية الجودة ، مثل السيقان والجذور والأوراق والفواكه والأزهار ، وتشمل أصباغ الأنثوسيانين التي تعطي العديد من الفواكه والخضروات والحبوب والحبوب باللون الأحمر والأرجواني والأزرق ، لون برتقالي. للعديد من الثمار والخضراوات والحبوب والأزهار المستخلصة منها.

(Brown et.al., 1993) ونظرًا إلى خاصية هذه الصبغة على تغيير لونها بسبب اختلاف الأس الهيدروجيني (pH) لكل منها، فلونها الأحمر والبنفسجي والأزرق يظهر بوضوح في الأوساط الحامضية ($pH < 6$) والحامضية الضعيفة ($6 < pH < 7$) والقاعدية ($pH > 7$)، على التعاقب (Jackman et.al., 1996). من خصائص هذه الصبغة أنها عديمة الرائحة ، ولا طعم لها (Kallio et.al., 1986)، وغير سامة (Kong et.al., 2003) كما أنها ذات فاعلية مضادة للأكسدة ومضادة للتسرطن ومضادة للالتهابات. (Romero et.al., 2016) (Lebling et.al., 2006) (Ahmad et.al., 2014) ، له قابلية ذوبان أفضل في الماء مقارنة بالمحاليل غير القطبية ؛ لذلك ، يتميز بسهولة استخراجه وعزله عن نباتات مختلفة

(Ajmal et.al., 2014) وتستخدم الأنثوسيانين كدالة لاس الهيدروجيني pH indicators لان الوانها تتغير وفقا لاس الهيدروجيني ، لونها الوردي في الاوساط الحامضية ، واللون القرمزي في الوسط المتعادل لون اخضر مصفر في الوسط القاعدي وعديمة اللون في الوسط القلوي المرتفع حيث ان الصبغة تختزل تماما اما الأصباغ الكيميائية فهي مواد عضوية ملونة ، وأهمها أملاح ، لها خاصية أنه حتى مع وجود نفس المذيب مثل المواد العضوية ، فإن الأنسجة تحافظ عليها بقوة ولا يمكن إزالتها منها ، لأن جميع الأصباغ تحتوي على مجموعتين أساسيتين ،

وهي: تسمى المجموعة الذرية المتصلة باللون الناقل اللوني ، وهو عديم اللون ، وتسمى المجموعة ذات القدرة على دمج مركب الصبغة مع الأنسجة بمساعد اللون ، وتتمثل وظيفتها في تعزيز اللون وتعميقه وتغميقه (Verve et.al., 2019). ظهرت الدراسات أن أصبغة الأنثوسيانين تحتوي على هاتين المجموعتين ، مما يسمح لها بالحفاظ بنجاح على ثبات اللون المميز . (Sundaram et al., 2012) وتستخدم الانثوسيانين كدالة لاس الهيدروجيني pH indicators لان الوانها تتغير وفقا لاس الهيدروجيني, لونها الوردي في الاوساط الحامضية, واللون القرمزي في الوسط المتعادل لون اخضر مصفر في الوسط القاعدي وعديمة اللون في الوسط القلوي المرتفع حيث ان الصبغة تختزل تماما. تهدف هذه الدراسة منها إزالة المعادن الثقيلة مثل النحاس من المياه الموجودة في مناطق المملكة. باستخدام امتزاز محلول ملح النحاس علي سطح الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر.

2. الجزء العملي

1.2 المواد الكيميائية

- تم استخدام المواد الكيميائية ذات نقاوة عالية مثل كبريتات النحاس 98% (B.D.H)
- المواد المازة: بالنسبة لمادة السطح الماز يعد الملفوف الأحمر مصدراً للأصباغ الطبيعية التي يتم جمعها من الأسواق المحلية في المملكة العربية السعودية.
- ماء مقطرة .

- تم استخدام الأجهزة التالية:- الأجهزة المطيافية من النوع و أجهزة الرج

Genesys (spectrophotometer (UV-Vis10-800nm))

Magnetic shaking heater

2.2 استخلاص الانثوسيانين (تحضير السطح الماز)

تم شراء الملفوف الأحمر ، وهو مصدر للصبغة الطبيعية ، من السوق المحلي في المملكة العربية السعودية ، تم وزن 20 جرام من العينة المازة (ملفوف احمر تم غسله باستخدام الماء الصنبور أولاً ثم تم غسله باستخدام ماء مقطر، تم قطع الملفوف الأحمر إلى قطع صغيرة جداً باستخدام السكين العادي ، وتجفيف العينات ، بالهواء أولاً ثم تم تجفيفها بالفرن عند 50 درجة مئوية لعدة ساعات، ثم تم بعد ذلك طحن العينات باستخدام خلاط عالي السرعة للحصول على

مسحوق ناعم ، ثم تم غربلتها عبر غربال شبكي 1-2 مم ، ووضع المسحوق النقي في أنبوب اختبار لاستخدامه لاحقاً.

3.2 تحضير المحاليل: (تحضير تراكيز مختلفة من كبريتات النحاس)

تم تحضير المحاليل المستخدمة باستخدام وزن محدد من كبريتات النحاس 0.1gm في 500مل ماء مقطر وذلك لتحضير 100 ml ومن هذه المحلول المركز تم تحضير محاليل مخففة بإضافة ماء مقطر مابين (10 mg/L, 20mg/L, 30 mg/L) وذلك بأحجام مختلفة ومحدده وإضافته في الدورق الحجمي.

4.2 تحليل طيفي للنحاس

تم اخذ تركيز النحاس (II) باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية بطول موجة 654 نانومتر. تم عمل الامتصاص الطيفي للانثوسيانين المختلفة باستخدام جهاز الطيفي (spectrophotometer UV-Vis10-800nm Genesys) يظهر في شكل رقم (1)

5.2 تحضير الانثوسيانين كدالة للاس الهيدروجيني pH indicators

تم وزن 10 جم من من، الملفوف الأحمر، تم غسلها وقطعها جيداً بالماء العادي ، تم طحنها باستخدام الخلاطة ثم تم تحضير محاليل منها ، تم اخذ 10 مل من المحلول في عدد من انابيب الاختبارات وتم إضافة المواد المختلفة من المواد القاعدية والحامضية والحصول علي ألوان مختلفة من الانثوسيانين في هذه الأوساط المختلفة. لتحضير محاليل عند أوساط مختلفة لاستخدامه كدالة الاس الهيدروجيني في وسط قاعدي وحامضي ومتعادل باستخدام عدد من المواد كما يوضح الشكل 2 وأيضاً الجدول رقم 1.

6.2 تأثير التركيز الأولي للمادة الممتزة (II) Cu عملية الامتزاز (تحديد ايزوثرم الامتزاز)

تم إجراء التجربة بتركيزات أيونية نحاسية أولية متغيرة وتركيز ثابت للمادة المازة وهي الانثوسيانين وذلك بغرض الحصول علي تعيين ايزوثرمات الامتزاز حيث تم تحضير ثلاثة تراكيز مختلفة من الانثوسيانين مع محلول كبريتات النحاس وذلك بخلط 1جم من مسحوق الانثوسيانين في كاس حجمي سعة 100 مل في تماس مع المحاليل مختلفة التراكيز من كبريتات النحاس والطريقة كالتالي :

1. تحضير تركيزات متغيرة من أيونات النحاس الأولية (10mg/L, 20mg/L, 30 mg/L) عند درجة حرارة ثابتة (90 درجة مئوية) ، ودرجة الحموضة (3). إضافة 100 مل من تركيزات أيونات النحاس في 3 قوارير مخروطية مختلفة، إضافة (1 جم) من الانثوسيانين المادة الما إلى 100 مل من تركيزات أيونات النحاس في 3 قوارير مخروطية مختلفة ، ورجها في هزاز عند 400 دورة في الدقيقة و 90 درجة مئوية 4. تم جمع العينات على فترات منتظمة لمدة 60 دقيقة ثم تم ترشيح باستخدام ورقة الترشيح تم قياس نسبة الامتصاصية عند نانومتر محدد باستخدام مقياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسج U.V-Visible spectrophotometer لتعيين التركيز عند الاتزان من منحنى المعايرة وتم حساب كمية المادة الممتزة (Q_e) باستخدام العلاقة التالية (Levine et al., 1988) ، المعادلة رقم 1:

$$q_e = (C_0 - C) X \frac{V}{M} \quad (1)$$

حيث ان

Q_e = كمية المادة الممتزة (mg/g)

C_0 = التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة (mg/L)

C_e = التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة (mg/L)

m = وزن المادة الممتزة (g)

V_{sol} = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة

لتعيين النسبة المئوية للإزالة باستخدام المعادلة التالية (Titi , 2015) :

$$Removal\% = \frac{(C_e - C_0)}{C_e} \times 100 \quad (2)$$

2. دراسة تأثير درجة الحرارة وحساب الدوال الترموديناميكية (Melgarejo et al., 2012)

تم دراسة تأثير درجة الحرارة علي امتزاز ذرات النحاس علي الانثوسيانين عند درجة حرارة 90 درجة مئوية اثنا عملية الامتزاز باستخدام الهزاز المغناطيسي كما تم تعيين ΔH المصاحبة للامتزاز وباستخدام المعادلة التالية أي معادلة رقم 3 : (Gaikwad, et.al., 2004)

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constant} \quad (3)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

تم الحصول علي قيم الانتروبي من خلال المعادلة الاتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Ke وهو ثابت اتزان الامتزاز لدرجة الحرارة وهو يحسب حسب المعادلة التالية:

$$k_e = \frac{Q_e}{C_e} \quad (6)$$

ΔH = مقدار التغير في الانتالبي (KJ/mol)
 ΔG = مقدار التغير في الطاقة الحرة (KJ/mol)
 ΔS = مقدار التغير في انتروبي التفاعل (J/mol.K)
 R = الثابت العام للغازات (8.314J/mol.K)
 T = درجة الحرارة المطلقة (K)

7.2 دراسات ايزوثرم الامتزاز

تمت دارسات ايزوثرم الامتزاز باستخدام نموذجين للامتزاز هما نموذج لانجمير ونموذج فرنديش للامتزاز باستخدام 1جم من الانثوسيانين في 100مل من محلول كبريتات النحاس ذات التراكيز المختلفة () من تم هزها لمدة 60 دقيقة تحت 400 دورة بالدقيقة. عند $pH = 3$ ثم تم تحدد امتصاصية المحلول طيفيا عند الطول الموجي 540 nm و تم حساب تركيز الاتزان وتحديد ايزوثرم الامتزاز ايونات النحاس على السطح من خلال رسم العلاقة بيانيا بين مدى الامتزاز ($\log q_e$) و لوغاريتم تركيز الاتزان. (Rossi et al., 2003) ايزوثرم الامتزاز يستخدم لتوضيح العلاقة بين تركيز المادة الممتزة وسعة الامتزاز للسطح.

العلاقة التالية توضح نماذج ايزوثرم لانجمير (Knaebel et al., 2003)

- يستخدم لانجمير بشكل شائع لامتزاز المواد المذابة من المحاليل السائلة بل من المحتمل أن يكون الايزوثرم لانجمير هو الأكثر شهرة من بين جميع الايزوثرمات التي تصف الامتزاز للطبقة الواحدة متجانسة السطح تعرف باستخدام Giler , وتسمي S4 اما تلك السطوح غير متجانسة السطح تسمي L4 وعادة ما يتم التعبير عنها بالمعادلة التالية :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (7)$$

حيث أن:

q_e (mg/g) = كمية المادة الممتزة على المادة المازة (سعة الامتزاز)

C_e (mg / L) = تركيز بعد الاتزان (تركيز الاتزان)

b = مقدار ثابت تجريبي لاتزان الامتزاز ويشير الى علاقة المادة الممتزة بالمادة المازة ويعبر

عن مواقع الارتباط (Yadav et al., 2011) وهي مرتبط بالطاقة الحرة للامتزاز

q_{max} (mg / g) = ثابت سعة الامتزاز القصوى المحددة عمليا عندما يغطي السطح

بالمادة الممتزة ليكون احادي الطبقة أي اقصى كمية ممكنة من ايونات النحاس التي تستطيع

الامتزاز على وحدة الوزن الجاف لسطح، صبغة الانثوسيانين

- معادلة فرنديش هو نموذج الامتزاز الثاني المستخدم في هذه الدراسة الامتزاز تدل المعادلة

إلى إن عملية الامتزاز في المحلول وأيضا حالة السطوح غير المتجانسة ويكون الامتزاز

على اكثر من طبقة. ، سطح يحتوي على مواقع مختلفة من طاقات مختلفة غير متوفرة

بشكل متساوٍ ، وبالتالي فإن نوع الامتزاز في هذه الحالة هو امتزاز غير متجانس ، ويتبأ

بتكوين طبقات متعددة (Bohli et al., 2015)

يمكن كتابة النموذج الخطي لفرنديش على النحو التالي

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (8)$$

حيث، K_f ثابت n يشير إلى قدرة وكثافة الامتزاز و n تشير الي مقدار و كثافة،

وشدة الامتزاز على التوالي هي ثابت الايزوثرم Freundlich (لفرنديش).

3. النتائج والمناقشة

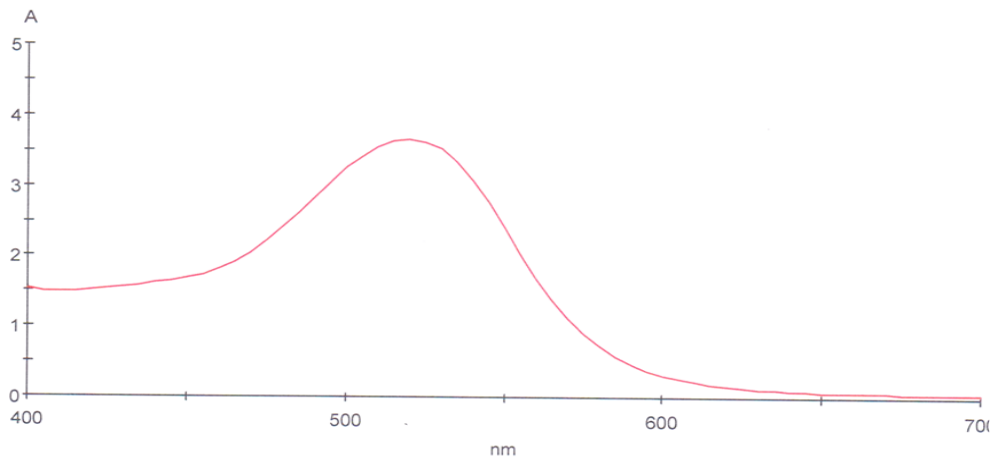
1.3 التحليل الطيفي يتم عرض أطياف امتصاص الأنثوسيانين في الشكل رقم (1)

يمتص الأنثوسيانين الضوء من الأطوال الموجية المختارة وبالتالي تظهر ألواناً. يرجع ذلك إلى حد كبير إلى الشحنة الموجبة على الحلقة الداخلية للجزيء. الأنثوسيانين هذه الشحنة تعتمد على الرقم الهيدروجيني. في درجة الحموضة من (0.1 pH) ، تحمل الحلقة الداخلية الشحنة الموجبة والجزيء.

توضح أطياف (UV-Vis) اعتماد الأنثوسيانين على الرقم الهيدروجيني. عند درجة حموضة (0.1 pH) ، بسبب شحنة موجبة على الحلقة الداخلية ، تمتص الأنثوسيانين الضوء بقوة بين (460nm و 550) نانومتر ولها أقصى امتزاز عند منطقة (520nm) نانومتر

يدل درجة الحموضة العالية بأنه يتم تلوين الأنثوسيانين ، وينقل اللون البنفسجي ، ذو طوال الموجي القصير الضوء الأزرق والأحمر للعين.

يوضح الرقم الهيدروجيني 5 ، وبسبب فقدان الشحنة الموجبة في الحلقة ، لا يتم امتصاص الأنثوسيانين الضوء في النطاق المرئي للطيف. عند هذه القيمة الأعلى للأس الهيدروجيني ، ينتقل جميع الأطوال الموجية للضوء المرئي ويتساوي بالنسبة للعين ، وبالتالي فهي عديمة اللون. تكون الحلقة الداخلية رطبة ويتم تحديد أو إبعاد الشحنة الموجبة وتفقد الأنثوسيانين وتصبح عديمة اللون عند قيم الأس الهيدروجيني 5 وأعلى .



شكل 1 : التحليل الطيفي UV-Vis للأنثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر

2.3 الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الاحمر (صبغة الانثوسيانين) كدالة للاس الهيدروجيني

يمكن استخدام الانثوسيانين في عدد من الاوساط الحامضي الي الوسط القاعدي ونتائج الامتصاص للانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر لجميع الأوساط كانت كالتالي في المنطقة الحمراء والصفراء والخضراء أي في منطقة الطيف المرئي . ويمكن استخدامهم كدليل حمضي- قاعدي وهو ما يؤكد احتوائه علي المتعددات الفينولية وهي الانثوسيانين , الذي هو غالباً. ((Cyanidin-3-Glycoside)

ويتغير لون هذه المحلول حيث يتغير لون pH للمتعددات الفينولية بتغير المحلول من الارجواني أو الاحمر أو الوردي في الوسط الحامضي إلى الازرق أو الاخضر في الوسط القاعدي كما يوضح الجدول رقم 1 والشكل رقم [2].

جدول 1: نتائج إضافة المواد التالية على الأصباغ المستخرجة من الملفوف الأحمر							
مصدر الانثوسيانين	بيكربونات الصوديوم	مسحوق غسيل	منظفات كلوركس	ليمون	ماء مقطر	الماء العادي	حليب
الملفوف الأحمر	احمر غامق	اخضر غامق	اختزل اللون	احمر غامق	وردي فاتح	لون ازرق	احمر وردي



شكل 2: الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر في عدد من الأوساط

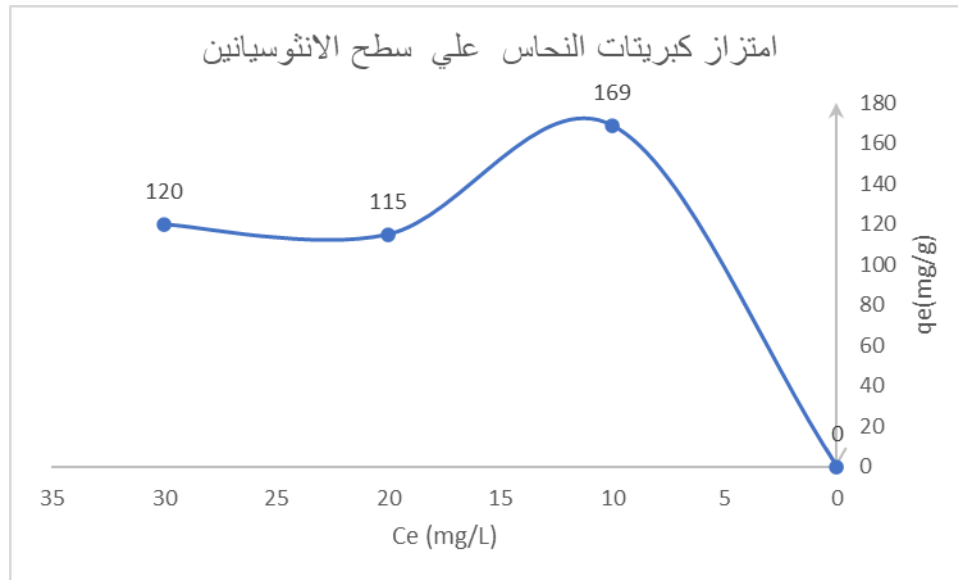
3.3 تأثير تركيز الامتزاز

كما هو موضح في الشكل 3 و 4، كمية الممتز من أيونات النحاس (II) Cu لكل وحدة كتلة لسطح الماز أي الانثوسيان (q_e) يزيد مع التركيز الأولي لمحلول الممتز أي تركيز أيونات كبريتات النحاس (II) Cu حيث بلغ في المنحني ووصل الامتزاز أي قيمة سعة الامتزاز (q_e) إلى الحد الأقصى ليكون أعلى قيمة تبلغ (169 mg/g) عند التركيز لأيونات النحاس (10mg/g) ثم يتبعه انخفاض عند (115mg/g) وعند تركيز (20mg/L) من أيونات النحاس (II) Cu يمكن تفسير ذلك على النحو التالي حيث حدثت الزيادة في قيمة q_e من التركيز الأولي البالغ 5 مجم / لتر إلى 10 مجم / لتر لسببين:

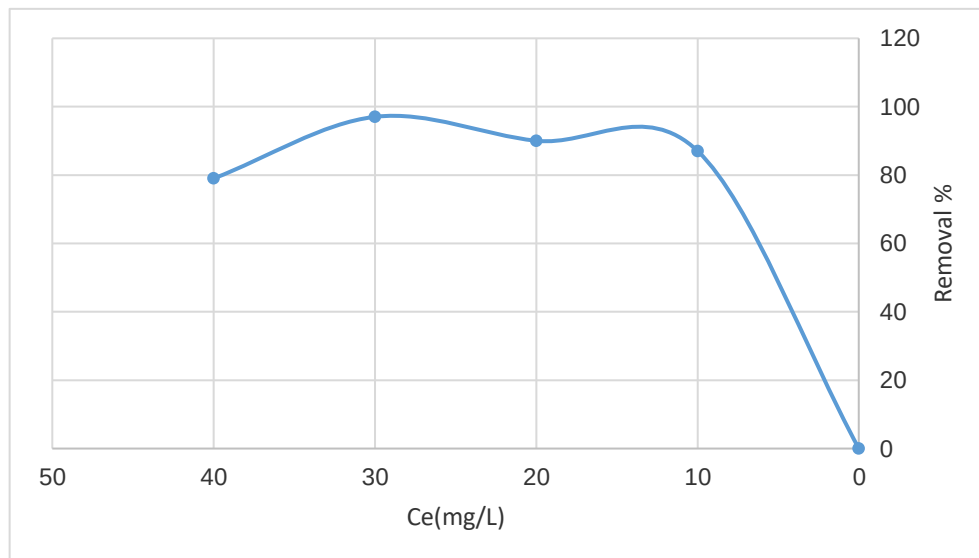
1. المحلول المنخفض التركيز ، يعتبر النسبة بين عدد أيونات المعادن إلى عدد مواقع

الامتزاز المتاحة صغيرة وبالتالي الامتزاز الجزئي يصبح تاما ومستقل عند التركيز الأولي. ومع ذلك ، عند التركيز العالي تصبح مواقع الامتزاز المتاحة أقل وبالتالي فإن امتزاز أيونات النحاس يعتمد على التركيز الأولي. وعلى ذلك ، فإن زيادة التركيز الأولي لمحلول معدن النحاس يؤدي إلى زيادة أخرى في قيمة q_e .

2. يمكن أن يعمل تدرج التركيز العالي كقوة دافعة للتغلب على مقاومة كمية من أيونات النحاس بين الطور المائي والصلب مما أدى الوسط إلى زيادة احتمال الاصطدام بين أيونات النحاس (II) والمواقع النشطة . ومع ذلك ، زيادة تركيز أيونات النحاس من 10 مجم / لتر إلى 30 مجم / لتر يؤدي إلى انخفاض في قيمة q_e كما لوحظ أو عند تركيز مرتفع (30 مجم / لتر) ، تصبح مواقع الامتزاز النشطة مشبعة بعد ذلك ينخفض q_e. تتوافق هذه الملاحظات مع الدراسات السابقة.



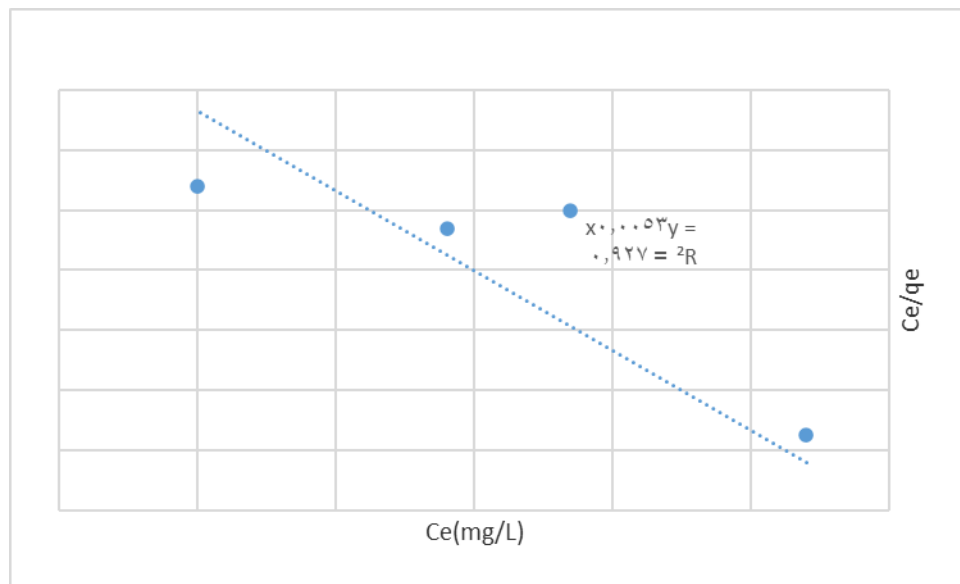
شكل 3: امتزاز ايونات النحاس علي سطح الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر



شكل 4 : النسبة المئوية لإزالة ايونات النحاس من علي سطح الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر

3. 4 ايزوثرم لانجمير

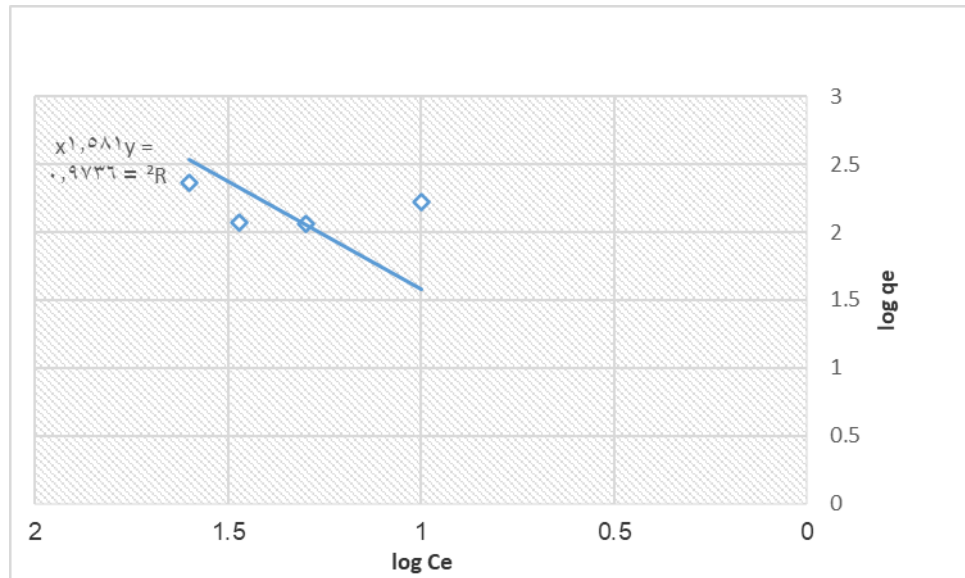
النموذج الأكثر استخداما لإثبات عمليات الامتزاز هو نموذج لانجمير. يتم رسم C_e / q_e مقابل C_e ويتم الحصول على خط مستقيم وأيضا من خلال تسجيل حجم معامل الارتباط والثابت R^2 و b و q_{max} وقيمة معامل الارتباط R^2 في الجدول 2 كما هو مبين في الشكل 3 ، الخط المستقيم الذي تم الحصول عليه من الرسم البياني الخطي لـ C_e / q_e مقابل C_e يؤكد بان الامتزاز ايونات النحاس فوق سطح الانثوسيانين يتناسب ويتبع نموذج لانجمير. . لان اسطح الانثوسيانين يحتوي علي اسطح مسامية متجانسة والامتزاز هو أحادي الطبقة وبالاعتماد على تصنيف جيلاز Gilles (Gilles et.al., 1960) يتبع الصنف S4 وهذا يعطي صفة التنوع للقوة الرابطة بين جزيئات النحاس وصبغة الانثوسيانين ومواقع السطح الفعالة وأيضا يشير إلى إن امتزاز فوق سطح الصبغة يبدأ بسطح غير متجانس ثم تليه طبقة أخرى متجانسة مما يثبت بان الامتزاز يخضع لنموذج لانجمير وليس لنموذج فرنديش.



شكل 5: لانجمير ايزوثرم امتزاز ايونات النحاس علي سطح الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر

5.3 ايزوثرم فرنديش

يعتبر الشكل اللوغاريتمي لفرنديش مناسباً لعمليات الامتزاز، والذي يمكن تحديده بواسطة قيمة الثابت n ، والتي ترتبط بتركيز الامتزاز للمادة الممتزة، بالنسبة إلى عدم تجانس المادة، في الشكل الصلب. لذلك، مقياس الامتزاز المناسب هو الثابت n . إذا كانت قيمة n بين 1 و 10 $(1/n)$ أقل من 1، فهذا يشير إلى أن الامتزاز حقيقي على السطح غير المتجانس للمادة المازة (Ryabukhova et al., 2000)، ويشير أيضاً إلى أن الامتزاز ناتج عن امتزاز متعدد الطبقات. (Weber et al., 1974)



شكل 6: فرنديش ايزوثرم امتزاز أيونات النحاس علي سطح الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الأحمر

جدول 2: ثوابت لانجمير، الايزوثرم فرنديش لامتزاز أيونات النحاس على الأنثوسيانين			
Isotherms	Parameters		
	Q_{max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2
Langmuir	1000	$3,88 \times 10^{-3}$	0,927
Freundlich	Parameters		
	K_F (l/g)	n	R^2
	4,85	8,5	0,973

6.3 تأثير درجة الحرارة علي الامتزاز وتعيين الدوال الترموديناميكية للامتزاز

تمت دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على نظام الامتزاز لتحديد الدوال الترموديناميكية والاستدلال على طبيعة الامتزاز . وجد ان سعة الامتزاز تعطي قيمة ودلالة عند درجة محددة للامتزاز وتم حساب الدوال الترموديناميكية مثل ΔG , ΔH , ΔS تم حسابات الدوال الترموديناميكية من خلال حساب ثابت الاتزان من خلال K_e وهو ثابت اتزان الامتزاز لدرجة الحرارة وهو يحسب حسب المعادلة التالية (Vukosavljević et al., 2003)

$$k_e = \frac{Q_e}{C_e} = \frac{169 \text{ mg/g}}{10 \text{ mg/L}} \quad (8)$$

حيث أن:

C_e (mg/L) = تركيز اتزان المادة الممتزة ، Q_e هي كمية المادة الممتزة (gm/mg)

من خلال حساب امتزاز ايونات النحاس علي سطح الانثوسيانين وتم تسجيل النتائج في الجدول 3 عند درجة حرارة 90 درجة مئوية و كان قيمة ΔH° (J/mol) سالبة (Al-Degs et al., 2007) يعني أن عملية الامتزاز كانت طاردة للحرارة. ويدل على أن الجزيئات الممتزة المنتشرة على السطح تقل سرعة إنتشارها مما يؤدي إلى انخفاض الفعل المتبادل بين امتزاز أيونات Cu (II) على المراكز النشطة للأنثوسيانين المستخرجة من الملفوف الأحمر بسبب تكوين مركب وسيط علي المركز النشط بين الماز والممتز (Ho et.al., 2000) بالإضافة الي ذلك أظهرت القيمة السالبة للأنثوسيانين ΔS المستخلص من نبات الملفوف الأحمر لأيونات النحاس لعشوائية في المادة الممتزة أثناء عملية الامتزاز في مثل هذه الحالات تكون $(\Delta S < 0)$. (Kong et al., 2014) وأيضا القيمة السالبة والكبيرة للأنثوسيانين تدل على أن الامتزاز أكثر انتظاما وايونات النحاس الممتزة تنتظم على السطح نتيجة ارتباطها بالسطح) حيث تفضل الصبغة الامتزاز على السطح من البقاء في المحلول وهذا لحدوث عملية الامتزاز والامتصاص (sorption) (Zhou et al., 2011)

تشير القيمة السالبة (ΔG) إلى احتمال طبيعة العملية التلقائية للامتزاز مع ميزة عالية أي أنها لا تحتاج الي طاقة عالية للامتزاز أي مسامية سطح الانثوسيانين عالية.

جدول 3: لمعاملات الديناميكية الحرارية لامتصاص أيون النحاس (II) على الأنثوسيانين المستخرج من نبات الملفوف الأحمر			
T °C	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol ·K)
90	-211	-1053	-130

4. التعليق

أوضحت نتائج العمل الحالي التالي:

- أوضحت النتائج بان سطح المادة الممتازة الانثوسيانين كانت تتميز بمساحة سطح عالية و تسمح بكفاءة عالية في امتزاز ايونات النحاس وازالته من المحاليل المائية.
- أوضحت الدراسة بان عملية الامتزاز كانت طاردة للحرارة من نتيجة الانتالبي الدالة للثرموديناميكية H
- أيضا القيمة السالبة لطاقة جيبس الحرة G يدل علي ان الامتزاز تلقائي ولايحتاج الي طاقة عالية للامتزاز والقيمة السالبة للأنتروبي S يدل علي انتظام سطح المادة المازة الانثوسيانين وتفضيل تواجد ايونات النحاس علي السطح عن تواجدها في المحلول .
- ايزوثيرم لانجمير الامتزاز أكثر ملائمة من ايزوثيرم الامتزاز لفروندليش لامتزاز ايونات النحاس (II) على المراكز النشطة من سطح الانثوسيانين المستخرج من الملفوف الاحمر .
- أوضحت الدراسة بان امتاز لانجمير كان من النوع S4 السطح متجانس حسب تصنيف جيلز (GELS).

- الأنثوسيانين ممكن ان يستخدم كدالة لللاس الهيدروجيني نظرا لتنوع الوانه في الأوساط المختلفة
- الأنثوسيانين مادة مناسبة لإزالة العناصر الانتقالية والتي تعتبر ملوثات الماء
- الأنثوسيانين المستخرج من نبات الملفوف الأحمر الذي يتميز بأنه سهل الاستخدام ومتوفر بسهولة وتقنية غير مكلفة لتنظيف الشوائب والمعادن الثقيلة من الماء.

References

1. A. Aeisyah, M. H. S. Ismail, K. Lias, and S. Izhar, (2014). "Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: a review," Research Journal of Chemistry and Environment, vol. 18, pp. 91–102.
2. A. I. Liapis and D.W. Rippin, (1978). Chem. Eng. Sci., 33, 593(1978).
3. Aksu Z & Kutsal T A, J (1991) Chem Technol Biotechnol, 52 108.
4. Azouaou N, Belmedani M, Mokaddem H & Sadaoui Z, Chem Eng Trans, 32 (2013) 55.
5. Bancroft JD, Gamble M. Theory and practice of histological techniques. New York: Churchill Livingstone; 4th Ed., 2007. pp. 744
6. Baskaran, P. k. ; Venkaraman, B. R. and Saivoli, (2011). Adsorption of malachite Green Dye and by acid activated carbon, Kinetic thermodynamic and Equilibrium studies, E. Journal of chemistry 8(1), PP : (9–18) .
7. Bhatti I, Qureshi K, Kazi R A & Ansari A K, Int J Chem Biomol Eng, 1 (2008) 150.
8. Black well 23–F.W. Fifield and D. Kealey ; "principles and practice of Analytical Chemistry" Science Ltd., New York, p. 85., (2000).
9. C. B. NASR, N. AYED AND M. METCHE 1996. COMPARATIVE COST OF COLOUR REMOVAL FROM TEXTILE EFFLUENTS USING NATURAL ADSORBENTS. Z LEBENSM
10. Clifford MN. Anthocyanins – Nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2000;80(7):1063–1072
11. Dangles O, Saito N, Brouillard R. Kinetic and thermodynamic control of flavylum hydration in the pelargonidin–cinnamic acid complexation. Origin of

- the extraordinary flower color diversity of *Pharbitis nil*. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(8):3125–3132.
- 12.E. Longhinotti, F. Pozza, L. Furlan, and M. Nazare ,1998. Colour removal from aqueous solution by adsorption. *Indian J. chemical technol. J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (5) : 435–440.
 - 13.E. P. Lansky and R. A. Newman, “*Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer,” *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 109, no. 2, pp. 177–206, 2007.
 - 14.F. Daniels, J. W.. Williams, P. Bender and R. A. Alberty, “*Experimental Physical Chemistry*”, McGraw – Hill, New York (1962).
 - 15.F. H. Frimmel, (2000), “Water chemistry at the EBI”, *Annual Report of the Water Chemistry Division, Engler–Bunte–Institute*, pp. 1–15.
 - 16.Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., 1960, Studies in adsorption. Part XI. 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, *Journal of the Chemical Society*, 3973–3993, DOI:10.1039/JR9600003973
 - 17.H. Aydin, Y. Bulut, and C. Yerlikaya, “Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents,” *Journal of Environmental Management*, vol. 87, no. 1, pp. 37–45, 2008.
 - 18.H. Benaïssa and M. A. Elouchdi, “Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 46, no. 7, pp. 614–622, 2007.
 - 19.h. Kanaekos: sation , Y.Maejlma and M.nakamura and L.litters ,22(6), 1631–1641, (1989).

- 20.h. Kanaekos: sation , Y.Maejlma and M.nakamura and L.litters ,22(6), 1631–1641, (1989)
- 21.H. Saad, A. Pizzi, B. Charrier, N. Ayed, K. Rode, and F. Charrier, “Valorization of Tunisian pomegranate peel tannins in green adhesives formulation,” Journal of Renewable Materials, vol. 3, no. 1, pp. 34–43, 2015.
- 22.Harbome JB, Grayer RJ. The anthocyanins. In: Harborne JB, editor. The flavonoids. London: Chapman and Hall; 1988. pp. 1–20
- 23.Ho Y S & McKay G, Chem Eng J, 70 (1998) 115.
- 24.I. Langmuir, 1916. “The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids,” The J. American Chem. Society, 38 (2) : 2221–2295
- 25.J. Xi, L. He, and L.–G. Yan, “Continuous extraction of phenolic compounds from pomegranate peel using high voltage electrical discharge,” Food Chemistry, vol. 230, pp. 354–361, 2017.
- 26.J.N.Murem and Bucher E.A.,22,Properties of liquid sand Solutions , John wiley and Sons ,New York, 225,(1983).
- 27.J.R. Brown and G. Deschenes, (1993), “Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, Cyanide and thiourea solution”, J. Fuel Processing Technology, 86, 67. 79–87.
- 28.Jackman RL, Smith JL. Anthocyanins and betalains. In: Hendry GAF, Houghton JD, editors. Natural food colorants. 2nd ed. London: Blackie; 1996. pp. 244–309
- 29.Kallio H, Pallasaho S, Kärppä J, Linko RR. Comparison of the half–lives of the anthocyanins in the juice of crowberry, Empetrum nigrum. Journal of Food Science. 1986;51(2):408–410.

30. Kong JM, Chia LS, Goh NK, Chia TF, Brouillard R. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*. 2003;64(5):923–933
31. L. A. Romero–Cano, L. V. Gonzalez–Gutierrez, and L. A. Baldenegro–Perez, “Biosorbents prepared from orange peels using instant controlled pressure drop for Cu(II) and phenol removal,” *Industrial Crops and Products*, vol. 84, p. 344, 2016.
- 32.35. Lebling RW, Pepperdine D. Natural remedies of Arabia. *Saudi Aramco World*. 2006;57(5):12–21
33. M. A. Ahmad, N. A. Ahmad Puad, and O. S. Bello, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave–induced KOH activation,” *Water Resources and Industry*, vol. 6, pp. 18–35, 2014.
34. M. Ajmal, S. Adeel, M. Azeem, M. Zuber, N. Akhtar, and N. Iqbal, “Modulation of pomegranate peel colourant characteristics for textile dyeing using high energy radiations,” *Industrial Crops and Products*, vol. 58, pp. 188–193, 2014.
35. M. Verve and A. M. Goula, “Pomegranate peel and orange juice by–product as new biosorbents of phenolic compounds from olive mill wastewaters,” *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, vol. 138, pp. 86–96, 2019.
36. M.M. Sundaram and S. Sivakumar 2012. Use of indian almond shell waste and groundnut shell waste for the removal of azure a dye from aqueous solution. *J. Chem. and Pharm. Res.*, 4 .2047–2054:
37. N. I. Levine, “ Physical Chemistry”, 3rd edition, McGraw– Hill, Singapore(1988).

38. O. A. Titi, "An overview of low cost adsorbents for copper," Journal of Biotechnology & Biomaterials, vol. 5, no. 1, 2015.
39. P. Melgarejo and D. Valero, "The pomegranate tree in the world: its problems and uses," in Proceedings of the II International Symposium on the Pomegranate M'editerran'eennes, pp. 11–25, Madrid, Spain, 2012.
40. R.W. Gaikwad, "elect. J. of enviro. , Agr. and Food Chemistry , 3(4) , 702 , (2004)
41. Rossi A, Serraino I, Dugo P, Di Paola R, Mondello L, Genovese T, et al. Protective effects of anthocyanins from blackberry in a rat model of acute lung inflammation. Free Radical Research. 2003;37(8):891–900
42. Shaobing, W; and Huiting, I.; (2007), Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon , Elsevier Dyes and pigments , 72, PP. 308–314
43. S. Knaebel Kent, (2003), "Adsorbent selection", Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, pp. 1–23.
44. S. Yadav, D.K. Tyagi, and O.P. Yadav ,2011. Equilibrium and kinetic study on adsorption of aniline blue from solution on rice carbon. Int J Chem Res, 2(3) : 5964, .
45. T. Bohli, A. Ouederni, N. Fiol, and I. Villaescusa, "Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases," Comptes Rendus Chimie, vol. 18, no. 1, pp. 88–99, 2015.
46. T.O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A.B. Okishevana and S.N. Konovalova, (2000), "Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons", Russian J. of Physical Chemistry, 74,2,281–283.

47. T.W. Weber, R.K. Chakkravorti, Pore and solid diffusion models for fixedbed adsorbers, *AIChE J.* 20 (1974) 228.
48. Vukosavljević P, Bukvić B, Janković M, Mašović S. Change of anthocyanins content during raspberry extraction. *Journal of Agricultural Sciences.* 2003;48(1):85–102.
49. Y.S. Al-Degs , M. I. El-Barghouthi , A. H. El-Sheikh ,and G. M. Walker 2007. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon *Dyes and Pigments* , 3 :1–8,
50. Y. Bulut, N. Gozubenli, and H. Aydin, 2007. Biosorption of reactive dye using acid treated rice husk:factorial design analysis, *J. Hazar. Mater.* , 144 (2) : 300–306
51. Y.S. Ho, G. Mackay, D.A.J Wase and C.F.Foster, 2000. Film–Surface diffusion during the adsorption of acid dyes and to activated carbon. *Adsorp Sci Technol.* 18 : 639
52. Z. Kong, X. Li, J. Tian, J. Yang, and S. Sun, “Comparative study on the adsorption capacity of raw and modified litchi pericarp for removing Cu(II) from solutions,” *Journal of Environmental Management*, vol. 134, pp. 109–116, 2014.
53. Zhou H, Wu L, Gao Y, Ma T. Dye–sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2011;219(2–3):188–194
54. .Z.M.Abed Al-Khudhiri ; M.Sc.Thesis ,University of Baghdad (2000).